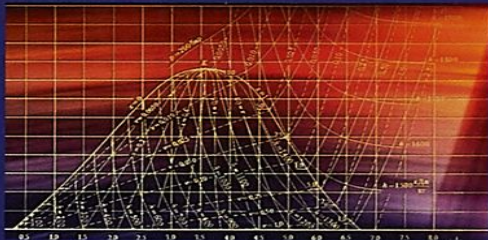


БАКАЛАВРИАТ
И МАГИСТРАТУРА

Н. М. Цирельман

ТЕХНИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА



www.e.lanbook.com

**ЭБС
ЛАНЬ**

Н. М. ЦИРЕЛЬМАН

ТЕХНИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Учебное пособие

Издание второе, дополненное



САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
МОСКВА • КРАСНОДАР
2018

ББК 31.31я73

Ц 68

Цирельман Н. М.

Ц 68 Техническая термодинамика: Учебное пособие. — 2-е изд., доп. — СПб.: Издательство «Лань», 2018. — 352 с.: ил. — (Учебники для вузов. Специальная литература).

ISBN 978-5-8114-3063-5

Изложены понятия и законы (основания) термодинамики. Показаны закономерности преобразования теплоты в механическую работу в обратимых циклах газовых и паровых тепловых двигателей, а также в установках умеренного и глубокого холода. Кратко даны необходимые сведения о химических взаимодействиях и фазовых переходах в свете работ Д. Гиббса.

Учебное пособие предназначено для студентов, обучающихся по программам бакалавриата и магистратуры направлений «Ракетные комплексы и космонавтика», «Баллистика и гидроаэродинамика», «Авиастроение», «Двигатели летательных аппаратов» и программам специалитета «Проектирование, производство и эксплуатация ракет и ракетно-космических комплексов», «Проектирование авиационных и ракетных двигателей», «Испытание летательных аппаратов», «Самолето- и вертолетостроение». Может быть полезно при подготовке бакалавров и магистров других направлений.

ББК 31.31я73

Рецензенты:

Ю. Ф. ГОРТЫШОВ — доктор технических наук, профессор кафедры теплотехники и энергетического машиностроения Казанского национального исследовательского технического университета им. А. Н. Туполева;
С. Ф. УРМАНЧЕЕВ — доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории механики многофазных сред Института механики им. Р. Р. Мавлютова Уфимского научного центра РАН.

Обложка

Е. А. ВЛАСОВА

© Издательство «Лань», 2018
© Н. М. Цирельман, 2018
© Издательство «Лань»,
художественное оформление, 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	7
1. ПЕРВЫЙ ЗАКОН (ПЕРВОЕ НАЧАЛО) ТЕРМОДИНАМИКИ.....	11
1.1. Основные понятия термодинамики.....	11
1.2. Особенности технической термодинамики как науки.....	16
1.3. Первое начало (первый закон) термодинамики.....	17
1.4. Термодинамические параметры. Энтропия и термодинамическая вероятность	20
1.5. Уравнение состояния системы.....	23
1.6. Критерий стабильности (критерий устойчивости) термодинамической системы.....	25
1.7. Количественная мера энергетического воздействия на систему.....	28
1.8. Газовые смеси.....	32
1.8.1. Смеси идеальных газов.....	32
2. ВТОРОЙ ЗАКОН (ВТОРОЕ НАЧАЛО) ТЕРМОДИНАМИКИ.....	36
2.1. Равновесное взаимодействие системы с окружающей средой.....	36
2.2. Неравновесное взаимодействие системы с окружающей средой. Второй закон термодинамики в формулировке Р. Клаузиуса.....	40
2.3. Соотношение между первым и вторым законами термодинамики....	44
2.4. Второй закон термодинамики в формулировке М. Планка.....	45
3. ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ТЕРМОДИНАМИКИ (ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ)	48
3.1. Характеристические функции термодинамики и дифференциальные соотношения.....	48
3.2. Применение дифференциальных соотношений термодинамики к изучению характеристических функций.....	52
3.3. Термодинамические потенциалы.....	56
3.4. Химический потенциал (потенциал химического взаимодействия и фазового перехода).....	59
4. ТЕПЛОЕМКОСТИ В ТЕРМОДИНАМИКЕ	61
4.1. Определение теплоемкостей и их взаимосвязь.....	61
4.2. Зависимость теплоемкостей c_v и c_p от термодинамических параметров p и v	63
4.3. Зависимость теплоемкостей c_v и c_p от температуры	66
4.4. Расчет изменения внутренней энергии и энтальпии вещества. Соотношение Р. Майера	68
4.5. О границах использования теплоемкости в уравнении первого закона термодинамики	71
5. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ.....	74
5.1. Квазистатические (обратимые) политропный и основные процессы...	74
5.1.1. Определение показателя политропы.....	74

5.1.2. Связь между параметрами системы на линии политропного и основных процессов.....	76
5.2. Расчет работы в политропном и в основных процессах.....	78
5.3. Применение первого закона термодинамики к основным термодинамическим процессам	80
5.4. Расчет количества теплоты в политропном и в основных процессах.....	81
5.5. Расчет изменения энтропии в политропном и в основных процессах.....	83
5.6. Графическое изображение политропного и основных процессов.....	84
5.7. Термодинамические процессы с влажным воздухом.....	90
5.7.1. Основные характеристики влажного воздуха.....	90
5.7.2. Диаграмма $H - d$ для состояний влажного воздуха и процессов их изменения.....	93
6. ЭЛЕМЕНТЫ ТЕРМОДИНАМИКИ ПОТОКА.....	97
6.1. Постановка задачи исследования.....	97
6.2. Первый закон термодинамики для потока.....	98
6.3. Расчет работы сил давления. Механическая форма первого закона термодинамики для потока	99
6.4. Первый закон термодинамики для адиабатного потока в неподвижном канале.....	102
6.5. Термическая форма первого закона термодинамики для потока.....	103
6.6. Скорость потока в произвольном сечении неподвижного канала.....	105
6.7. Распределение плотности потока массы по длине канала.....	107
6.8. Особенности распространения звуковых (акустических) возмущений в потоке.....	111
6.9. Кинематический анализ течения в сопле Лавала.....	112
6.10. Особенности адиабатного течения в подвижном канале. Расчет технической работы.....	115
6.11. Дросселирование (мятие) потока.....	118
6.12. Вихревой эффект Ранка – Хилша	123
7. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ.....	127
7.1. Макроструктура реальных веществ. Правило фаз Гиббса.....	127
7.2. Термические коэффициенты и их взаимосвязь с уравнениями состояния вещества.....	130
7.3. Сравнение свойств идеального и реальных газов.....	136
7.4. Изотермы Ван-дер-Ваальса и Эндрюса. Критическое состояние вещества. Фазовая диаграмма $p - t$	139
7.5. Уравнения Клапейрона – Клаузиуса и Пойнтинга.....	144
8. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАБОТЫ ТЕПЛОВОГО ДВИГАТЕЛЯ.....	147
8.1. Круговые процессы (циклы).....	147
8.2. Цикл Карно.....	150
8.3. Цикл Карно как calorиметрический термометр. Абсолютная (термодинамическая) шкала температуры.....	155
8.4. Цикл Стирлинга.....	159

9. РАСЧЕТ ПОТЕРЬ РАБОТОСПОСОБНОСТИ. ЭКСЕРГИЯ.....	164
9.1. Энтропийный метод анализа потерь из-за необратимости	164
9.2. Эксергетический метод анализа потерь из-за необратимости	167
10. ОБРАТИМЫЕ ЦИКЛЫ ГАЗОВЫХ ТЕПЛОВЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ.....	175
10.1. Индикаторная диаграмма поршневого теплового двигателя	175
10.2. Отличие действительных и обратимых циклов газовых тепловых двигателей	176
10.3. Циклы поршневых двигателей внутреннего сгорания (циклы ДВС)...	177
10.3.1. Схема работы бензинового двигателя.....	177
10.3.2. Обратимый цикл ДВС с изохорным подводом теплоты (цикл Отто).....	179
10.3.3. Обратимый цикл ДВС с изобарным подводом теплоты (цикл Дизеля).....	181
10.3.4. Обратимый цикл ДВС со смешанным подводом теплоты (цикл Тринклера – Сабатэ).....	183
10.4. Циклы газотурбинных установок (циклы ГТУ).....	185
10.4.1. Схема работы ГТУ.....	185
10.4.2. Обратимый цикл ГТУ с изобарным подводом теплоты.....	186
10.4.3. Обратимый цикл ГТУ с изохорным подводом теплоты.....	188
10.4.4. Регенеративный цикл ГТУ.....	191
10.5. Циклы воздушно-реактивных двигателей (циклы ВРД).....	193
10.5.1. Схемы работы ВРД.....	193
10.5.2. Обратимый цикл прямоточного ВРД с изобарным подводом теплоты.....	197
10.5.3. Обратимый цикл ПВРД с изохорным подводом теплоты.....	197
10.5.4. Обратимый цикл ТРД с изобарным подводом теплоты (цикл Брайтона).....	198
10.5.5. Обратимый цикл ТРД с изохорным подводом теплоты (цикл Хамфри).....	199
10.5.6. Цикл ТРД с дополнительным подводом теплоты (с форсажем).....	201
10.5.7. Обратимый цикл ракетного двигателя	202
11. ОБРАТИМЫЙ ЦИКЛ КОМПРЕССОРА.....	204
11.1. Обратимый цикл одноступенчатого поршневого компрессора.....	205
11.2. Обратимый цикл многоступенчатого поршневого компрессора.....	208
11.3. Влияние вредного пространства на работу поршневого компрессора	211
12. ЦИКЛЫ ПАРОСИЛОВЫХ УСТАНОВОК.....	215
12.1. Фазовые состояния однокомпонентных веществ.....	215
12.2. Построение диаграмм состояния для воды и водяного пара	216
12.2.1. Построение диаграммы состояния для воды и водяного пара в $p - v$ -координатах.....	216
12.2.2. Построение диаграмм состояния для воды и водяного пара в $t - s$ - и $h - s$ -координатах.....	218

12.3. Паросиловой цикл Карно.....	224
12.4. Паросиловой цикл Ренкина.....	226
12.5. Регенеративный цикл паротурбинных установок.....	233
12.6. Бинарный цикл паросиловой установки.....	239
12.7. Парогазовые циклы.....	244
13. ОБРАТНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ЦИКЛЫ.....	247
13.1. Рабочие вещества холодильных машин (хладагенты).....	247
13.2. Цикл Карно для холодильных машин.....	249
13.3. Обратимый цикл газовой холодильной машины.....	250
13.4. Цикл парокompрессионной холодильной машины.....	254
13.5. Циклы тепловых насосов.....	261
13.6. Термодинамические основы производства глубокого холода.....	265
13.6.1. Цикл с дросселированием (цикл Линде).....	266
13.6.2. Цикл с расширением (цикл Клода).....	268
13.6.3. Цикл Капицы для сжижения воздуха.....	270
13.6.4. Цикл Капицы для сжижения гелия.....	271
14. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ И ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ. ТЕПЛОВАЯ ТЕОРЕМА НЕРНСТА.....	274
14.1. Особенности химических взаимодействий и фазовых переходов...	274
14.2. Анализ процессов перераспределения массы.....	275
14.3. Уравнения равновесия при наличии химических взаимодействий и фазовых переходов.....	276
14.4. Термодинамический анализ химически реагирующей смеси газов.....	280
14.4.1. Термодинамический потенциал газовой смеси.....	280
14.4.2. Потенциал химического взаимодействия в потоке.....	282
14.4.3. Закон действующих масс.....	284
14.5. Термодинамический анализ фазового перехода при кипении жидкости...	286
14.6. Тепловая теорема Нернста. Третий закон термодинамики.....	290
14.7. Доказательство тепловой теоремы Нернста и следствий из нее.....	293
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ.....	301
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	309
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	350

Светлой памяти Учителя, профессора
Александра Адольфовича Гухмана,
выдающегося теплофизика современности,
посвящаю
Автор

ВВЕДЕНИЕ

Техническая термодинамика как наука зародилась и прошла стадию начального становления при решении проблемы теплового двигателя, когда возникла необходимость исследовать закономерности непрерывного преобразования теплоты (термического воздействия) в работу (в деформационное воздействие) с помощью так называемого рабочего тела (системы).

Фундаментальной основой термодинамики стал закон сохранения и превращения энергии – первый закон (первое начало) термодинамики. Он входит в объем предварительных знаний для этой научной дисциплины, так как является общим физическим принципом. Его формулировке в приложениях для термодинамики мы обязаны в основном исследованиям выдающихся ученых Р. Майера и Д. Джоуля, установившим эквивалентность теплоты и работы.

Первый закон термодинамики позволил выразить всю сумму количеств энергетических воздействий, исходящих из внешней (окружающей) среды, через изменение внутренней энергии системы.

Огромный вклад в становление термодинамики внес Р. Клаузиус, который рассмотрел с материалистических позиций идеи С. Карно о работе теплового двигателя. При этом было установлено понятие энтропии и обоснован второй закон (второе начало) термодинамики о характере протекания равновесных и неравновесных взаимодействий системы с окружающей средой. Практически одновременно с Р. Клаузиусом сформулировал второй закон термодинамики и В. Томсон, который ввел в научную практику положение о рассеивании (диссипации) энергии направленных форм движения. Он обосновал существование абсолютной (термодинамической) температурной шкалы, которая не зависит от свойств термометрического вещества и процедуры проведения измерений.

Прямым следствием использования первого и второго законов термодинамики явилось создание оригинального математического

аппарата, использующего понятия характеристических функций (потенциалов) термодинамики и дифференциальных соотношений.

Работы Д. Гиббса обосновали общие условия равновесия и протекания химических реакций и фазовых переходов.

Для расчета химического равновесия по термическим и калорическим данным необходимо было предварительно исследовать поведение энтропии при стремлении абсолютной (термодинамической) температуры к нулю. Эта проблема была решена в рамках «тепловой теоремы» В. Нернста, развитой в дальнейшем М. Планком. Она составила третий закон (третье начало) термодинамики.

Все это позволило установить закономерности поведения различных материальных макроскопических объектов: были установлены соответствия между параметрами систем и свойственными им фундаментальными признаками и т. д. Тем самым термодинамика превратилась в науку, занимающуюся исследованиями определенных фактов, присущих тому или иному физическому явлению или процессу, и установлением закономерностей их протекания.

Были изучены свойства газов, жидкостей и твердых тел, исследованы вопросы равновесия и устойчивости гомогенных систем со структурными неоднородностями, которые приводят к химическим и фазовым переходам, связанным с перераспределением вещества между составными частями систем. Это позволило, в частности, выявить свойства вещества в критическом состоянии, фазовые переходы первого и второго рода и др.

Существенным результатом для установления необратимых потерь работоспособности в процессах энергообмена явилось создание метода эксергетического анализа.

В предлагаемом учебном пособии рассмотрено большинство вопросов, связанных с изучением свойств вещества, закономерностей протекания процессов энергообмена в неподвижной и движущейся среде и с применением термодинамических методов к анализу работы тепловых двигателей и холодильных установок.

При этом предполагается, что из предшествующих учебных дисциплин читатель уже усвоил понятия энергии, а также теплоты и работы как форм ее переноса.

Термодинамика химических и фазовых переходов дана лишь на уровне необходимых понятий и иллюстрирующих их приложений для химически реагирующей газовой смеси и процесса парообразова-

ния в жидкости. Приводятся основные положения тепловой теоремы В. Нернста и ее доказательство.

В отличие от многих учебников по технической термодинамике (например, [1–4]), изложение строится таким образом, что сложнейшее в науке понятие энтропии (обобщенной координаты) s , которая связана (сопряжена) в термическом воздействии с температурой (с обобщенной силой) T , вводится и используется до рассмотрения кругового процесса и его представления в виде следующих друг за другом совокупностей циклов Карно и установления интегрирующего делителя T у элементарного количества теплоты. Именно такой подход был постулирован профессором А. А. Гухманом в 1947 г. в монографии «Об основаниях термодинамики», в которой он показал, что это обосновано всей логикой исследования вопроса о специфике термического воздействия [5]. Работа А. А. Гухмана стала завершающим этапом исследований на указанную тему ряда таких выдающихся ученых, как Н. Н. Шиллер, Т. А. Афанасьева-Эренфест, К. Каратеодори и др.

В качестве аналогии такого подхода можно указать работу Д. Гиббса «О равновесии гетерогенных систем», вышедшую в 1876 г. и совершившую научный переворот в изучении химических взаимодействий и фазовых переходов. В ней впервые было введено (постулировано) понятие химического потенциала (потенциала химических взаимодействий и фазовых переходов) μ , сопряженного с массой m . Отметим, что применительно к фазовым переходам для Д. Гиббса был ясен вопрос о перемещении вещества у поверхности раздела фаз. В условиях же химических взаимодействий, когда перемещение вещества в пространстве может иметь смысл только на микрофизическом уровне (взаимодействующие компоненты реально не разграничены), понадобился гений Д. Гиббса для введения в научный оборот сопряженных друг с другом параметров μ и m .

Введение энтропии по А. А. Гухману используется не только в научной литературе, но и в ряде учебных изданий (например, [6–11]).

Техническая термодинамика как феноменологическая наука имеет в своем основании экспериментально установленные результаты, к которым относятся:

- эквивалентность теплоты и работы (Р. Майер, Д. Джоуль);
- закономерности поведения газа (Р. Бойль, Э. Мариотт, Ж. Гей-Люссак);

- закономерности изотермического расширения газа (Д. Джоуль);
- закономерности дросселирования (Д. Джоуль, В. Томсон);
- поведение вещества в двухфазной области (Т. Эндрюс);
- свойства реальных веществ;
- психрометрические таблицы для влажного воздуха;
- поведение конденсированных сред при температурах, близких к абсолютному нулю (В. Нернст, М. Планк).

При этом не используются закономерности, полученные в рамках молекулярной и статистической физики, так как для своего построения техническая термодинамика в них не нуждается. Из этих научных дисциплин используются понятия «идеальный газ», «термодинамическая вероятность состояния системы» и объяснение зависимости теплоемкости газов от температуры.

В тексте учебного пособия и в приложениях приведены таблицы и графики, необходимые для решения задач.

Читатель найдет в учебном пособии некоторые методические разработки автора и ряд доказанных им положений. К ним относятся:

- 1) аналитическое доказательство тепловой теоремы В. Нернста и следствий из нее;
- 2) новое доказательство совпадения идеально-газовой и абсолютной (термодинамической) температуры;
- 3) установление границы использования теплоемкости в уравнении первого закона термодинамики;
- 4) методика расчета параметров вихревого эффекта;
- 5) анализ регенеративного цикла паротурбинной установки в диаграммах состояния рабочего тела на плоскости.

Выражаю признательность доктору технических наук, профессору Ю. Ф. Гортышову и доктору физико-математических наук, профессору С. Ф. Урманчееву за труд по рецензированию настоящего учебного пособия.

Приношу благодарность научному редактору, доктору технических наук, профессору Ф. Г. Бакирову за полезные замечания.

Отзывы и пожелания просим направлять автору по адресу: 450000, г. Уфа, ул. К. Маркса, 12, Уфимский государственный авиационный технический университет; e-mail: at-t@ugatu.ac.ru.

1. ПЕРВЫЙ ЗАКОН (ПЕРВОЕ НАЧАЛО) ТЕРМОДИНАМИКИ

1.1. Основные понятия термодинамики

К ним относятся понятия: «термодинамическая система», «окружающая среда» и «контрольная поверхность».

Термодинамическая система – это тело (совокупность тел), способное (способных) обмениваться с другими телами (между собой) энергией и (или) веществом. Следует иметь в виду, что законы термодинамики применимы не только к веществу, но и к полю: прежде всего к электромагнитному излучению.

Окружающая среда – это тела, взаимодействующие с системой. *Контрольная поверхность* отделяет систему от окружающей среды. В качестве нее выступают разделительные реальные или воображаемые поверхности, пересекаемые потоками энергии и (или) вещества.

Единственно возможными *формами передачи энергии* от одного тела к другому являются работа и теплота. Следуя формулировке К. А. Путилова, *работа – это в обобщенном термодинамическом понимании любая макрофизическая форма передачи энергии, тогда как теплота представляет собой совокупность микрофизических процессов передачи энергии*. В качестве примеров укажем на передачу энергии в форме работы сжатия газа в цилиндре под поршнем и в форме теплоты при контакте теплого и холодного тела.

Между тем для технической термодинамики рекомендовано *работой* называть энергию, передаваемую одним телом другому, не связанную с переносом теплоты и (или) вещества, а *теплотой* – энергию, передаваемую более нагретым телом менее нагретому, не связанную с переносом вещества и совершением работы. В этом случае под *работой* и *теплотой* понимается количество передаваемой энергии в форме *работы* и *теплоты*. Поэтому в дальнейшем изложении будут использованы также термины «*количество работы*» и «*количество теплоты*» или «*количество деформационного воздействия*» и «*количество термического воздействия*», а также термины «*количество химического воздействия*», «*количество кинематического воздействия*» и др. Под термином «*количество деформационного воздействия*» в настоящем учебном пособии понимается, с точностью до знака, количество работы по изменению объема системы при ее расширении или сжатии.

Отметим, что система является *закрытой*, если она не обменивается веществом с окружающей средой. В противном случае она называется *открытой*.

Приведем основные понятия применительно к получению работы за счет затраты теплоты.

Для этих целей в тепловых двигателях используются так называемые рабочие тела (газы, пары, плазма и др.): эти тела обладают способностью изменять свой объем. Газы – это чаще всего продукты сгорания различных углеводородных топлив, а также, например, воздух и компоненты его состава и смеси из них. Рабочее тело и является *системой* для тепловых двигателей.

В понятие *окружающая среда* для тепловых двигателей включают:

- источники теплоты – нагреватели (от них система получает *теплоту*);
- холодильники (им система отдает *теплоту* после производства работы);
- аккумуляторы работы (им *работа* отдается при расширении системы и от них отбирается при ее сжатии).

Система, которая способна обмениваться с окружающей средой энергией в форме теплоты и работы, связанной с изменением объема (в дальнейшем изложении, с работой расширения), называется термомодеформационной.

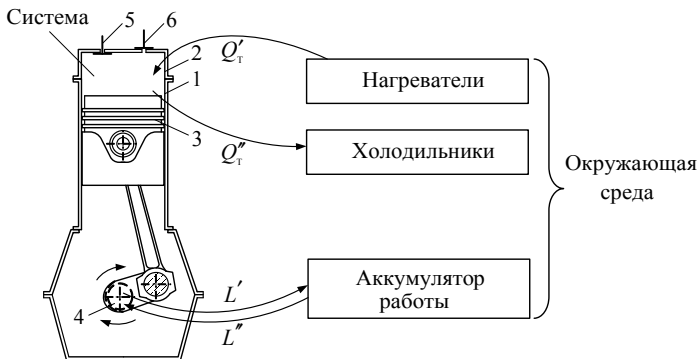


Рис. 1.1. Пример системы, окружающей среды и контрольной поверхности для поршневого ДВС:

- 1 – цилиндр; 2 – верхняя крышка; 3 – поршень; 4 – коленчатый вал с маховиком;
5 и 6 – впускной и выпускной клапаны.

Так как в технических приложениях чаще всего используются газы и пары, то ясно, что к ним действительно, во-первых, можно подводить и отводить теплоту и, во-вторых, их можно сжимать и давать им возможность расширяться.

На рис. 1.1 в качестве примера для системы «воздух и продукты сгорания в нем топлива в цилиндре над поршнем двигателя внутреннего сгорания (ДВС)» показаны в качестве окружающей среды нагреватели (сжигаемое топливо), которые условно размещают вне цилиндра, холодильники (атмосферный воздух) и аккумулятор работы (коленчатый вал с маховиком). Контрольной поверхностью служит совокупность внутренней поверхности цилиндра, поверхности верхней крышки цилиндра и верхней поверхности поршня.

На рис. 1.2 для системы «воздух и продукты сгорания топлива в нем в проточной части турбореактивного двигателя (ТРД)» нагреватели – это сжигаемое топливо, холодильником является атмосферный воздух, а аккумулятор работы – это ротор турбины, приводящий во вращение компрессор, а также сам летательный аппарат, который движется за счет вытекающих из сопла продуктов сгорания. Контрольными являются поверхности, образующие проточную часть двигателя.

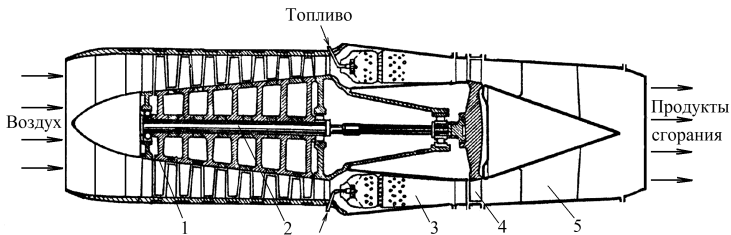


Рис. 1.2. Пример системы, окружающей среды и контрольной поверхности для газа в ТРД:

1 – компрессор; 2 – ротор (вал); 3 – камера сгорания; 4 – турбина; 5 – реактивное сопло.

В турбовинтовом двигателе (ТВД) в отличие от ТРД основным аккумулятором работы является ротор турбины, обеспечивающий привод компрессора и винта, создающего эффект тяги.

В наземной газотурбинной установке (ГТУ) отсутствует реактивное сопло и единственным аккумулятором работы является ротор турбины, обеспечивающий привод компрессора и генератора электрического тока.

Для прямоточных воздушно-реактивных двигателей (ПВРД) имеем систему «воздух и продукты сгорания топлива в нем», для жидкостных ракетных двигателей (ЖРД) система – это жидкое топливо, окислитель и продукты сгорания топлива, а для твердотопливных ракетных двигателей (РДТТ) система – это твердое топливо с окислителем и продукты его сгорания. Холодильником для ПВРД является атмосферный воздух, а для ЖРД и РДТТ при полете в безвоздушном пространстве холодильник – это космос. В ПВРД, ЖРД и РДТТ аккумулятор работы – это тело самолета или ракеты.

Для системы «вода и водяной пар в пароводяном тракте паротурбинной установки (ПТУ)» нагревателем является сжигаемое топливо, холодильник – это охлаждающая вода, подаваемая в конденсатор ПТУ, а аккумулятор работы – это ротор турбины, вращающий генератор электрического тока. Контрольные поверхности ограничивают проточную часть установки.

При расчете процессов в любом тепловом двигателе обычно используют следующие обозначения: Q'_T – количество теплоты, подведенной к системе от нагревателей; Q''_T – количество теплоты, отведенной в холодильники от системы после ее расширения; L' – работа, произведенная (полученная) при расширении системы; L'' – работа, затраченная на сжатие системы.

Согласно закону сохранения и превращения энергии, полученная работа должна совпадать с количеством использованной теплоты, так что должно выполняться равенство

$$Q'_T - |Q''_T| = L' - |L''| = L_{дв}, \quad (1.1)$$

где $L_{дв}$ – работа, произведенная тепловым двигателем. Как будет видно из дальнейшего изложения, эта работа получается в так называемом цикле теплового двигателя и поэтому обозначается еще как $L_{ц}$.

В формуле (1.1) подводимая теплота Q'_T – это положительная величина ($Q'_T > 0$), отводимая теплота Q''_T – отрицательная величина ($Q''_T < 0$), произведенная при расширении системы работа L' – поло-

жительная величина ($L' > 0$), а работа L'' , затрачиваемая на сжатие системы, считается отрицательной ($L'' < 0$).

Естественным образом возникает понятие термического коэффициента полезного действия (КПД) любого теплового двигателя как отношение полезного эффекта от его функционирования, в качестве которого выступает произведенная работа $L_{ц}$, к затраченному количеству теплоты Q'_T :

$$\eta_t = L_{ц}/Q'_T = (Q'_T - |Q''_T|)/Q'_T = 1 - |Q''_T|/Q'_T,$$

так как количество теплоты Q''_T отводится в холодильники.

В приложениях закономерностей технической термодинамики к работе тепловых двигателей выявляются факторы, приводящие к повышению величины η_t .

Основные понятия термодинамики могут быть конкретизированы не только при рассмотрении преобразования теплоты в работу, но и для других многочисленных приложений.

Так, например, рабочее вещество холодильных установок является системой, с помощью которой теплота переводится с нижнего температурного уровня, т. е. отнимается от тел с низкой температурой и отдается телам с более высокой температурой (атмосферному воздуху, воде морей, океанов, рек и т. п.). При этом в газовых и парокompрессионных холодильных установках затрачивается работа, в абсорбционных холодильных установках подводится теплота от высокотемпературного тела.

Выделенная часть потока жидкости или газа в канале является системой, если выясняется изменение ее состояния при взаимодействии с другими частями потока, при теплообмене с внешними источниками теплоты и др.

Шар на бильярдном столе является системой, осуществляющей обмен энергией (как правило, кинетической энергией) с другими шарами, которые выступают для него в качестве окружающей среды.

Системой является электрохимический элемент, состоящий из электролита (жидкого или твердого) с размещенными в нем катодом и анодом. Он может обмениваться электрической энергией с окружающей средой, в качестве которой выступает ее потребитель или источник (в режиме подзарядки). Так как при работе электрохимического элемента выделяется теплота, то окружающей средой для него являются также холодильники.

Компонент в химически реагирующей смеси газов – это система, участвующая во взаимодействии с другими ее компонентами.

Паровой пузырек в кипящей жидкости – это система, обменивающаяся теплотой и работой с окружающей ее жидкостью.

Приведенные примеры свидетельствуют о многочисленных приложениях термодинамики как науки, изучающей энергообмен различного рода систем с окружающей их средой.

1.2. Особенности технической термодинамики как науки

В технической термодинамике изучение ведется на макроуровне, так как в ней оперируют такими физическими величинами, как давление p , температура T , объем V (или удельный объем v), энтропия S (или удельная энтропия s), внутренняя энергия U (или удельная внутренняя энергия u) и др., которые имеют смысл лишь в том случае, когда речь идет о действии огромного количества (ансамбля) молекул. Отметим, что величины V , S , U и другие относятся к системам с произвольной массой m , а их удельные значения v , s , u и другие соответствуют единице массы вещества (например, $m = 1$ кг).

Используемый в технической термодинамике феноменологический подход не нуждается в построении каких-либо образов или моделей строения вещества. В частности, она не опирается на представления молекулярно-кинетической теории и т. п. В этом А. Эйнштейн находил достоинство термодинамики при непрерывно меняющихся представлениях о свойствах материи на микрофизическом уровне.

Кроме того, термодинамика – наука дедуктивная, так как ее изложение ведется от общего к частному. Этим общим являются первый, второй и третий законы (начала) термодинамики. Они применяются к тем или иным системам. Имея математическое описание свойств каждой конкретной системы (так называемое уравнение ее состояния) и используя законы термодинамики применительно к различным процессам энергообмена системы с окружающей средой, получают закономерности их протекания. Американские физики Г. Льюис и М. Рэндалл на этот счет высказались с некоторой долей иронии: «Термодинамика не отличается любопытством: как машина она заглатывает поступающие сведения и только перерабатывает их согласно своим законам...» [12].

Благодаря простоте логических построений термодинамика часто позволяет с общих позиций разобраться в сути весьма сложных

физических явлений и процессов, что и будет показано при дальнейшем изложении.

1.3. Первое начало (первый закон) термодинамики

Первое начало термодинамики, являясь фундаментальным принципом физики, строится на одном из таких важных, глубоких и вместе с тем сложных понятий естествознания, как энергия. Известны различные виды энергии: механическая, тепловая, электрическая и др., с каждым из которых связано поступательное, вращательное и колебательное движение тела или его частей, а также элементов микроструктуры вещества. Так, с тепловой энергией связано хаотическое движение атомов и молекул, с электрической энергией – направленное движение электронов (электрический ток). Потенциальная энергия тел и элементов микроструктуры вещества зависит от их расстояния друг от друга и при определенных условиях может быть превращена в энергию движения.

В термодинамике используется понятие внутренней энергии системы. Она включает в себя кинетическую энергию всех форм движения атомов и молекул (поступательного, вращательного, колебательного) и потенциальную энергию их взаимного расположения друг относительно друга в объеме, занимаемом системой. Величина потенциальной энергии системы определяется расстоянием между молекулами. По крайней мере, часть потенциальной энергии при определенных условиях можно высвободить и произвести работу, и наоборот, ее можно увеличить, затрачивая работу.

Опыт свидетельствует о том, что если электрически нейтральная система идеально изолирована от окружающей среды, т. е., например, если она снабжена идеальной тепловой изоляцией и ограничена жесткой оболочкой, то она не может обмениваться с окружающей средой ни теплотой, ни работой и ее состоянию соответствует единственное значение внутренней энергии U для массы m или удельное значение u для единицы массы (например, для $m = 1$ кг). В ней устанавливается термодинамическое равновесие, которое при отсутствии или пренебрежимо малом влиянии сил внешнего поля (например, земного тяготения) характеризуется тем, что любые физические параметры, например давление, температура, плотность вещества и др., в каждой точке одинаковы. Термодинамическое равновесие в системе достигается и непрерывно поддерживается хаотическим движением

атомов и молекул. *Изменить внутреннюю энергию закрытой системы может лишь ее энергообмен с окружающей средой.*

Тем самым утверждается, что внутренняя энергия есть функция состояния системы, ее бесконечно малое изменение является полным дифференциалом dU (или du) и круговой интеграл от dU (или от du) равен нулю:

$$\oint dU = 0 \quad \text{или} \quad \oint du = 0. \quad (1.2)$$

Таким образом, по какому бы пути ни происходил процесс энергообмена системы с окружающей средой, алгебраическая сумма изменений величины U (или ее удельного значения u) после возвращения системы в начальное состояние равна нулю.

Пусть в результате энергообмена удельное значение внутренней энергии системы изменилось от u_1 до u_2 . Тогда изменение внутренней энергии системы для единицы массы вещества рассчитывается по формуле

$$\Delta u = u_2 - u_1 = \sum_{k=1}^n q_k, \quad (1.3)$$

где q_k – удельное количество передаваемой системе энергии (в дальнейшем изложении – количество энергетического воздействия) рода k в форме теплоты при тепловом (термическом) воздействии и в форме работы при деформационном, кинематическом, электрическом, химическом и других видах воздействия на систему.

Формула (1.3) представляет собой математическую запись первого закона термодинамики. Этим законом утверждается, что изменение внутренней энергии системы равно алгебраической сумме количеств энергии, передаваемой ей в форме теплоты и в форме работы сил различного рода.

В том частном случае, когда система испытывает термическое воздействие (обменивается энергией с окружающей средой в форме теплоты) и деформационное воздействие (обменивается с окружающей средой энергией в форме работы расширения), вместо (1.3) имеем

$$\Delta u = u_2 - u_1 = \sum_{k=1}^n q_k = q_T + q_{\text{деф}}, \quad (1.3')$$

где q_T и $q_{\text{деф}}$ – соответственно количество подведенной или отведенной теплоты и количество деформационного воздействия (или, что то

же с точностью до знака, количество работы), отнесенное к единице массы вещества.

Формула (1.3') представляет собой математическую запись первого закона термодинамики для термодинамической системы.

Слагаемые правой части (1.3), (1.3') считаются положительными, если они увеличивают внутреннюю энергию системы.

Таким образом, количество деформационного воздействия $q_{\text{деф}}$ считается положительным, если объем системы уменьшается из-за того, что окружающая среда совершает работу над ней. Между тем во всех технических дисциплинах работу l считают положительной в противоположном случае, т. е. когда система расширяется, совершая работу над окружающей средой, так что имеем

$$l = -q_{\text{деф}} \quad (1.4)$$

и формулу (1.3') в виде

$$\Delta u = u_2 - u_1 = q_T - l. \quad (1.3'')$$

В дифференциальном виде формулы (1.3') и (1.3'') принимают соответственно вид:

$$du = \delta q_T + \delta q_{\text{деф}}, \quad (1.5)$$

$$du = \delta q_T - \delta l, \quad (1.5')$$

где du и δq_T , $\delta q_{\text{деф}}$ и δl – дифференциал внутренней энергии и бесконечно малое количество теплоты, бесконечно малое количество деформационного воздействия и бесконечно малая работа.

Различия в обозначениях величин в формулах (1.5), (1.5') вызваны тем, что du является полным дифференциалом u , так как изменение внутренней энергии системы не зависит от пути перехода из начального состояния в конечное. Величины δq_k и, в частности, δq_T , $\delta q_{\text{деф}}$, δl таким свойством в общем случае не обладают: они зависят от пути перехода системы из начального состояния в конечное.

Умножая удельные величины u , u_1 , u_2 , Δu , q_T , $q_{\text{деф}}$, l , du , δq_T , $\delta q_{\text{деф}}$, δl на массу вещества m в системе, заменяем их значения в формулах (1.2)–(1.5') на U , U_1 , U_2 , ΔU , Q_T , $Q_{\text{деф}}$, L , dU , δQ_T , $\delta Q_{\text{деф}}$, δL соответственно.

Подчеркнем в заключение, что первое начало термодинамики имеет в своем основании эквивалентность теплоты и работы, установленную экспериментально Д. Джоулем и Р. Майером (Р. Майер

обрабатывал опытные данные Ж. Гей-Люссака), о чем уже было сказано во введении.

1.4. Термодинамические параметры. Энтропия и термодинамическая вероятность

Чтобы воспользоваться сформулированным в п. 1.3 первым законом термодинамики, необходимо все слагаемые правой части (1.5), (1.5') выразить через физические (термодинамические) параметры, определяющие состояние и поведение системы при ее энергообмене с окружающей средой. Они должны быть доступны для измерений с помощью соответствующих приборов или вычисляемыми через измеренные параметры.

Рассмотрение различного рода энергетических взаимодействий между телами свидетельствует о том, что каждое из них можно охарактеризовать с помощью двух физических параметров, называемых сопряженными в нем. Один из этих параметров таков, что без его отличия в системе и в окружающей среде не может состояться энергообмен определенного вида. Изменение же второго параметра свидетельствует о том, что этот вид энергообмена действительно имеет место.

Так, без разности давлений p в системе и в окружающей среде не может состояться сжатие или расширение системы. Наличие этой разности давлений еще не свидетельствует о том, что эти процессы совершаются (например, когда газ высокого давления находится в баллоне с жесткими стенками, т. е. при идеальной деформационной изоляции). Только изменение объема системы V (или удельного объема v) позволяет судить о наличии деформационного воздействия на систему. Именно в этом смысле и говорят о том, что параметры p и v сопряжены между собой в деформационном воздействии на систему.

Очевидно также, что без разности температур T в системе и в окружающей среде не может состояться процесс теплообмена между ними (термическое взаимодействие). Наличие этой разности температур еще не свидетельствует о том, что теплообмен совершается (например, если система снабжена идеальной тепловой изоляцией). Долгое время в науке не был известен физический параметр, по изменению которого можно было бы судить о протекании процесса теплообмена системы с окружающей средой. Он был установлен немецким физиком Р. Клаузиусом и назван им энтропией. Только изменение эн-

тропии системы S (или удельной энтропии s) позволяет судить о наличии термического воздействия на нее. Именно в этом смысле и говорят о том, что параметры T и s сопряжены между собой в термическом воздействии на систему. Параметры типа p и T принято здесь называть потенциалами взаимодействия и в общем случае их обозначают P_k , а параметры типа v и s – координатами состояния системы, обозначаемыми как X_k .

Отметим, что эти параметры характеризуют *макросостояние системы*. Одно и то же макросостояние может быть реализовано большим числом микросостояний за счет перестановки частиц, не меняющей наблюдаемого состояния. *Микросостояние* – это состояние, определяемое одновременным заданием координат и импульсов всех частиц системы.

В статистической физике показывается, что энтропия S является мерой вероятности состояния термодинамической системы в отношении ее неупорядоченности. Термодинамическая вероятность W состояния системы соответствует числу микросостояний, реализующих данное макросостояние. Взаимосвязь между S и W была установлена Л. Больцманом в виде

$$S = k \ln W,$$

где $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана.

Число микросостояний, реализующих равновесие системы, максимально ($W = W_{\max}$), а значит, при этом максимальна и ее энтропия ($S = S_{\max}$).

Таким образом, макросостояние термодиформационной системы описывается четырьмя параметрами: p, v, T, s .

Укажем на то, что в международной системе единиц измерений СИ давление p указывают в паскалях (Па). Широко распространенные ранее единицы измерения давления в технических и физических (нормальных или стандартных) атмосферах и в миллиметрах ртутного столба связаны с их значениями в Па соотношениями:

$$1 \text{ техн. атм} = 735,6 \text{ мм рт. ст.} = 98066,5 \text{ Па,}$$

$$1 \text{ физ. атм} = 760 \text{ мм рт. ст.} = 101\,325 \text{ Па.}$$

Для того чтобы выразить в Па давление 1 мм столба жидкости, целесообразно, на наш взгляд, рассудить следующим образом. Пусть на 1 м^2 плоской пластины налит слой жидкости высотой 1 мм, так что ее объем составляет 10^{-3} м^3 на 1 м^2 поверхности, а ее масса и вес рав-

ны соответственно $\rho(t) \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^2$ и $\rho(t)g \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}^2 = \rho(t)g \cdot 10^{-3} \text{ Па}$, так что имеем соотношение для сравниваемых величин в виде:

$$1 \text{ мм ст. жидкости} = \rho(t)g \cdot 10^{-3} \text{ Па.}$$

Такая связь учитывает зависимость плотности жидкости ρ от температуры t в измерителе, а также от ускорения внешнего поля g для места измерения.

Существование температуры как величины, характеризующей тепловое равновесие или отклонение от него, обосновывается с привлечением *нулевого закона термодинамики*, согласно которому два тела, находящихся в тепловом равновесии с третьим телом, сами находятся в тепловом равновесии друг с другом.

Температуры t в градусах Цельсия ($^{\circ}\text{C}$) и абсолютная (термодинамическая) температура T в градусах Кельвина (K) связаны равенствами:

$$t = T - 273,15 \quad \text{и} \quad T = t + 273,15.$$

В англоязычных странах в качестве единиц измерения температуры широко используют шкалу Ренкина ($^{\circ}\text{Ra}$) и шкалу Фаренгейта ($^{\circ}\text{F}$), в которых температуры соотносятся между собой и с температурами по Цельсию и Кельвину следующим образом:

$$t = \frac{5}{9}(t_{\text{F}} - 32) \quad \text{и} \quad T = \frac{5}{9}T_{\text{Ra}}.$$

Градус Цельсия и градус Фаренгейта – это единицы измерения температуры, равные соответственно 1/100 и 1/180 части интервала от температуры таяния льда (0°C и 32°F) до температуры кипения воды при нормальном давлении 760 мм рт. ст. (100°C и 212°F). Градус Кельвина – это единица измерения температуры по термодинамической температурной шкале, равная 1/273,16 части интервала от абсолютного нуля температуры (нижняя граница температурного промежутка) до температуры тройной точки воды, которая выступает в качестве единственной экспериментальной реперной точки, лежащей выше точки таяния льда на 0,01 К. В ней соблюдается тепловое равновесие в твердой, жидкой и паровой фазах (погрешность воспроизведения не превышает 0,0001 град).

Отметим, что при давлении 735,6 мм рт. ст. и температуре 20°C состояние системы характеризуется так называемыми техническими

условиями, а состояниям при стандартных и нормальных условиях соответствуют давление 760 мм рт. ст. и температуры 15 и 0°C.

1.5. Уравнение состояния системы

Естественным образом возникает вопрос о том, как связаны между собой параметры p, v, T, s .

Очевидным представляется, что каждый из потенциалов взаимодействия является функцией всех координат состояния системы, т. е. справедлива следующая система уравнений:

$$\begin{aligned} p &= f_1(s, v), \\ T &= f_2(s, v). \end{aligned} \quad (1.6)$$

В самом деле, и давление p , и температура T в общем случае могут изменяться при термическом воздействии (при этом изменяется энтропия s) и при деформационном воздействии на систему (при этом изменяется объем v).

Система уравнений (1.6) описывает состояние системы. Как было сказано выше, долгое время параметр s не был известен. Если его исключить из (1.6), то приходим к *уравнению состояния* термодинамической системы в виде

$$T = f_3(p, v) \quad (1.7)$$

или

$$F(T, p, v) = 0. \quad (1.8)$$

Уравнения состояния (1.7) или (1.8), связывающие между собой параметры p, v, T , принято называть *термическими уравнениями состояния*.

Давление p и температура T относятся к интенсивным физическим величинам, так как их значения не зависят от размера системы. Между тем объем V и энтропия S системы являются экстенсивными физическими параметрами, так как они складываются из значений V и S для подсистем. Таким образом, экстенсивные физические параметры обладают свойством аддитивности: их величина для целого объекта определяется суммой значений для его частей.

В технической термодинамике не устанавливается конкретный вид уравнений состояния. Их заимствуют, например, из молекулярной или статистической физики или получают, основываясь на экспериментальных данных.

Для используемого здесь понятия идеального газа в физике принята схематизация свойств реальных веществ в пренебрежении объемом молекул и силами межмолекулярного взаимодействия. Ясно, что в этом случае молекулы представляют собой материальные точки, которые движутся хаотически поступательно и, кроме того, полагают, что, соударяясь между собой, они взаимодействуют по законам абсолютно упругих шаров. Для него уравнение состояния установлено теоретически в статистической физике (см. (7.27)). Реальные газы, наилучшим образом удовлетворяющие свойствам идеального газа, в технической термодинамике принято считать реальными газами, находящимися в идеально-газовом состоянии. Для них были получены опытные данные Бойля, Мариотта и Гей-Люссака, обобщив которые Клапейрон установил уравнение состояния единицы массы идеального газа $m = 1$ кг в виде

$$pv = RT_{\Gamma}. \quad (1.9)$$

Для молярной (мольной) массы уравнение состояния идеального газа было дано Д. И. Менделеевым:

$$pV_{\text{м}} = R_{\text{м}}T_{\Gamma}. \quad (1.9')$$

Для произвольной массы m идеального газа вместо (1.9) и (1.9') используется уравнение Клапейрона – Менделеева:

$$pV = mRT_{\Gamma}. \quad (1.9'')$$

В формулах (1.9) и (1.9') обозначены: $V_{\text{м}}$, м³/кмоль, и V , м³, – объем молярной и произвольной массы; $R = R_{\text{м}}/m_{\text{м}}$, Дж/(кг·К) и

$R_{\text{м}} = 8314 \frac{\text{Дж}}{\text{кмоль} \cdot \text{К}}$ – газовая постоянная, отнесенная к единице массы вещества, и универсальная газовая постоянная, отнесенная к одному киломолю; $m_{\text{м}}$, кг/кмоль, – масса одного киломоля вещества.

Из курса химии известно, что один киломоль – это количество килограммов вещества, численно равное его молярной массе. Например, величина $m_{\text{м}}$ для водорода Н₂, воды Н₂О, воздуха и кислорода О₂ численно равна 2,016 кг/кмоль, 18,016 кг/кмоль, 28,96 кг/кмоль и 32 кг/кмоль соответственно.

Для реальных газов и паров предложены различные виды уравнения состояния. Полезным оказалось модельное уравнение Ван-дер-Ваальса, анализ которого позволил установить качественную сторону поведения веществ:

$$(p + a/v^2)(v - b) = RT_{\Gamma}, \quad (1.10)$$

где, помимо газовой постоянной R , имеем: b – объем молекул; a/v^2 – поправка величины давления (внутреннее давление в газе), учитывающая влияние сил межмолекулярного взаимодействия.

Уравнение Ван-дер-Ваальса хорошо прогнозирует основные качественные особенности реальных газов, отличающие их от идеальных.

Следует отметить, что уравнение Ван-дер-Ваальса, отнесенное не к единице массы вещества, а к одному киломолю, имеет вид

$$(p + a_1/V_M^2)(V_M - b_1) = R_M T_{\Gamma}, \quad (1.10')$$

где $a_1 = am_M^2$, $b_1 = bm_M$.

В уравнениях (1.6)–(1.8) и (1.9), (1.9''), (1.10) использованы абсолютная (термодинамическая) температура T и идеально-газовая температура T_{Γ} соответственно. В п. 3.2 показано, что эти температуры совпадают друг с другом. Поэтому в дальнейшем изложении не делается различий в обозначениях абсолютной (термодинамической) и идеально-газовой температуры, кроме самых необходимых случаев.

В прил. 1 (табл. П.1.1) приведены термодинамические свойства некоторых широко используемых газов.

1.6. Критерий стабильности (критерий устойчивости) термодинамической системы

Как было сказано ранее, в термодинамике не устанавливается конкретный вид уравнений состояния. Однако имеется возможность проверить их правомерность, используя так называемый критерий стабильности (устойчивости) системы. Формулируется этот критерий следующим образом: частная производная от потенциала взаимодействия P_k по сопряженной с ним координате состояния системы X_k при прочих неизменных потенциалах взаимодействия и координатах состояния должна быть положительной величиной в процессах энергообмена системы с окружающей средой, т. е. выполняется неравенство

$$\left(\frac{\partial P_k}{\partial X_k} \right)_{\substack{P_{i \neq k} = \text{inv} \\ X_{i \neq k} = \text{inv}}} > 0. \quad (1.11)$$

Физический смысл критерия стабильности состоит в том, что в системе, испытывающей определенный вид энергетического воздействия и находящейся при этом в ограничительных условиях $P_{i \neq k} = \text{inv}$, $X_{i \neq k} = \text{inv}$, термодинамические параметры изменяются таким образом, чтобы воздействие прекратилось.

Для термодестормационной системы, которая характеризуется параметрами v , p , s , T , критерий стабильности конкретизируется четырьмя неравенствами:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s < 0, \quad (1.12)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T < 0, \quad (1.13)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v > 0 \quad (1.14)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p > 0. \quad (1.15)$$

В самом деле, пусть в идеально теплоизолированном цилиндре (выполняется ограничение $s = \text{const}$) газ сжимается ($\delta q_{\text{деф}} > 0$, $dv < 0$) (рис. 1.3, а). Тогда из неравенства (1.12) следует, что при этом повышается давление, т. е. $dp > 0$. Это приводит к тому, что уменьшается разность давления в цилиндре и в окружающей среде и процесс сжатия постепенно прекращается.

Сравнение (1.12), (1.13) с общим неравенством (1.11) свидетельствует о том, что в качестве потенциала деформационного взаимодействия системы с окружающей средой должно рассматриваться давление p , взятое со знаком «минус», т. е. имеем $P_{\text{деф}} = -p$.

Далее, пусть к газу, находящемуся в цилиндре под поршнем, подводится теплота ($\delta q_T > 0$, $ds > 0$) и при этом объем газа не меняется, т. е. выполняется ограничение $v = \text{const}$ (рис. 1.3, б). Тогда из неравенства (1.14) следует, что при этом должна повышаться температура, т. е. $dT > 0$. Это приведет к тому, что уменьшится разность температур в нем и в окружающей среде и процесс подвода теплоты постепенно прекратится.

Неравенства (1.12)–(1.15) соответствуют известному из курса химии принципу Ле Шателье, согласно которому при наличии воз-

действия A со стороны окружающей среды возникает прямая реакция системы a . Так, в частности, для рассмотренного здесь деформационного воздействия при $s = \text{const}$ или $T = \text{const}$ изменяются сопряженные в этом воздействии удельный объем v и давление p , а термическому воздействию при $v = \text{const}$ или $p = \text{const}$ соответствует изменение сопряженных между собой энтропии s и температуры T .

Согласно более общему принципу Ле Шателье – Брауна, воздействию A со стороны окружающей среды соответствует и прямая a , и косвенная реакция системы b , действующие таким образом, чтобы прекратить действие A . В самом деле, например, при термическом воздействии на систему в условиях постоянного объема $v = \text{const}$ имеем изменение не только сопряженных между собой в этом воздействии температуры T и энтропии s , но и давления p (рис. 1.3, б).

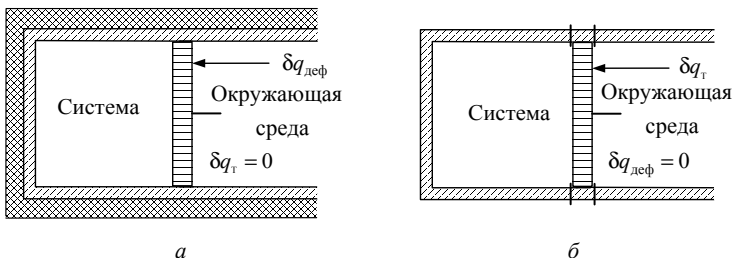


Рис. 1.3. Изображение систем, реагирующих на внешние воздействия с прямой реакцией (а) и с косвенной реакцией (б)

Рассмотрим для этого случая производную

$$\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v. \quad (1.16)$$

Преобразование, выполненное для левой части формулы (1.16), правомерно в том случае, когда давление p при $v = \text{const}$ зависит от энтропии s опосредованно, т. е. через зависимость T от s .

Согласно формуле (1.14), второй множитель в правой части (1.16) – величина существенно положительная.

Для веществ, у которых при $v = \text{const}$ с ростом температуры увеличивается давление (для нормальных веществ), и первый множи-

тель в правой части (1.16) положителен. Следовательно, для этих веществ в процессе $v = \text{const}$ совпадают знаки для dp и ds , т. е. рассмотренный изохорный подвод теплоты к нормальным веществам ($ds > 0$) приводит к росту давления ($dp > 0$). Тем самым косвенная реакция b , заключающаяся в увеличении давления p , оказывается ориентированной параллельно прямой реакции a (росту s и T) и обе они совместно ослабляют эффект действия A .

Отметим, что уравнение Клапейрона удовлетворяет требованию выполнения критерия стабильности в форме (1.13) при любых давлениях и температурах идеального газа. В самом деле, дифференцирование уравнения $p = RT/v$ при $T = \text{const}$ дает

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{RT}{v^2} < 0. \quad (1.17)$$

1.7. Количественная мера энергетического воздействия на систему

Изучение энергообмена системы с окружающей средой свидетельствует о том, что элементарное количество δQ_k энергетического воздействия k -го рода равно произведению величины потенциала взаимодействия P_k на дифференциал сопряженной с ним в этом воздействии координаты состояния системы X_k , т. е. имеет место равенство

$$\delta Q_k = P_k dX_k. \quad (1.18)$$

Покажем справедливость формулы (1.18) на примере деформационного воздействия в виде сжатия системы – газа в оболочке (рис. 1.4). Пусть на эту оболочку действует равномерно распределенное давление p . Выделим на ней элементарную площадку dA . Если в результате сжатия газа эта площадка переместится по нормали на расстояние dn , то элементарная работа по ее перемещению будет равна произведению силы $p dA$ на расстояние dn при совпадении направления движения с направлением силы:

$$\delta^2 L = p dA dn = p d^2 V. \quad (1.19)$$

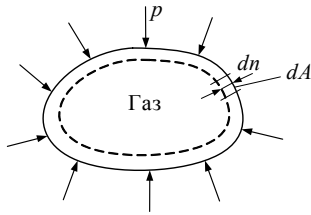


Рис. 1.4. Схема сжатия газа в оболочке

Элементарная работа и элементарное количество деформационного воздействия по перемещению всей ограничивающей поверхности оболочки равны:

$$\delta L = \int_A \delta^2 L = \int_V p d^2 V = p dV \quad \text{и} \quad \delta Q_{\text{деф}} = -\delta L = -p dV. \quad (1.20)$$

В формуле (1.20) величины $d^2 V$ и dV соответствуют изменению объема газа под выделенной площадкой dA и под всей ограничивающей оболочку площадью поверхности A . Для единицы массы газа вместо (1.20) имеем:

$$\delta l = p dv \quad \text{и} \quad \delta q_{\text{деф}} = -p dv. \quad (1.20')$$

Тем самым доказана справедливость общей формулы (1.18) для расчета элементарного количества деформационного воздействия (или, с точностью до знака, элементарной работы) при выборе в качестве потенциала деформационного взаимодействия параметра $P_{\text{деф}} = -p$.

Отметим, что работу, связанную с изменением объема системы, принято называть *механической*.

Кинематическое взаимодействие между телами может иметь место в том случае, когда отличаются их скорости w , а о том, что кинематическое взаимодействие состоялось, можно судить лишь по изменению количества движения тел mw . Таким образом, скорость w является потенциалом, связанным с кинематическим взаимодействием, а количество движения mw – сопряженной с w координатой этого взаимодействия. Тогда в соответствии с формулой (1.18) приходим к известной из курса механики зависимости для расчета элементарного количества кинематического воздействия

$$\delta Q_{\text{кин}} = wd(mv) = d(mv^2/2). \quad (1.21)$$

Электрическое взаимодействие между телами может иметь место в том случае, когда отличаются их электрические потенциалы $P_{\text{эл}}$, а о том, что оно состоялось, судят лишь по изменению количества электрического заряда тел $X_{\text{эл}}$. Таким образом, электрический потенциал $P_{\text{эл}}$ является потенциалом, связанным с электрическим взаимодействием, а электрический заряд $X_{\text{эл}}$ – сопряженной с $P_{\text{эл}}$ координатой этого взаимодействия. Тогда в соответствии с формулой (1.18) приходим к хорошо известной зависимости для расчета элементарного количества электрического воздействия:

$$\delta Q_{\text{эл}} = P_{\text{эл}} dX_{\text{эл}}. \quad (1.22)$$

Разделим обе части (1.22) на время $d\tau$, за которое произошло изменение электрического заряда на величину $dX_{\text{эл}}$, и получим формулу для расчета электрической мощности:

$$\delta Q_{\text{эл}}/d\tau = P_{\text{эл}} dX_{\text{эл}}/d\tau. \quad (1.23)$$

Нетрудно видеть, что в правой части формулы (1.23) множитель $dX_{\text{эл}}/d\tau$ – это сила электрического тока.

По аналогии с приведенными расчетами элементарных количеств деформационного, кинематического и электрического воздействий по формулам (1.20)–(1.22) и с известными формулами для расчета элементарных количеств других энергетических воздействий согласно формуле (1.18) в термодинамике принимается, что *элементарное количество теплоты должно рассчитываться по формуле*

$$\delta Q_{\text{T}} = TdS \quad \text{или} \quad \delta q_{\text{T}} = Tds \quad (1.24)$$

для произвольной массы m и для единицы массы вещества $m = 1$ кг соответственно.

Из формулы (1.24) следуют равенства:

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{T}}}{T}, \quad ds = \frac{\delta q_{\text{T}}}{T} \quad (1.25)$$

и

$$\oint dS = 0, \quad \oint ds = 0. \quad (1.26)$$

Исторически доказательство формулы (1.26) впервые было получено Р. Клаузиусом при рассмотрении цикла Карно для теплового

двигателя (см. пп. 8.2). Было показано при этом, что в формуле (1.25) термодинамическая температура T является интегрирующим делителем для элементарного количества теплоты δQ_T (элементарного удельного количества теплоты δq_T), и было введено понятие энтропии S (удельной энтропии s).

После того как получены записи (1.20') и (1.24) для δl и δq_T , через термодинамические параметры p, v, T, s , удается записать первый закон термодинамики для неподвижной закрытой термодиформационной системы в виде

$$du = Tds - pdv, \quad (1.27)$$

применяемом для термодинамического анализа вместо формул (1.5), (1.5').

Уравнению (1.27) можно придать вид

$$u = u(s, v). \quad (1.28)$$

Исключая энтропию s из (1.28) с привлечением уравнения состояния термодиформационной системы (1.6), получаем также зависимость

$$u = u(T, v), \quad (1.29)$$

которую принято называть *калорическим уравнением состояния*.

Калорическим является не только уравнение (1.29) относительно зависимой переменной u , содержащее в числе аргументов температуру T , но и уравнения для расчета величин, связанных с u : например, энтальпия h , изобарная и изохорная теплоемкости и др.

Следует отметить, что уже упомянутый термин «термическое уравнение состояния» и термин «калорическое уравнение состояния» введены в научный оборот выдающимся физиком Х. Камерлинг-Оннесом, который в 1911 г. открыл явление сверхпроводимости металлов при сверхнизких температурах.

В заключение подчеркнем, что в уравнении состояния идеального газа (1.9) использована так называемая идеально-газовая температура T_g , в то время как в формуле (1.24) для подсчета элементарного количества теплоты и в законе сохранения энергии (1.27) температура T является абсолютной (термодинамической). Напомним, что их совпадение устанавливается далее в п. 3.2.

1.8. Газовые смеси

Рабочими телами тепловых двигателей и холодильных машин часто являются смеси газов. Прежде всего это воздух, состоящий в основном из азота, кислорода и других компонентов значительно меньшего содержания. К ним относятся продукты сгорания различных топлив в воздухе или в среде других окислителей, азеотропные смеси, используемые в холодильной технике, и др.

При расчете термодинамических процессов тепловых двигателей и холодильных машин учитывается состав сухой части воздуха, а для процессов кондиционирования влажный воздух рассматривают как смесь сухого воздуха и паров воды.

1.8.1. Смеси идеальных газов

Важнейшей характеристикой газовой смеси является ее состав, который в большинстве случаев определяется с использованием понятий массовой, мольной и объемной доли отдельных компонентов.

Очевидно, что масса любой смеси $m_{\text{см}}$ равна сумме масс отдельных компонентов m_k :

$$m_{\text{см}} = \sum_{k=1}^n m_k. \quad (1.30)$$

В безразмерном виде вместо (1.30) следует

$$1 = \sum_{k=1}^n \frac{m_k}{m_{\text{см}}} = \sum_{k=1}^n \bar{m}_k, \quad (1.31)$$

где \bar{m}_k – массовая доля k -го компонента в смеси.

Число молей в смеси $M_{\text{см}}$ из n компонентов с числом молей M_k каждого компонента равно

$$M_{\text{см}} = \sum_{k=1}^n \frac{m_k}{m_{\text{м},k}} = \sum_{k=1}^n M_k, \quad (1.32)$$

так что в безразмерном виде имеем

$$1 = \sum_{k=1}^n \frac{M_k}{M_{\text{см}}} = \sum_{k=1}^n \bar{M}_k. \quad (1.32')$$

Таким образом, мольная доля \bar{M}_k компонента смеси – это количество его молей в одном моле смеси.

Кажущаяся молярная масса смеси $m_{\text{М,см}}$ в (1.32) равна

$$m_{\text{М,см}} = \frac{m_{\text{см}}}{M_{\text{см}}} = \frac{m_{\text{см}}}{\sum_{k=1}^n \frac{m_k}{m_{\text{М},k}}} = \frac{1}{\sum_{k=1}^n \frac{\overline{m}_k}{m_{\text{М},k}}}. \quad (1.33)$$

Формуле (1.32') при известных молярных массах $m_{\text{М},k}$ компонентов смеси можно придать вид:

$$\overline{m}_k = \frac{\overline{M}_k m_{\text{М},k}}{\sum_{k=1}^n \overline{M}_k m_{\text{М},k}} \quad \text{и} \quad \overline{M}_k = \frac{\overline{m}_k \sum_{k=1}^n \overline{M}_k m_{\text{М},k}}{m_{\text{М},k}}. \quad (1.34)$$

Найдем теперь объемные доли компонентов газовой смеси, основываясь на следующих соображениях. Применительно к смеси идеальных газов закон Дальтона о связи давления газовой смеси $p_{\text{см}}$ с парциальными давлениями компонентов p_k таков:

$$p_{\text{см}} = \sum_{k=1}^n p_k. \quad (1.35)$$

Если учесть, что парциальное давление компонента устанавливается в объеме, который занимала вся газовая смесь до удаления всех остальных компонентов при температуре смеси $T_{\text{см}}$, то, записывая уравнение Клапейрона для компонента и для всей смеси, имеем:

$$p_k V_{\text{см}} = m_k R_k T_{\text{см}}, \quad (1.36)$$

$$p_{\text{см}} V_{\text{см}} = m_{\text{см}} R_{\text{см}} T_{\text{см}} \quad (1.37)$$

и

$$\frac{p_k}{p_{\text{см}}} = \frac{\overline{m}_k R_k}{R_{\text{см}}}. \quad (1.38)$$

Далее, проведя суммирование обеих частей (1.38) по индексу k , получаем для смеси:

$$\sum_{k=1}^n p_k / p_{\text{см}} = \sum_{k=1}^n (\overline{m}_k R_k) / R_{\text{см}}$$

и

$$p_{\text{см}} / p_{\text{см}} = \sum_{k=1}^n (\overline{m}_k R_k) / R_{\text{см}} = 1,$$

откуда следует

$$R_{\text{см}} = \sum_{k=1}^n \overline{m}_k R_k, \quad (1.39)$$

где R_k и $R_{\text{см}}$ – отнесенная к единице массы газовая постоянная компонента и всей смеси.

Компонент, занявший весь объем смеси $V_{\text{см}}$ при давлении p_k , будем изотермически сжимать при $T_{\text{см}} = \text{const}$ до достижения давления смеси $p_{\text{см}}$. Если при этом его объем (приведенный объем) станет равным V_k , то имеем следующие связи между параметрами процесса:

$$p_{\text{см}} V_k = m_k R_k T_{\text{см}}, \quad p_k V_{\text{см}} = m_k R_k T_{\text{см}},$$

так что получаем

$$p_{\text{см}} V_k = p_k V_{\text{см}}, \quad (1.40)$$

и после суммирования обеих частей по индексу k следует

$$p_{\text{см}} \sum_{k=1}^n V_k = V_{\text{см}} \sum_{k=1}^n p_k. \quad (1.41)$$

Тогда с учетом (1.35) получаем:

$$\sum_{k=1}^n V_k = V_{\text{см}} \quad \text{или} \quad \sum_{k=1}^n r_k = \sum_{k=1}^n \overline{V}_k = 1, \quad (1.42)$$

где $r_k = \overline{V}_k = V_k / V_{\text{см}}$ – относительный приведенный объем k -го компонента, т. е. объемная доля компонента в идеально-газовой смеси.

Из уравнения Д. И. Менделеева следует, что для всех компонентов газовой смеси при одних и тех же $p_{\text{см}}$ и $T_{\text{см}}$ объем, занимаемый одним моле, одинаков, так что вместо (1.42) можно записать также

$$r_k = \overline{V}_k = M_k / \sum_{k=1}^n M_k = \overline{M}_k. \quad (1.43)$$

Тогда связь между объемной и массовой долями компонента такова:

$$r_k = \frac{\overline{m}_k / m_{\text{м},k}}{\sum_{k=1}^n \overline{m}_k / m_{\text{м},k}}. \quad (1.44)$$

Тем самым даны все возможные способы задания состава идеально-газовой смеси, систематизированные в табл. 1.1.

Укажем в заключение то, что для смесей идеальных газов изменение внутренней энергии и энтропии и другое определяются по аддитивному закону, т. е. имеем для нее:

$$\Delta U_{\text{см}} = \sum_{k=1}^n \Delta U_k \bar{m}_k, \quad \Delta S_{\text{см}} = \sum_{k=1}^n \Delta S_k \bar{m}_k.$$

Таблица 1.1

Формулы для расчета газовых смесей

Зада-ние состава смеси	Перевод из одного состава в другой	Плотность и удельный объем смеси	Кажущаяся молярная масса смеси	Газовая постоянная смеси	Парциальное давление
Мас-совы-ми до-лями	$r_k = \frac{\bar{m}_k}{\sum_1^n \bar{m}_k} \frac{m_{\text{м},k}}{m_{\text{м},k}}$	$\rho_{\text{см}} = \frac{1}{\sum_1^n \frac{\bar{m}_k}{\rho_k}}$ $v_{\text{см}} = \sum_1^n \frac{\bar{m}_k}{\rho_k}$	$m_{\text{м},\text{см}} = \frac{1}{\sum_1^n \frac{\bar{m}_k}{m_{\text{м},k}}}$	$R_{\text{см}} = \sum_1^n \bar{m}_k R_k$	$p_k = \bar{m}_k \frac{R_k}{R_{\text{см}}} p_{\text{см}}$
Объ-емны-ми до-лями	$\bar{m}_k = \frac{r_k m_{\text{м},k}}{\sum_1^n r_k m_{\text{м},k}}$	$\rho_{\text{см}} = \sum_1^n r_k \rho_k$ $v_{\text{см}} = \frac{1}{\sum_1^n r_k \rho_k}$	$m_{\text{м},\text{см}} = \sum_1^n r_k m_{\text{м},k}$	$R_{\text{см}} = \frac{8314}{\sum_1^n r_k m_{\text{м},k}}$	$p_k = r_k p_{\text{см}}$
$\bar{M}_k = r_k$					

2. ВТОРОЙ ЗАКОН (ВТОРОЕ НАЧАЛО) ТЕРМОДИНАМИКИ

Второй закон термодинамики формулируется в связи с характером взаимодействия системы с окружающей средой, который определяется величиной разности внешнего потенциала взаимодействия $P_k^{(e)}$ (верхний индекс взят от латинского слова *exterior* – внешний) и потенциала взаимодействия внутри системы $P_k^{(i)}$ (верхний индекс взят от латинского слова *interior* – внутренний). В зависимости от величины этой разности различают равновесное и неравновесное взаимодействие системы с окружающей средой. Если разность $P_k^{(e)} - P_k^{(i)}$ является бесконечно малой величиной, то имеет место бесконечно близкое к равновесному взаимодействие, а когда эта разность конечна, то энергетическое взаимодействие протекает неравновесно.

2.1. Равновесное взаимодействие системы с окружающей средой

Рассмотрим сначала равновесное сжатие газа в цилиндре под поршнем при отсутствии трения между ними (рис. 2.1).

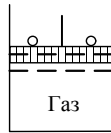


Рис. 2.1. Схема равновесного сжатия газа в цилиндре под поршнем

Равновесное сжатие газа будет иметь место в том случае, когда внешнее давление $p^{(e)}$ больше давления газа $p^{(i)}$ в цилиндре на бесконечно малую величину $\epsilon_{\text{деф}}$:

$$p^{(e)} - p^{(i)} = \epsilon_{\text{деф}}. \quad (2.1)$$

Количество деформационного воздействия $Q_{\text{деф}}$ при равновесном сжатии также будет бесконечно малой величиной.

Чтобы осуществить первый элементарный акт равновесного сжатия, надо на поршень, например, положить пылинку. При этом объем газа изменится $d_1 V$, а давление газа станет равным $p^{(e)}$.

Для реализации второго элементарного акта равновесного сжатия надо на поршень положить вторую пылинку и т. д. Бесконечно следующие друг за другом элементарные акты равновесного сжатия образуют квазистатический процесс сжатия, в котором объем газа уменьшается на конечную величину:

$$\Delta V = V_2 - V_1.$$

Равновесный теплообмен системы с окружающей средой будет иметь место в том случае, когда внешняя температура (температура нагревателей или холодильников) $T^{(e)}$ отличается от температуры в системе $T^{(i)}$ на бесконечно малую величину ε_T :

$$T^{(e)} - T^{(i)} = \varepsilon_T. \quad (2.2)$$

Количество термического воздействия при равновесном теплообмене также будет бесконечно малой величиной δQ_T .

Чтобы осуществить, например, первый элементарный акт равновесного подвода теплоты, надо систему соединить с первым нагревателем, у которого температура на ε_T больше, чем температура в системе. При этом энтропия системы увеличится на $d_1 S$, а ее температура станет равной $T^{(e)}$. Чтобы произвести второй элементарный акт равновесного подвода теплоты, надо отключить от системы первый нагреватель и соединить ее со вторым нагревателем, температура которого на ε_T больше температуры первого нагревателя, и т. д. Бесконечно следующие друг за другом элементарные акты равновесного подвода теплоты образуют квазистатический процесс подвода теплоты, в котором энтропия системы увеличивается на конечную величину:

$$\Delta S = S_2 - S_1.$$

Термин «квазистатический процесс» был введен в научный оборот автором одного из оригинальных аксиоматических построений термодинамики немецким математиком К. Каратеодори.

Отметим, что квазистатические процессы теплообмена требуют бесконечно большое количество нагревателей или холодильников.

Свойства равновесных взаимодействий для термодинамической системы таковы:

1) при их протекании разность давлений и температур в системе и в окружающей среде является бесконечно малой величиной;

- 2) количество внешнего энергетического воздействия $Q_k^{(e)}$ на систему является бесконечно малой величиной;
- 3) термодинамические параметры p , v , T , s системы меняются одинаковым образом в каждой точке объема системы;
- 4) прекращение внешнего равновесного воздействия ведет к мгновенному прекращению изменения параметров в системе;
- 5) при равновесных взаимодействиях система испытывает только запланированное внешнее воздействие и никаких побочных энергетических эффектов не возникает.

Третье свойство равновесных взаимодействий позволяет для термодинамической системы изображать их графически в системах координат $p-v$ и $T-s$. Такие диаграммы состояний вещества и квазистатических процессов строятся для массы $m = 1$ кг.

В диаграмме $p-v$ изображены элементарный акт расширения $a-b$ и сформировавшийся из последовательности таких актов квазистатический процесс расширения 1-2 (рис. 2.2).

В диаграмме $T-s$ изображены элементарный акт подвода теплоты $a-b$ и сформировавшийся из последовательности таких актов квазистатический процесс подвода теплоты 1-2 (рис. 2.3).

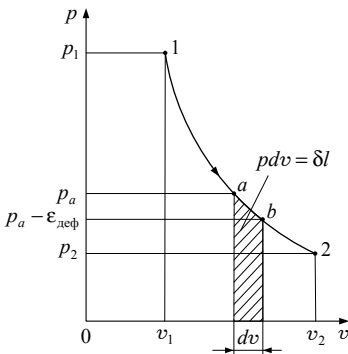


Рис. 2.2. Диаграмма $p-v$ для квазистатического процесса

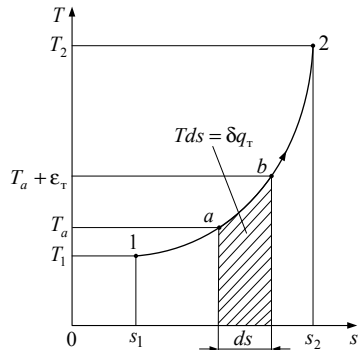


Рис. 2.3. Диаграмма $T-s$ для квазистатического процесса

Нетрудно видеть, что в диаграмме $p-v$ площадь криволинейной трапеции под линией элементарного акта равновесного расширения $a-b$ совпадает с элементарной работой δl , произведенной массой $m = 1$ кг, а площадь криволинейной трапеции под линией квазистатического процесса расширения 1-2 дает произведенную в нем

$$\text{работу: } l_{1-2} = \int_{v_1}^{v_2} p dv.$$

В диаграмме $T-s$ площадь криволинейной трапеции под линией $a-b$ элементарного акта равновесного подвода теплоты дает величину подведенного к массе $m = 1$ кг элементарного количества теплоты δq_T , а площадь криволинейной трапеции под линией квазистатического процесса подвода теплоты 1-2 дает величину подведенной в нем теплоты:

$$q_{T,1-2} = \int_{s_1}^{s_2} T ds.$$

Рассмотрение равновесных актов и квазистатических процессов энергообмена в $p-v$ - и $T-s$ -диаграммах свидетельствует о том, что работа и количество теплоты в них являются функцией процесса: они не определяются лишь начальными и конечными состояниями системы. Действительно, площади криволинейных трапеций под линиями равновесных актов и квазистатических процессов для термодформационной системы зависят от того, как соотносятся в них между собой затрачиваемая или получаемая работа и количества подводимой или отводимой теплоты.

Например, в авиационных двигателях сжатие воздуха во входном устройстве и в лопаточном компрессоре происходит без подвода и отвода теплоты, т. е. адиабатно, и при этом затрачивается определенная работа. В поршневых компрессорах создается возможность отвода теплоты в процессе сжатия воздуха и вследствие этого затрачивается меньше работы.

Точно так же количество подведенной или отведенной теплоты зависит от вида протекающего процесса. Так, если газ находится в баллоне, то подвод теплоты к нему осуществляется в изохорном процессе $V = \text{const}$, что приводит к заметному изменению температуры, так как работа не производится. А если подводить теплоту к газу, находящемуся в цилиндре под поршнем, то для изменения температуры газа приходится подводить большее количество теплоты, так как газ в цилиндре будет расширяться и производить работу.

2.2. Неравновесное взаимодействие системы с окружающей средой. Второй закон термодинамики в формулировке Р. Клаузиуса

В качестве примера такого взаимодействия термодинамической системы с окружающей средой рассмотрим неравновесное сжатие газа в цилиндре под поршнем (рис. 2.4).

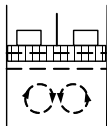


Рис. 2.4. Схема неравновесного сжатия газа в цилиндре под поршнем

Неравновесное сжатие газа будет иметь место в том случае, когда внешнее давление $p^{(e)}$ больше давления в газе $p^{(i)}$ на конечную величину Δp :

$$\Delta p = p^{(e)} - p^{(i)}. \quad (2.3)$$

Количество деформационного воздействия при неравновесном сжатии также будет конечной величиной $Q_{\text{деф}}$.

Чтобы осуществить первый акт неравновесного сжатия, надо на поршень, например, положить тело, более массивное, чем пылинка. При этом объем газа изменится на $\Delta_1 V$, а давление газа станет равным $p^{(e)}$. Для реализации второго акта неравновесного сжатия надо еще раз увеличить внешнее давление на конечную величину. Следующие друг за другом акты неравновесного сжатия образуют нестатический процесс сжатия, в котором объем газа уменьшается на конечную величину:

$$\Delta V = V_2 - V_1.$$

Неравновесный теплообмен системы с окружающей средой будет иметь место в том случае, когда внешняя температура (температура нагревателей или холодильников) $T^{(e)}$ отличается от температуры в системе $T^{(i)}$ на конечную величину ΔT :

$$T^{(e)} - T^{(i)} = \Delta T. \quad (2.4)$$

Количество термического воздействия при неравновесном теплообмене также будет конечной величиной Q_T .

Чтобы осуществить, например, первый акт неравновесного подвода теплоты, надо систему соединить с первым нагревателем, у которого температура $T_1^{(e)}$ на $\Delta_1 T$ больше, чем в системе. При этом энтропия системы увеличится на конечную величину $\Delta_1 S$, а ее температура станет равной $T_1^{(e)}$. Для реализации второго акта неравновесного подвода теплоты надо отключить от системы первый нагреватель и соединить ее со вторым нагревателем, температура которого $T_2^{(e)}$ на $\Delta_2 T$ больше температуры $T_1^{(e)}$ первого нагревателя, и т. д. Следующие друг за другом акты неравновесного подвода теплоты образуют нестатический процесс подвода теплоты, в котором энтропия системы увеличивается на конечную величину.

Свойства неравновесных взаимодействий для термодинамической системы таковы:

1) при их протекании разность давлений и температур в системе и в окружающей среде является конечной величиной;

2) количество внешнего энергетического воздействия $Q_k^{(e)}$ на систему является конечной величиной;

3) термодинамические параметры p , v , T , s системы меняются неодинаковым образом в разных точках объема системы и из-за этого невозможно изобразить изменение их состояния графически в системах координат $p-v$ и $T-s$;

4) прекращение внешнего неравновесного воздействия не приводит к мгновенному прекращению изменения параметров в системе;

5) при неравновесных взаимодействиях система испытывает не только запланированное внешнее воздействие, но и побочные энергетические воздействия.

Как показывают экспериментальные данные, при неравновесном сжатии газа в цилиндре давление p принимает большее значение непосредственно под поршнем, чем на удалении от него. Из-за неоднородности поля давления возникает вращательное движение газа, энергия которого механизмом вязкостного трения превращается в эквивалентное количество теплоты. Такое выделение теплоты в объеме газа приводит к росту его энтропии S . В итоге получается, что из-за неравновесного протекания процесса сжатия газа возник побочный

эффект подвода теплоты, и это можно выразить следующим энергетическим балансом:

$$Q_{\text{деф,irr}}^{(e)} = Q_{\text{деф}}^{(i)} + Q_{\text{кин}}^{(i)} = Q_{\text{деф}}^{(i)} + Q_{\Gamma}^{(i)}. \quad (2.5)$$

В формуле (2.5) обозначены: $Q_{\text{деф,irr}}^{(e)}$ – количество внешнего неравновесного деформационного воздействия на систему (нижний индекс *irr* от латинского слова *irreversio* – невозвращаемый); $Q_{\text{деф}}^{(i)}$ – количество воздействия, воспринятого системой как деформационное; $Q_{\text{кин}}^{(i)}$ – количество незапланированного кинетического воздействия на систему (кинетическая энергия вихрей в газе), которое превращается в эквивалентное количество незапланированного теплового воздействия на систему $Q_{\Gamma}^{(i)}$.

Можно показать, что такой же побочный (незапланированный) эффект подвода теплоты к системе и рост вследствие этого ее энтропии S имеет место во всех неравновесных *нетепловых* энергетических взаимодействиях системы с окружающей средой.

Из-за неравновесности протекания таких взаимодействий увеличивается не только энтропия системы, но и алгебраическая сумма энтропий системы и взаимодействующей с ней окружающей среды: увеличивается так называемая суммарная энтропия.

Отметим, что при равновесных нетепловых энергетических взаимодействиях системы с окружающей средой не изменяется не только энтропия системы, но и алгебраическая сумма энтропий системы и взаимодействующей с ней окружающей среды, так как при этом нет побочного (незапланированного) энергетического воздействия на систему и возникающего вследствие него эффекта выделения теплоты.

Обратимся к сравнительному анализу неравновесных и равновесных тепловых взаимодействий системы с окружающей средой. Пусть тела 1 и 2, имеющие различные термодинамические температуры, помещены в оболочку, которая идеально изолирована от энергообмена с внешними телами (рис. 2.5).

Соединим их между собой проводником теплоты, и пусть при этом будет самопроизвольно передано конечное количество теплоты Q_{Γ} от тела 1 с большей термодинамической температурой T_1 телу 2 с меньшей термодинамической температурой T_2 .

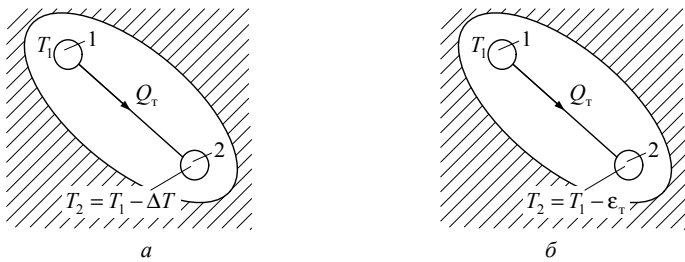


Рис. 2.5. Схема теплообмена между телами в оболочке:
 а – неравновесное взаимодействие; б – равновесное взаимодействие.

Будем считать, что неравновесный акт теплообмена между телами 1 и 2 не изменяет сколько-нибудь заметно их термодинамические температуры T_1 и T_2 . Тогда получаем изменения энтропии каждого из этих тел равными:

$$\Delta S_1 = -Q_\tau / T_1 < 0 \quad \text{и} \quad \Delta S_2 = Q_\tau / T_2 > 0, \quad (2.6)$$

что дает следующее изменение суммарной энтропии взаимодействующих тел:

$$\Delta S_\Sigma = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \Delta(S_1 + S_2) = -Q_\tau / T_1 + Q_\tau / T_2. \quad (2.7)$$

Рассмотрение формулы (2.7) приводит к выводу о том, что если теплообмен между телами 1 и 2 протекает неравновесно, т. е. если $T_1 = T_2 + \Delta T$, то их суммарная энтропия увеличивается:

$$\Delta S_\Sigma = \Delta(S_1 + S_2) > 0. \quad (2.8)$$

При равновесном акте теплового взаимодействия разность температур между телами 1 и 2 бесконечно мала ($T_1 = T_2 + \epsilon_\tau$ при $\epsilon_\tau \rightarrow 0$) и передается элементарное количество теплоты δQ_τ .

Изменение энтропии каждого из тел в акте равновесного теплообмена определяется из соотношения (1.24):

$$\delta Q_\tau = T dS,$$

откуда следует:

$$dS_1 = -\delta Q_\tau / T_1 < 0 \quad \text{и} \quad dS_2 = \delta Q_\tau / T_2 > 0. \quad (2.9)$$

При этом изменение суммарной энтропии взаимодействующих тел равно

$$\begin{aligned} dS_\Sigma &= dS_1 + dS_2 = d(S_1 + S_2) = -\delta Q_\tau / T_1 + \delta Q_\tau / T_2 = \\ &= -\delta Q_\tau / T_1 + \delta Q_\tau / (T_1 - \epsilon_\tau) = \frac{\epsilon_\tau \delta Q_\tau}{T_1(T_1 - \epsilon_\tau)} = O(\epsilon_\tau^2). \end{aligned} \quad (2.10)$$

Рассмотрение формулы (2.10) приводит к выводу о том, что если теплообмен между телами 1 и 2 протекает равновесно, то их суммарная энтропия изменяется на величину dS_{Σ} , являющуюся бесконечно малой второго порядка относительно $\epsilon_T \rightarrow 0$.

Конечное количество теплоты Q_T может быть передано в обратимом процессе, составленном из следующих друг за другом бесконечно большого количества актов равновесного взаимодействия системы с окружающей средой. Пусть их число равно M_1 , являющимся бесконечно большой величиной первого порядка относительно ϵ_T^{-1} при $\epsilon_T \rightarrow 0$, т. е. $M_1 = O(\epsilon_T^{-1})$. Тогда справедливо следующее равенство:

$$O(\epsilon_T^2) \cdot M_1 = O(\epsilon_T^2) \cdot O(\epsilon_T^{-1}) = O(\epsilon_T). \quad (2.11)$$

Общепринято полагать правые части (2.10), (2.11) равными нулю.

Таким образом, совместное рассмотрение нетепловых и теплового взаимодействия между телами (между системой и окружающей средой) приводит к выводу о том, что если они протекают равновесно, то суммарная энтропия взаимодействующих тел не изменяется, а при неравновесных взаимодействиях она увеличивается, т. е. в процессах энергообмена имеют место соотношения:

$$dS_{\Sigma} = 0 \quad \text{и} \quad \Delta S_{\Sigma} > 0,$$

которые принято объединять в нестрогое неравенство:

$$dS_{\Sigma} \geq 0. \quad (2.12)$$

Именно так и формулируется второй закон термодинамики, установленный Р. Клаузиусом в 1867 г. На нем термодинамика базируется как наука, в то время как первый закон термодинамики входит в объем предварительных знаний при ее построении.

2.3. Соотношение между первым и вторым законами термодинамики

Первый закон термодинамики требует лишь того, чтобы изменение внутренней энергии системы было бы в точности равно алгебраической сумме количеств энергетических воздействий на нее. Он

«не отслеживает» пути, по которому возможны процессы энергообмена между системой и окружающей средой.

Второй закон термодинамики указывает на допустимые пути для энергообмена между телами: они могут быть только такими, чтобы суммарная энтропия взаимодействующих тел оставалась неизменной (при равновесных взаимодействиях) либо увеличивалась (при неравновесных взаимодействиях). Например, второй закон термодинамики запрещает самопроизвольный переход теплоты от холодного тела к теплему без изменений в окружающей среде, которые принято называть компенсационным эффектом. Формулировка Р. Клаузиуса 1850 г. была такова: «Теплота не может сама собой переходить от более холодного тела к более нагретому». Так, при работе холодильных машин и тепловых насосов теплота переносится от холодных тел к теплым, однако этот процесс не происходит самопроизвольно: в качестве компенсационного эффекта в парокомпрессорных холодильных машинах выступает затрачиваемая ими работа, отбираемая от ее аккумуляторов, а в абсорбционных холодильных машинах используется теплота от специального источника.

Нетрудно рассчитать, что при самопроизвольном переходе теплоты от холодных тел к теплым получилось бы уменьшение суммарной энтропии этих тел. Последнее невозможно в силу второго закона термодинамики в обобщенной формулировке Р. Клаузиуса, которой соответствует неравенство (2.12).

2.4. Второй закон термодинамики в формулировке М. Планка

Суть этой формулировки такова: невозможно создание теплового двигателя, который был бы способен преобразовывать в работу теплоту от одного источника. Известный физикохимик, лауреат Нобелевской премии В. Оствальд назвал таким образом действующий тепловой двигатель вечным двигателем второго рода. С использованием этого термина второй закон термодинамики в формулировке М. Планка таков: невозможно создание вечного двигателя второго рода. Его работа не противоречит первому закону термодинамики, т. е. закону сохранения и превращения энергии, в отличие от вечного двигателя первого рода, работа которого, как известно, нарушает этот закон.

Вечным такой двигатель назвали потому, что, согласно произведенным расчетам при его работе, например, в течение 1000 лет и выработке энергии мощностью более 10^{13} Вт (такова мощность современного энергопотребления в мире) при «высасывании» теплоты из Мирового океана, масса воды в котором составляет $1,42 \cdot 10^{21}$ кг, температура в нем понизилась бы менее чем на 0,1 градуса.

Покажем схематически, что работа такого двигателя нарушала бы второй закон термодинамики в обобщенной формулировке Р. Клаузиуса.

Пусть, например, вечный двигатель второго рода работает и «высасывает» теплоту из тела с низкой температурой и на 100% превращает его в работу. Затем эта работа, например механизмом трения о поверхность более теплого тела, снова превращается в теплоту: процесс превращения работы на 100% в теплоту вполне реализуем и не нарушает второй закон термодинамики. Конечным итогом работы такого воображаемого двигателя явился бы переход теплоты от тела с низкой температурой к телу с высокой температурой без компенсационного эффекта, что привело бы к уменьшению суммарной энтропии взаимодействующих тел (алгебраической суммы энтропии холодного тела и теплого тела) и нарушало бы второй закон термодинамики в формулировке Р. Клаузиуса. Таким образом, создание вечного двигателя второго рода невозможно. Реально работающие тепловые двигатели не могут на 100% превращать количество теплоты Q'_T , переданной рабочему телу от нагревателей, в работу. Они производят работу $L_{\text{дв}} = L_{\text{ц}} < Q'_T$, так как часть подведенной теплоты неизбежно приходится отдавать в окружающую среду (в холодильники), т. е. для любого теплового двигателя в составе окружающей среды находятся не только нагреватели, но и холодильники.

Невозможность создания вечного двигателя второго рода вызвана качественным различием между формами передачи энергии в виде теплоты и работы расширения. Первая из них обусловлена хаотическим движением атомов и молекул, а вторая – направленным движением материи (возвратно-поступательным движением поршня, вращательным движением коленчатого вала поршневого двигателя или ротора турбины и др.) и невозможностью полностью превратить энергию хаотического движения в энергию направленных форм движения.

В заключение считаем необходимым обратить внимание на следующее. Изучение в п. 2.1, 2.2 свойств равновесных и неравновесных взаимодействий и формирующихся из их последовательности квазистатических и нестатических процессов базировалось на исходном положении о термодинамически равновесном состоянии и привело к установлению второго начала термодинамики. Основываясь на нем, М. Планк разделил процессы энергообмена на обратимые и необратимые. После завершения обратимых процессов возвращение системы в исходное состояние можно осуществить без каких-либо изменений в окружающей среде, а при необратимых процессах требуется компенсационный эффект. Отметим также, что в обратимых процессах система проходит через одни и те же промежуточные состояния как в прямом направлении от начального состояния к конечному, так и в обратном направлении.

3. ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ТЕРМОДИНАМИКИ (ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ)

Характеристические функции термодинамики (термодинамические потенциалы) и основывающиеся на их использовании дифференциальные уравнения позволяют устанавливать важнейшие свойства рабочих тел и процессов [13]. Они были введены в 1869 г. Ф. Массье и изучены в 1878 г. Дж. Гиббсом и в 1882 г. Г. Гельмгольцем.

3.1. Характеристические функции термодинамики и дифференциальные соотношения

Под характеристическими понимаются функции, частная производная от которых по какому-либо термодинамическому параметру дает сопряженный с ним параметр в энергетическом воздействии при прочих фиксированных параметрах.

В дальнейшем изложении чаще всего будут использоваться приводимые ниже четыре характеристические функции, с привлечением которых получены четыре дифференциальных соотношения. Для удобства ссылок они здесь пронумерованы. Полагаем, что характеристические функции имеют первые и вторые производные, которые непрерывны в окрестности любого состояния системы, и поэтому изменение порядка дифференцирования таких функций по двум переменным приводит к одному и тому же результату: это составляет суть теоремы Шварца, известной из курса высшей математики.

1. Характеристической функцией является внутренняя энергия системы u , дифференциал которой для термодинамической системы в соответствии с формулой (1.27) равен

$$du = Tds - pdv,$$

так что имеем внутреннюю энергию системы в виде

$$u = u(s, v). \quad (3.1)$$

Дифференциал функции двух переменных (3.1) таков:

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_v ds + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_s dv. \quad (3.2)$$

Сравнивая множители при ds и dv в (1.27) и (3.2), получаем значения двух термодинамических параметров:

$$T = \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_v, \quad (3.3)$$

$$-p = \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_s. \quad (3.4)$$

Отсюда следует, что внутренняя энергия u действительно является характеристической функцией.

Взяв производные от обеих частей (3.3) и (3.4) по v и s соответственно, получаем равенства:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_s = \frac{\partial^2 u}{\partial s \partial v}, \quad (3.5)$$

$$-\left(\frac{\partial p}{\partial s} \right)_v = \frac{\partial^2 u}{\partial v \partial s}, \quad (3.6)$$

правые части которых совпадают друг с другом.

Поэтому приравнивание левых частей в (3.5) и (3.6) дает первое дифференциальное соотношение термодинамики (первое уравнение Максвелла):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_s = -\left(\frac{\partial p}{\partial s} \right)_v. \quad (3.7)$$

2. Характеристической функцией является энтальпия системы h , которая определяется как функция состояния термодинамической системы, равная сумме внутренней энергии и произведения объема на давление:

$$h = u + pv. \quad (3.8)$$

С привлечением первого закона термодинамики в записи (1.27) ее дифференциал для термодинамической системы равен

$$dh = du + d(pv) = Tds + vdp, \quad (3.9)$$

так что имеем энтальпию системы в виде

$$h = h(s, p). \quad (3.10)$$

Дифференциал функции двух переменных (3.10) таков:

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial s} \right)_p ds + \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_s dp. \quad (3.11)$$

Сравнивая множители при ds и dp в (3.9) и (3.11), получаем значения двух термодинамических параметров:

$$T = \left(\frac{\partial h}{\partial s} \right)_p, \quad (3.12)$$

$$v = \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_s. \quad (3.13)$$

Отсюда следует, что энтальпия h действительно является характеристической функцией.

Взяв производные от обеих частей (3.12) и (3.13) по p и s соответственно, получаем равенства:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s = \frac{\partial^2 h}{\partial s \partial p}, \quad (3.14)$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial s} \right)_p = \frac{\partial^2 h}{\partial p \partial s}, \quad (3.15)$$

правые части которых совпадают друг с другом.

Поэтому приравнивание левых частей в (3.14) и (3.15) дает второе дифференциальное соотношение термодинамики (второе уравнение Максвелла):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial s} \right)_p. \quad (3.16)$$

3. Характеристической функцией является свободная внутренняя энергия (свободная энергия Гельмгольца) системы f , которая определяется как

$$f = u - Ts. \quad (3.17)$$

Ее дифференциал для термодинамической системы равен

$$df = du - d(Ts) = -pdv - sdT, \quad (3.18)$$

так что имеем формулу для свободной энергии системы в виде

$$f = f(v, T). \quad (3.19)$$

Дифференциал функции двух переменных (3.19) таков:

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial v} \right)_T dv + \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_v dT. \quad (3.20)$$

Сравнивая множители при dv и dT в (3.18) и (3.20), получаем значения двух термодинамических параметров:

$$-p = \left(\frac{\partial f}{\partial v} \right)_T, \quad (3.21)$$

$$-s = \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_v. \quad (3.22)$$

Отсюда следует, что свободная энергия f действительно является характеристической функцией.

Взяв производные от обеих частей (3.21) и (3.22) по T и v соответственно, получаем равенства:

$$-\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{\partial^2 f}{\partial v \partial T}, \quad (3.23)$$

$$-\left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = \frac{\partial^2 f}{\partial T \partial v}, \quad (3.24)$$

правые части которых совпадают друг с другом.

Поэтому приравнивание левых частей в (3.23) и (3.24) дает третье дифференциальное соотношение термодинамики (третье уравнение Максвелла):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T. \quad (3.25)$$

4. Характеристической функцией является свободная энтальпия (свободная энергия Гиббса) системы φ :

$$\varphi = h - Ts, \quad (3.26)$$

дифференциал которой для термодинамической системы равен

$$d\varphi = dh - d(Ts) = vdp - sdT, \quad (3.27)$$

так что имеем формулу для свободной энтальпии системы в виде

$$\varphi = \varphi(p, T). \quad (3.28)$$

Дифференциал функции двух переменных (3.28) таков:

$$d\varphi = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_p dT. \quad (3.29)$$

Сравнивая множители при dp и dT в (3.27) и (3.29), получаем значения двух термодинамических параметров:

$$v = \left(\frac{\partial \phi}{\partial p} \right)_T, \quad (3.30)$$

$$-s = \left(\frac{\partial \phi}{\partial T} \right)_p. \quad (3.31)$$

Отсюда следует, что свободная энтальпия ϕ действительно является характеристической функцией.

Взяв производные от обеих частей (3.30) и (3.31) по T и p соответственно, получаем два соотношения:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{\partial^2 \phi}{\partial p \partial T}, \quad (3.32)$$

$$-\left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T = \frac{\partial^2 \phi}{\partial T \partial p}. \quad (3.33)$$

Правые части (3.32) и (3.33) равны друг другу, и поэтому приравнивание левых частей в (3.32) и (3.33) дает четвертое дифференциальное соотношение термодинамики (четвертое уравнение Максвелла):

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = -\left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T. \quad (3.34)$$

3.2. Применение дифференциальных соотношений термодинамики к изучению характеристических функций

Первоначально выясним вопрос о том, зависит ли внутренняя энергия вещества u от изменения объема v в изотермическом процессе. Таким образом, требуется вычислить величину производной $\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T$, для чего разделим обе части уравнения (1.27) на dv и, наложив ограничение $T = \text{const}$, получим равенство

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T - p. \quad (3.35)$$

Используем третье дифференциальное соотношение термодинамики (3.25), согласно которому $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T$, и тогда вместо (3.35) имеем искомую производную равной

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p. \quad (3.36)$$

Для установления зависимости внутренней энергии от изменения давления при постоянной температуре достаточно с привлечением (3.36) выполнить следующее элементарное преобразование:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p \right] \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T, \quad (3.36')$$

которое правомерно в том случае, когда внутренняя энергия u при $T = \text{const}$ зависит от давления p опосредованно, т. е. через зависимость v от p .

Рассмотрение формул (3.36) и (3.36') свидетельствует о том, что внутренняя энергия реальных веществ при постоянной температуре зависит от изменения объема v и давления p , так как для них при постоянном объеме v давление p непропорционально температуре T , т. е. $p \neq \text{const} \cdot T$ (второй множитель в (3.36') не равен нулю).

Для частного случая идеального газа, уравнение состояния которого $pv = RT_\Gamma$, имеем $\left(\frac{\partial p}{\partial T_\Gamma}\right)_v = \frac{p}{T_\Gamma}$, так что формула (3.36) принимает вид

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T_\Gamma}\right)_v \left(\frac{\partial T_\Gamma}{\partial T}\right)_v - p = T \frac{p}{T_\Gamma} \left(\frac{\partial T_\Gamma}{\partial T}\right)_v - p. \quad (3.37)$$

Преобразование, выполненное для левой части (3.37), правомерно в том случае, когда давление p при $v = \text{const}$ зависит от термодинамической температуры T опосредованно, т. е. через предполагаемую зависимость T_Γ от T .

В соответствии с результатами опытов Д. Джоуля внутренняя энергия идеального газа в изотермическом процессе не зависит от изменения объема, т. е. для него справедливо равенство

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = 0. \quad (3.38)$$

Тогда на основании формулы (3.37) получается, что независимости внутренней энергии идеального газа от изменения объема в изотермическом процессе соответствует совпадение идеально-газовой и термодинамической температуры: $T = T_T$.

Тем самым, на наш взгляд, дано одно из доказательств совпадения идеально-газовой и термодинамической температуры.

Считаем необходимым снова подчеркнуть, что этот результат получен с привлечением опытных данных Д. Джоуля о независимости внутренней энергии идеального газа от изменения объема в изотермическом процессе при правомерности расчета элементарного количества теплоты по формуле $\delta q_T = T ds$ (именно эта формула лежит в основе всех дифференциальных соотношений термодинамики).

Общепринятый способ доказательства совпадения идеально-газовой и термодинамической температуры дан в п. 8.3.

Далее, при $T = \text{const}$ с привлечением (3.38) для идеального газа следует также

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = 0, \quad (3.39)$$

так как $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \neq 0$.

Преобразование, выполненное для левой части (3.39), правомерно в том случае, когда внутренняя энергия u при $T = \text{const}$ зависит от давления p опосредованно через зависимость v от p .

Тем самым приходим к выводу о том, что внутренняя энергия идеального газа при постоянной температуре не зависит ни от изменения объема, ни от изменения давления.

К аналогичным выводам на основании соответствующих выкладок можно прийти, анализируя поведение энтальпии вещества. В этом случае, разделив обе части уравнения (3.9) на dp и наложив ограничение $T = \text{const}$, имеем равенство

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = T \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T + v. \quad (3.40)$$

Используем четвертое дифференциальное соотношение термодинамики, согласно которому $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T$, и вместо (3.40) получим искомую производную равной

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + v. \quad (3.41)$$

Для выяснения зависимости энтальпии от изменения объема при постоянной температуре достаточно с привлечением (3.41) выполнить следующие элементарные преобразования:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = \left[-T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + v\right] \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T. \quad (3.41')$$

Преобразование левой части формулы (3.41') правомерно в том случае, когда энтальпия h при $T = \text{const}$ зависит от объема v опосредованно, т. е. через зависимость p от v .

Рассмотрение формул (3.41) и (3.41') свидетельствует о том, что энтальпия реальных веществ при постоянной температуре зависит от изменения давления p и объема v , так как для них при постоянном давлении p объем v непропорционален температуре T (второй множитель в правой части (3.41') не равен нулю).

Для идеального газа, уравнение состояния которого $pv = RT_g$, можно показать, что $\left(\frac{\partial v}{\partial T_g}\right)_p = \frac{v}{T_g}$, и тогда вместо (3.41) получаем

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + v = -T\left(\frac{\partial v}{\partial T_g}\right)_p \left(\frac{\partial T_g}{\partial T}\right)_p + v = -T\frac{v}{T_g}\left(\frac{\partial T_g}{\partial T}\right)_p + v. \quad (3.42)$$

Преобразования, использованные при получении формулы (3.42), правомерны в том случае, если в изобарном процессе v зависит от T опосредованно, т. е. для v , зависящего от T_g , и наличии функциональной связи между T_g и T .

При совпадении идеальной-газовой температуры T_g и термодинамической температуры T имеем

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = -T\frac{v}{T_g} + v = 0. \quad (3.42')$$

Далее, при $T = \text{const}$ для идеального газа получаем также

$$\left(\frac{\partial h}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0, \quad (3.43)$$

так как второй множитель в правой части (3.43) не равен нулю.

В итоге приходим к выводу о том, что и энтальпия идеального газа при постоянной температуре не зависит ни от изменения объема, ни от изменения давления. *Внутренняя энергия и энтальпия идеального газа зависят только от температуры, а их дифференциалы пропорциональны ее изменению.* В качестве коэффициентов пропорциональности между du и dT , dh и dT , как это показано в п. 4, выступают соответственно изохорная и изобарная теплоемкости c_v и c_p . Следовательно, становится актуальным вопрос об установлении зависимости этих теплоемкостей от термодинамических параметров p, v, T .

3.3. Термодинамические потенциалы

Характеристические функции, описанные в п. 3.1, принято называть также термодинамическими потенциалами (не смешивать с потенциалами взаимодействия, в качестве которых выступают такие термодинамические параметры, как температура, давление и др., указанные в п. 1.4).

Обратимся к вопросу о терминологии в данном вопросе и с этой целью для термодинамической системы рассмотрим математическую запись первого закона термодинамики, имеющего вид (см. (1.27)):

$$du = Tds - pdv.$$

Алгебраическая сумма $Tds - pdv$, в которой согласно (1.6):

$$p = f_1(s, v), \quad T = f_2(s, v),$$

как это представлено в курсе высшей математики (см., например, [13]), является полным дифференциалом при непрерывной дифференцируемости функций p и T и выполнении равенства

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = -\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v, \quad (3.44)$$

и, следовательно, в этой сумме параметры T и p – конечны.

В формуле (1.27) при анализе первого закона термодинамики для термодинамической системы отражен тот факт, что du – это полный дифференциал скалярной функции u .

Ее градиент равен

$$\text{grad } u = \vec{i} \frac{\partial u}{\partial s} + \vec{j} \frac{\partial u}{\partial v}, \quad (3.45)$$

где \vec{i} и \vec{j} – орт-векторы, $\frac{\partial u}{\partial s} = T$, $\frac{\partial u}{\partial v} = -p$.

Значит, внутренняя энергия системы u по определению является потенциалом векторного поля $\vec{a} = (T, -p)$. Изменение потенциала u не зависит от пути перехода системы из начального состояния в конечное, и круговой интеграл от du равен нулю (см. (1.2)): $\oint du = 0$.

Основываясь на аналогичных выкладках, можно показать, что к термодинамическим потенциалам относится не только рассмотренный здесь изохорно-изоэнтروпический потенциал $u(s, v)$ (внутренняя энергия), но также изохорно-изотермический потенциал $f(T, v)$ (потенциал Гельмгольца или свободная внутренняя энергия), изобарно-изоэнтروпический потенциал $h(s, p)$ (энтальпия) и, наконец, изобарно-изотермический потенциал $\phi(T, p)$ (потенциал Гиббса или свободная энтальпия).

В записи первого закона термодинамики (1.3) выделим элементарные количества термического и деформационного воздействия и получим следующие дифференциалы внутренней энергии, энтальпии, свободной внутренней энергии и свободной энтальпии:

$$du = \sum_{k=1}^n \delta q_k = Tds - pdv + \sum_{k=3}^n \delta q_k, \quad (3.46)$$

$$dh = d(u + pv) = Tds + vdp + \sum_{k=3}^n \delta q_k, \quad (3.47)$$

$$df = d(u - Ts) = -sdT - pdv + \sum_{k=3}^n \delta q_k, \quad (3.48)$$

$$d\phi = d(h - Ts) = -sdT + vdp + \sum_{k=3}^n \delta q_k, \quad (3.49)$$

где n – количество форм передачи энергии работой сил иного происхождения, нежели разность давлений, которой обмениваются между собой система и окружающая среда.

Рассмотрение формул (3.46)–(3.49) показывает, что при изохорно-изоэнтروпическом ($v = \text{const}$, $s = \text{const}$), изобарно-изоэнтропическом ($p = \text{const}$, $s = \text{const}$), изохорно-изотермическом ($v = \text{const}$, $T = \text{const}$) и, наконец, изобарно-изотермическом ($p = \text{const}$, $T = \text{const}$) сопряжении системы с окружающей средой алгебраическая сумма элементарных количеств равновесных нетепловых и недеформационных воздействий на систему рассчитывается по формуле

$$\sum_{k=3}^n \delta q_k = du|_{s,v} = dh|_{s,p} = df|_{T,v} = d\phi|_{T,p}. \quad (3.50)$$

Так, например, при протекании химической реакции в сосуде ($v = \text{const}$) с поддержанием постоянной температуры ($T = \text{const}$) имеем элементарное количество химического воздействия равным

$$\delta q_{\text{хим}} = df, \quad (3.51)$$

а при разложении электролита в ванне при постоянном давлении и температуре ($p = \text{const}$, $T = \text{const}$) элементарная работа переноса анионов и катионов из раствора к катоду и аноду определяется как

$$\delta q_{\text{эл}} = d\phi. \quad (3.52)$$

Названные здесь термодинамические потенциалы совпадают с соответствующими характеристическими функциями, указанными в п. 3.1. Каждый из термодинамических потенциалов (как и характеристические функции) является функцией состояния. Полезно отметить, что по аналогии с механикой, в которой работа в поле консервативных сил численно равна разности потенциалов в начальной и конечной точках пути, разность функций $u(s, v)$, $f(T, v)$, $h(s, p)$ и $\phi(T, p)$ дает полезную работу, которая могла бы быть произведена системой над окружающей средой при обратимом переходе от начального к конечному состоянию.

Укажем в заключение то, что для смесей идеальных газов с известной массовой долей k -го компонента \bar{m}_k в смеси изменение характеристических функций определяется по аддитивному закону, т. е. имеем для нее:

$$\begin{aligned} \Delta u_{\text{см}} &= \sum_{k=1}^n \Delta u_k \bar{m}_k, & \Delta h_{\text{см}} &= \sum_{k=1}^n \Delta h_k \bar{m}_k, & \Delta f_{\text{см}} &= \sum_{k=1}^n \Delta f_k \bar{m}_k, \\ \Delta \phi_{\text{см}} &= \sum_{k=1}^n \Delta \phi_k \bar{m}_k. \end{aligned}$$

3.4. Химический потенциал (потенциал химического взаимодействия и фазового перехода)

При химических реакциях и фазовых переходах имеет место изменение массы m компонентов или фаз соответственно: масса продуктов реакции или новой фазы увеличивается, а масса исходных веществ или старой фазы уменьшается. В этом случае для произвольной массы m термодинамические потенциалы таковы:

$$U(S, V) = mu(s, v), \quad (3.53)$$

$$F(T, V) = mf(T, v), \quad (3.54)$$

$$H(S, p) = mh(s, p), \quad (3.55)$$

$$\Phi(T, p) = m\phi(T, p). \quad (3.56)$$

Тогда в выражениях для полного дифференциала функций (3.53)–(3.56) появится слагаемое, содержащее дифференциал массы:

$$dU(S, V) = mdu(s, v) + u(s, v) dm, \quad (3.57)$$

$$dF(T, V) = mdf(T, v) + f(T, v) dm, \quad (3.58)$$

$$dH(S, p) = mdh(s, p) + h(s, p) dm, \quad (3.59)$$

$$d\Phi(T, p) = md\phi(T, p) + \phi(T, p) dm. \quad (3.60)$$

Появление вторых слагаемых в правой части формул (3.57)–(3.60) обусловлено протеканием химических реакций или изменением агрегатного состояния вещества при фазовых переходах.

Согласно предложению Д. Гиббса, о котором было сказано во введении, они могут быть рассчитаны с привлечением понятия химического потенциала (потенциала химического взаимодействия и фазового перехода), обозначаемого нами как $\mu_{\text{хим-фаз}}$, по формуле

$$\delta Q_{\text{хим-фаз}} = \mu_{\text{хим-фаз}} dm, \quad (3.61)$$

так что зависимости (3.57)–(3.60) можно записать еще в виде:

$$dU(S, V) = mdu(s, v) + \mu_{s,v} dm, \quad (3.62)$$

$$dF(T, V) = mdf(T, v) + \mu_{T,v} dm, \quad (3.63)$$

$$dH(S, p) = mdh(s, p) + \mu_{s,p} dm, \quad (3.64)$$

$$d\Phi(T, p) = md\phi(T, p) + \mu_{T,p} dm. \quad (3.65)$$

Сравнение формул (3.57) и (3.62), (3.58) и (3.63), (3.59) и (3.64), (3.60) и (3.65) дает величину потенциала химического взаимодейст-

вия и фазового перехода $\mu_{\text{хим-фаз}}$ равной удельным значениям внутренней энергии, свободной внутренней энергии, энтальпии и свободной энтальпии при постоянных значениях независимых переменных, соответствующих условиям протекания процесса:

$$\mu_{s,v} = u(s, v), \quad (3.66)$$

$$\mu_{T,v} = f(T, v), \quad (3.67)$$

$$\mu_{s,p} = h(s, p), \quad (3.68)$$

$$\mu_{T,p} = \varphi(T, p). \quad (3.69)$$

Таким образом, для соответствующих условий сопряжения системы с окружающей средой потенциал химического взаимодействия и фазового перехода μ совпадает с удельными значениями внутренней энергии u , свободной внутренней энергии f , энтальпии h и свободной энтальпии φ , являющихся термодинамическими потенциалами. Поэтому применяемый здесь термин «потенциал химического взаимодействия и фазового перехода» не отличается от традиционно используемого термина «химический потенциал».

Рассмотрение (3.62)–(3.64) дает следующие формулы для расчета величины потенциала химических взаимодействий и фазового перехода:

а) при $V = \text{const}$ и $S = \text{const}$ из (3.66) следует

$$\mu_{s,v} = \left(\frac{\partial U}{\partial m} \right)_{S,V}, \quad (3.70)$$

б) при $T = \text{const}$ и $V = \text{const}$ из (3.67) имеем

$$\mu_{T,v} = \left(\frac{\partial F}{\partial m} \right)_{T,V}, \quad (3.71)$$

в) при $S = \text{const}$ и $p = \text{const}$ из (3.68) следует

$$\mu_{s,p} = \left(\frac{\partial H}{\partial m} \right)_{S,p}, \quad (3.72)$$

г) при $T = \text{const}$ и $p = \text{const}$ из (3.69) имеем

$$\mu_{T,p} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial m} \right)_{T,p}. \quad (3.73)$$

Потенциал химического взаимодействия и фазового перехода (химический потенциал) численно равен работе по увеличению массы системы на единицу при определенных условиях ее сопряжения с окружающей средой.

4. ТЕПЛОЕМКОСТИ В ТЕРМОДИНАМИКЕ

4.1. Определение теплоемкостей и их взаимосвязь

При анализе термодинамических процессов приходится определять количество подводимой или отводимой теплоты. Как было показано в п. 1.5, количество теплоты рассчитывается по формуле (1.24):

$$\delta Q_T = T dS.$$

Таким образом, в термодинамике полагают, что имеется прямая пропорциональность между количеством теплоты δQ_T и изменением энтропии тела dS :

$$\delta Q_T \sim dS, \quad (4.1)$$

а в качестве коэффициента пропорциональности выступает термодинамическая температура T .

Однако задолго до введения понятия «энтропия» была создана наука об измерении количества теплоты – калориметрия. В ней ошибочно полагали, что имеется пропорциональность между количеством теплоты δQ_T и изменением температуры тела dT :

$$\delta Q_T \sim dT. \quad (4.2)$$

В качестве коэффициента пропорциональности между величинами δQ_T и dT была введена величина теплоемкости тела C , так что с учетом (4.2) имеем формулу для расчета количества теплоты в виде

$$\delta Q_T = C dT \quad (4.3)$$

и величину теплоемкости равной

$$C = \delta Q_T / dT. \quad (4.4)$$

Были накоплены обширные экспериментальные данные по теплоемкости различных веществ в изобарном процессе $p = \text{const}$ и в изохорном процессе $v = \text{const}$. Эти теплоемкости при фиксированной температуре называются истинными, они численно равны количеству теплоты, необходимой для изменения температуры на один градус, и соответственно обозначаются как C_p и C_V , а для единицы массы вещества (например, для $m = 1$ кг) они являются удельными массовыми и обозначаются как c_p и c_v .

Представляется очевидным, что для любых нормальных веществ разность между значениями c_p и c_v равна работе, производимой в

изобарном процессе $p = \text{const}$ единицей массы вещества при изменении его температуры на 1 K , т. е.

$$c_p - c_v = l_{p=\text{const}, \Delta T=1\text{K}}. \quad (4.5)$$

Это обусловлено тем, что в изохорном процессе $v = \text{const}$ работа расширения не производится, так как в нем вся подведенная теплота расходуется лишь на изменение внутренней энергии.

Напомним, что нормальными являются вещества, у которых при постоянном давлении с возрастанием температуры увеличивается объем: они преобладают в природе и в технике. Исключение составляют так называемые аномальные вещества, к которым, например, относится вода: для нее в интервале температур от 0 до 4°C (точнее, до $3,98^\circ\text{C}$) с уменьшением температуры объем увеличивается.

Величину работы изменения объема в (4.5) легко установить, например, для идеального газа, уравнение состояния которого согласно (1.9) известно

$$pv = RT.$$

Вычислим дифференциал от обеих частей (1.9) при $p = \text{const}$ и заменим дифференциалы dv и dT на конечные разности Δv и ΔT . Тогда получим величину работы единицы массы идеального газа в изобарном процессе, в котором его температура изменяется на $\Delta T = 1 \text{ K}$, равной

$$l_{p=\text{const}, \Delta T=1\text{K}} = p\Delta v = R, \quad (4.6)$$

и, как это будет показано также в п. 4.4, имеем вместо (4.5):

$$c_p - c_v = R. \quad (4.7)$$

Помимо изобарной и изохорной используются и другие теплоемкости вещества, так как рабочее тело участвует не только в процессах $p = \text{const}$ и $v = \text{const}$.

Так, например, в адиабатном процессе теплообмен системы с окружающей средой отсутствует – $\delta Q_T = 0$, а температура ее изменяется – $dT \neq 0$ (при адиабатном сжатии температура газа увеличивается, а при расширении – уменьшается), и на основании (4.4) имеем при этом $c_s = 0$.

В изотермическом процессе система участвует в теплообмене с окружающей средой, так что $\delta Q_T \neq 0$ (изотермическое расширение

возможно при подводе теплоты к газу: $\delta Q_T > 0$, и, наоборот, при изотермическом сжатии теплоту надо отводить: $\delta Q_T < 0$), а температура не изменяется – $T = \text{const}$ и $dT = 0$, и с привлечением (4.4) имеем $c_T = \pm\infty$.

Теплоемкости c_p и c_v зависят от термодинамических параметров p , v , T , и аналитически это можно установить лишь в отношении влияния на них изменения p и v .

4.2. Зависимость теплоемкостей c_v и c_p от термодинамических параметров p и v

Выясним, какова зависимость изохорной теплоемкости вещества c_v от изменения объема v в изотермических условиях, и для этого вычислим величину производной $\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T$.

В изохорном процессе $v = \text{const}$ элементарное количество теплоты для любого вещества равно

$$\delta q_{T, v = \text{const}} = (Tds)_v = c_v dT, \quad (4.8)$$

откуда следуют формулы:

$$c_v = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v, \quad (4.9)$$

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v} \right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial v} \left(T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v \right) \right]_T = T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T \right]_v = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v. \quad (4.10)$$

В формуле (4.10) использована замена порядка вычисления производной от правой части (4.9): ее вычисления по переменной v при $T = \text{const}$ заменены на вычисления производной по переменной T при $v = \text{const}$. После этого с привлечением третьего дифференциального соотношения термодинамики в виде (3.25):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T$$

произведена замена $\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T$ на равную ей производную $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$.

Выясним теперь, какова зависимость изохорной теплоемкости вещества от изменения давления при постоянной температуре. Для

этого после элементарных преобразований производной $\left(\frac{\partial c_v}{\partial p}\right)_T$ и с привлечением (4.10) получим ответ на поставленный вопрос в виде равенства

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T. \quad (4.11)$$

Преобразование, выполненное для левой части формулы (4.11), правомерно в том случае, когда изохорная теплоемкость c_v при $T = \text{const}$ зависит от давления p опосредованно, т. е. через зависимость v от p .

Рассмотрение формул (4.10) и (4.11) свидетельствует о том, что изохорная теплоемкость при постоянной температуре зависит от изменения объема v и давления p для всех реальных веществ: у них при постоянном объеме v давление p зависит от температуры T нелинейно (третий множитель в правой части (4.11) не равен нулю).

Для частного случая идеального газа использование уравнения Клапейрона $pv = RT$ дает второй множитель в правой части (4.10) и (4.11) равным нулю: $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v = 0$. Таким образом, получается, что для идеального газа изохорная теплоемкость при постоянной температуре не зависит ни от изменения объема, ни от изменения давления:

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = 0 \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial c_v}{\partial p}\right)_T = 0. \quad (4.12)$$

Установим зависимость изобарной теплоемкости c_p вещества от изменения давления p в изотермических условиях, т. е. величину производной $\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T$. В изобарном процессе $p = \text{const}$ элементарное

количество теплоты для любого вещества вычисляется как

$$\delta q_{T,p=\text{const}} = (Tds)_p = c_p dT, \quad (4.13)$$

откуда следуют формулы:

$$c_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p \quad (4.14)$$

и

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial p}\left(T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p\right)\right]_T = T\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T\right]_p = -T\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p. \quad (4.15)$$

В (4.15) использована замена порядка вычисления производной: ее вычисления по переменной p при $T = \text{const}$ заменены на вычисления производной по переменной T при $p = \text{const}$. После этого с привлечением четвертого дифференциального соотношения термодинамики в виде (3.34):

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

произведена замена $\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T$ на равную ей производную $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$.

Выясним теперь, какова зависимость изобарной теплоемкости вещества от изменения объема при постоянной температуре, т. е. вычислим производную $\left(\frac{\partial c_p}{\partial v}\right)_T$. После ее элементарных преобразований и с привлечением (4.15) получаем ответ на поставленный вопрос в виде

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T. \quad (4.16)$$

Преобразование, выполненное для левой части формулы (4.16), правомерно в том случае, когда изобарная теплоемкость c_p при $T = \text{const}$ зависит от объема v опосредованно, т. е. через зависимость p от v .

Рассмотрение формул (4.15) и (4.16) свидетельствует о том, что изобарная теплоемкость при постоянной температуре зависит от изменения давления p и объема v для всех реальных веществ: у них при постоянном давлении p объем v зависит от температуры T нелинейно (третий множитель в правой части (4.16) не равен нулю).

Для частного случая идеального газа использование уравнения Клапейрона $pv = RT$ дает множитель в правой части (4.10) и (4.11)

равным нулю: $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v = 0$, а в правых частях уравнений (4.15) и

(4.16) равен нулю множитель $\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p$. Таким образом, получается,

что для идеального газа и изохорная, и изобарная теплоемкости при постоянной температуре не зависят ни от изменения объема, ни от изменения давления, т. е. для него справедливы равенства:

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial c_v}{\partial p}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial c_p}{\partial v}\right)_T = 0. \quad (4.17)$$

4.3. Зависимость теплоемкостей c_v и c_p от температуры

Покажем, что аналитически невозможно установить зависимость c_p и c_v от изменения температуры, т. е. невозможно вычислить производные $\left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_p$ и $\left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_v$.

С учетом того, что теплоемкость вещества в любом процессе равна $c = Tds/dT$, имеем для последующего анализа соответственно подлежащие вычислению производные:

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(T\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p\right)_p \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(T\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v\right)_v.$$

Изменение порядка вычисления этих производных не приводит к возможности использования аппарата дифференциальных соотношений термодинамики. Таким образом, установить зависимость теплоемкостей c_p и c_v от температуры T возможно только экспериментально.

Между тем, например, для газов она весьма существенна: экспериментально доказано, что с ростом температуры их теплоемкости c_p и c_v возрастают (рис. 4.1).

При низких температурах молекулы многоатомного газа движутся хаотически поступательно, как в одноатомном газе.

При средних температурах реального газа в идеально-газовом состоянии теплота расходуется и на степени свободы вращательного движения, так что для роста температуры многоатомного газа приходится подводить теплоты больше, чем при низких температурах.

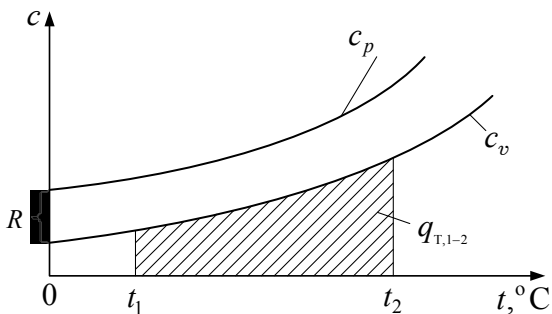


Рис. 4.1. Зависимость теплоемкостей c_p и c_v от температуры идеального газа

При высоких температурах добавляется еще и колебательное движение атомов в молекулах газа и для увеличения температуры приходится подводить еще большее количество теплоты, чем при низких и средних температурах.

Следовательно, теплоемкость газа при высоких температурах больше, чем теплоемкость при низких и средних температурах.

В справочном материале содержатся таблицы или графики для истинных теплоемкостей c_p и c_v газов и паров при различных значениях температуры и для их средних значений в интервалах от 0°C до различных значений температур, выбранных с определенным шагом.

С использованием табличных средних значений теплоемкости $c_m|_{0^\circ\text{C}}^{t_1}$ и $c_m|_{0^\circ\text{C}}^{t_2}$ получаем среднее значение теплоемкости на интервале температур $t \in [t_1; t_2]$ равным

$$c_m|_{t_1}^{t_2} = \frac{c_m|_{0^\circ\text{C}}^{t_2} \cdot t_2 - c_m|_{0^\circ\text{C}}^{t_1} \cdot t_1}{t_2 - t_1}. \quad (4.18)$$

Справедливость этой формулы легко устанавливается из сравнения площадей криволинейных трапеций на рис. 4.1, численно равных количествам подведенной теплоты в температурных диапазонах от 0°C до t_1 , от 0°C до t_2 и от t_1 до t_2 , приводящего к соотношению

$$q_{T,t_1-t_2} = q_{T,0^\circ\text{C}-t_2} - q_{T,0^\circ\text{C}-t_1}$$

или

$$c_m \Big|_{t_1}^{t_2} (t_2 - t_1) = c_m \Big|_{0^\circ \text{C}}^{t_2} (t_2 - 0^\circ \text{C}) - c_m \Big|_{0^\circ \text{C}}^{t_1} (t_1 - 0^\circ \text{C}).$$

В прил. 1 (табл. П. 1.2–П. 1.9) даны истинные и средние значения изохорной и изобарной теплоемкости некоторых газов.

4.4. Расчет изменения внутренней энергии и энтальпии вещества. Соотношение Р. Майера

При анализе термодинамических процессов приходится рассчитывать изменение внутренней энергии системы, основываясь на ранее установленной математической формулировке первого закона термодинамики для термодинамической системы в форме (1.5) и на формулах (1.24), (4.3) для расчета количества теплоты с использованием понятия энтропии s и теплоемкости c соответственно:

$$du = \delta q_T + \delta q_{\text{деф}} = \delta q_T - \delta l = Tds - pdv = cdT - pdv. \quad (4.19)$$

Отсюда следует зависимость

$$u = u(T, v)$$

и значение дифференциала внутренней энергии

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv. \quad (4.20)$$

Отметим, что исходная для (4.20) калорическая форма уравнения состояния $u = u(T, v)$ уже установлена без привлечения понятия теплоемкости в (1.29).

Для изохорного процесса с любым веществом на основании формул (1.24), (1.27) и (4.19) имеем

$$du_{v=\text{const}} = \delta q_{T, v=\text{const}} = (Tds)_{v=\text{const}} = c_v dT \quad (4.21)$$

и для него с привлечением (4.20) получаем для изохорного процесса зависимость

$$du_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT, \quad (4.22)$$

так что из (4.21) для расчета изохорной теплоемкости следует

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v. \quad (4.23)$$

Тогда формуле (4.20) можно придать вид

$$du = c_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv. \quad (4.24)$$

Опыт Д. Джоуля для процесса расширения идеального газа, дающий известное равенство (3.38):

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

позволяет получить из (4.24) формулу для расчета изменения его внутренней энергии в любом процессе:

$$du = c_v dT. \quad (4.25)$$

Рассмотрение формулы (4.25) свидетельствует о том, что в качестве коэффициента пропорциональности между величинами du и dT выступает изохорная теплоемкость c_v .

Конечное изменение внутренней энергии идеального газа при $c_v = c_v(T)$ в термодинамическом процессе таково:

$$\Delta u_{1-2} = \int_{T_1}^{T_2} c_v dT = c_{v,m} (T_2 - T_1), \quad (4.26)$$

где $c_{v,m}$ – среднее значение изохорной теплоемкости на интервале изменения температуры $T \in [T_1, T_2]$.

Обратимся теперь к расчету изменения энтальпии, введенной в п. 3.1 и равной по определению

$$h = u + pv,$$

дифференциал которой с учетом записи для du согласно формулам (1.27) и (4.3) для расчета количества теплоты с использованием энтропии и теплоемкости равен

$$dh = du + d(pv) = Tds - pdv + pdv + vdp = Tds + vdp = cdT + vdp. \quad (4.27)$$

Отсюда следуют зависимость

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

и значение дифференциала энтальпии

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T dp. \quad (4.28)$$

Отметим, что исходное для (4.28) калорическое уравнение $h = h(T, p)$ может быть установлено без привлечения понятия теплоемкости, если в (3.10) заменить энтропию s на равную ей согласно (1.6) функцию $s = f(T, p)$.

В изобарном процессе $p = \text{const}$ вместо (4.28) имеем

$$dh_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p dT \quad (4.29)$$

и из формулы (4.27) получаем зависимость для расчета изобарной теплоемкости

$$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p. \quad (4.30)$$

Тогда (4.28) можно придать вид

$$dh = c_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T dp. \quad (4.28')$$

Рассмотрение формулы (4.27) свидетельствует о том, что в изобарном процессе $p = \text{const}$ с любым веществом изменение энтальпии равно количеству подведенной или отведенной теплоты:

$$dh_{p=\text{const}} = \delta q_{T, p=\text{const}} = (Tds)_{p=\text{const}} = c_p dT. \quad (4.31)$$

С привлечением (3.42') имеем вместо (4.28') следующую формулу для расчета изменения энтальпии идеального газа в любом процессе:

$$dh = c_p dT, \quad (4.28'')$$

из которой следует, что в качестве коэффициента пропорциональности между величинами dh и dT выступает изобарная теплоемкость c_p .

Конечное изменение энтальпии идеального газа в любом термодинамическом процессе, в котором температура изменяется от значения T_1 до значения T_2 , при $c_p = c_p(T)$ таково:

$$\Delta h_{1-2} = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT = c_{p,m}(T_2 - T_1), \quad (4.32)$$

где $c_{p,m}$ – среднее значение изобарной теплоемкости на интервале изменения температуры $T \in [T_1, T_2]$.

В заключение покажем, что разность изобарной и изохорной теплоемкости идеального газа, определенная с привлечением формулы (4.19), совпадает с газовой постоянной R .

Согласно зависимости (4.25), изменение внутренней энергии идеального газа в любом термодинамическом процессе равно $du = c_v dT$, а между тем формальное использование (4.19) дает его для изобарного процесса таким:

$$du(p = \text{const}, T) = c_p dT - pdv = c_p dT - RdT. \quad (4.33)$$

Замена в (4.33) $du(p = \text{const}, T)$ на равное ему значение $c_v dT$ приводит к известному соотношению Р. Майера:

$$c_p - c_v = R, \quad (4.34)$$

физический смысл которого ясен из рассмотрения (4.6), (4.7).

Отметим, наконец, что для смеси идеальных газов выполняется условие аддитивности теплоемкостей составляющих компонентов c_k с массовой долей \bar{m}_k , т. е. имеем для ее вычисления зависимость

$$c_{\text{см}} = \sum_{k=1}^n c_k \bar{m}_k.$$

4.5. О границах использования теплоемкости в уравнении первого закона термодинамики

При использовании понятия теплоемкости для вычисления дифференциала внутренней энергии термодинамической системы согласно (4.19) имеем уравнение

$$du = cdT - pdv.$$

Внутренняя энергия системы обладает свойством потенциала и ее дифференциал является полным (см. п. 3.3). Это имеет место в том случае, если функции c и p в (4.19) непрерывно дифференцируемы по переменным T и v , т. е. при выполнении равенства

$$\left(\frac{\partial c}{\partial v}\right)_T = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v, \quad (4.35)$$

и, следовательно, величины c и p – конечны.

Последнее требование нарушается в изотермическом процессе ($T = \text{const}$), так как в нем теплоемкость вещества не ограничена: $c_T = \pm\infty$.

Формально после интегрирования обеих частей (4.19) и (4.35) получаем следующие зависимости для расчета теплоемкости и внут-

ренной энергии любого вещества через измеряемые термодинамические параметры:

$$c(v, T) = - \int_{v_0}^v \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v d\tilde{v} + \varphi_1(T) \quad (4.36)$$

и

$$u(v, T) = \int_{T_0}^T c(v, \tilde{T}) d\tilde{T} - \int_{v_0}^v p(\tilde{v}, T_0) d\tilde{v} + u(v_0, T_0). \quad (4.37)$$

В (4.36), (4.37) обозначены: v_0 и T_0 – удельный объем и термодинамическая температура системы в таком состоянии, при котором ее внутренняя энергия равна некоторой постоянной $u(v_0, T_0)$; $\varphi_1(T)$ – неопределенная температурная функция интегрирования.

Из рассмотрения формулы (4.36) следует, что теплоемкость системы c , как и ее внутренняя энергия u , являются функциями состояния: об этом свидетельствует наличие в структуре формул для них независимых переменных v и T .

Для частного случая идеального газа с учетом уравнения Клапейрона $p v = RT$ вместо (4.35) имеем соотношение

$$\left(\frac{\partial c}{\partial v} \right)_T = - \frac{R}{v}. \quad (4.38)$$

Тогда после интегрирования взамен (4.36) и (4.37) получаем зависимости:

$$c(v, T) = - \int_{v_0}^v \frac{R}{\tilde{v}} d\tilde{v} + \varphi_1(T) = -R \ln \frac{v}{v_0} + \varphi_1(T) \quad (4.39)$$

и

$$\begin{aligned} u(v, T) &= \int_{T_0}^T \left[-R \ln \frac{v}{v_0} + \varphi_1(\tilde{T}) \right] d\tilde{T} - \int_{v_0}^v \frac{RT_0}{\tilde{v}} d\tilde{v} + u(v_0, T_0) = \\ &= -R(T - T_0) \ln \frac{v}{v_0} + \int_{T_0}^T \varphi_1(\tilde{T}) d\tilde{T} - RT_0 \ln \frac{v}{v_0} + u(v_0, T_0) = \\ &= -RT \ln \frac{v}{v_0} + \int_{T_0}^T \varphi_1(\tilde{T}) d\tilde{T} + u(v_0, T_0). \end{aligned} \quad (4.40)$$

Заменим в (4.39), (4.40) v на p согласно уравнению Клапейрона $v = RT / p$, что дает следующие соотношения:

$$c(p, T) = -R \left(\ln \frac{T}{T_0} + \ln \frac{p_0}{p} \right) + \varphi_1(T) \quad (4.41)$$

и

$$u(p, T) = -RT \left(\ln \frac{T}{T_0} + \ln \frac{p_0}{p} \right) + \int_{T_0}^T \varphi_1(\tilde{T}) d\tilde{T} + u(p_0, T_0). \quad (4.42)$$

Вычисление производных от обеих частей (4.40) и (4.42) по v и p соответственно при $T = \text{const}$ приводит к их значениям, отличным от нуля, что не согласуется с результатами опытов Д. Джоуля, согласно которым имеем (см. формулы (3.38), (3.39)):

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

Выявленное противоречие объясняется неправомерным вычислением приведенных выше производных для изотермического процесса ($T = \text{const}$), так как для него действует ограничение на использование теплоемкости в уравнении первого закона термодинамики. В полной мере это относится и к использованию теплоемкости в уравнении для дифференциала энтальпии.

5. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

При теоретическом изучении термодинамических процессов предполагается, что они протекают квазистатически, т. е. обратимо.

5.1. Квазистатические (обратимые) политропный и основные процессы

В технической термодинамике принято рассматривать политропный процесс как достаточно удобный инструмент для анализа работы тепловых двигателей. Он протекает таким образом, что в каждом промежуточном состоянии и во всем процессе произведение давления p на степень V^n объема V постоянно:

$$pV^n = \text{const}, \quad (5.1)$$

где n – показатель политропы, который имеет постоянное значение.

5.1.1. Определение показателя политропы

Продифференцируем обе части (5.1) и получим последовательно равенства

$$V^n dp + nV^{n-1} p dV = 0 \quad (5.2)$$

и

$$n = -\frac{V dp}{p dV}. \quad (5.3)$$

Величину n устанавливают экспериментально, используя формулу (5.3) и графическую интерпретацию исследуемого процесса в диаграмме $p - V$, называемой индикаторной (рис. 5.1).

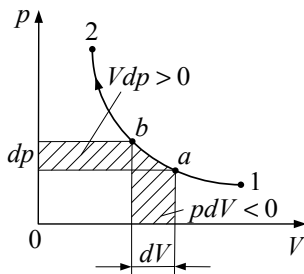


Рис. 5.1. Индикаторная диаграмма процесса 1–2

Нетрудно видеть, что модули числителя и знаменателя правой части (5.3) численно равны площадям заштрихованных криволинейных трапеций под участком $a - b$ процесса 1–2. Помимо этого, надо принять во внимание и знаки для dp и dV .

Если при этом на любом участке $a - b$ процесса 1–2 значение n одинаково, то оно присваивается всему процессу 1–2. В противном случае рассматривают несколько политропных процессов, каждый из которых характеризуется своим значением n .

Уравнения (5.1) и (5.3) для единицы массы принимают вид:

$$pv^n = \text{const} \quad (5.4)$$

и

$$n = -\frac{vdp}{pdv}. \quad (5.5)$$

Укажем, каковы значения показателя политропы n для основных термодинамических процессов.

Для изохорного процесса с любым веществом $v = \text{const}$ ($dv = 0$) и на основании (5.5) имеем $n_v = -\infty$ при подводе теплоты, так как при этом давление увеличивается ($dp > 0$), и $n_v = +\infty$ при отводе теплоты, так как при этом давление уменьшается ($dp < 0$).

Для изобарного процесса с любым веществом $p = \text{const}$ ($dp = 0$) и на основании (5.5) имеем $n_p = 0$.

Для изотермического процесса $T = \text{const}$ ($dT = 0$) и в случае идеального газа, дифференцируя уравнение состояния $pv = RT$, имеем сначала равенство $pdv = -vdp$ и с учетом формулы (5.5) получаем $n_T = 1$.

Для обратимого адиабатного (изоэнтروпийного) процесса $s = \text{const}$ ($ds = 0$) с любым веществом нахождение показателя политропы требует привлечения формул (1.27) и (3.9) для дифференциала внутренней энергии и энтальпии, имеющих соответственно вид:

$$du = Tds - pdv, \quad dh = Tds + vdp,$$

из которых следует:

$$-pdv = du - Tds, \quad vdp = dh - Tds.$$

Использование формулы (5.5) позволяет установить значение показателя политропы равным

$$n = -\frac{vdp}{pdv} = \frac{dh - Tds}{du - Tds}. \quad (5.6)$$

В адиабатном процессе теплообмен с окружающей средой отсутствует ($\delta Q_{T,s=\text{const}} = Tds = 0$), так что вместо (5.6) получаем формулу для нахождения показателя политропы, называемого в этом случае показателем адиабаты, для любого вещества в виде

$$n_s = \frac{dh}{du}. \quad (5.7)$$

В частном случае адиабатного процесса с идеальным газом на основании формул (4.24), (4.28'') имеем $du = c_v dT$, $dh = c_p dT$ и показатель адиабаты равным

$$n_s = k = c_p / c_v. \quad (5.8)$$

Величина $k > 1$, так как для идеального газа по соотношению Р. Майера имеем $c_p = c_v + R$.

В дальнейшем изложении процессы при $s = \text{const}$, которые часто называются изоэнтропными, изоэнтропийными или изоэнтропическими, будут называться и обратимыми адиабатными процессами. Нарушение обратимости процесса в условиях отсутствия теплообмена системы с окружающей средой, приводящее к росту энтропии, оговаривается отдельно.

5.1.2. Связь между параметрами системы на линии политропного и основных процессов

В формуле (5.4) содержится связь между параметрами p и v для этого процесса с любым веществом:

$$pv^n = \text{const}.$$

В частном случае идеального газа с учетом его уравнения состояния $pv = RT$ можно получить еще два вида связей на линии этого процесса. В самом деле, подставляя в левую часть (5.4) $p = RT/v$ и $v = RT/p$, получаем:

$$Tv^{n-1} = \text{const} \quad (5.9)$$

и

$$Tp^{(1-n)/n} = \text{const}. \quad (5.10)$$

Пусть система в политропном процессе из состояния 1 с параметрами p_1, v_1, T_1, s_1 переходит в состояние 2 с параметрами p_2, v_2, T_2, s_2 , которые для любого вещества связаны соотношениями:

$$p_1 v_1^n = p_2 v_2^n \quad \text{или} \quad p_1/p_2 = (v_2/v_1)^n. \quad (5.11)$$

Для идеального газа имеем также равенства:

$$T_1 v_1^{n-1} = T_2 v_2^{n-1} \quad \text{или} \quad T_1/T_2 = (v_2/v_1)^{n-1}, \quad (5.12)$$

$$T_1 p_1^{(1-n)/n} = T_2 p_2^{(1-n)/n} \quad \text{или} \quad T_1/T_2 = (p_2/p_1)^{(1-n)/n}. \quad (5.13)$$

Для основных термодинамических процессов имеем соотношения между параметрами на линии процесса 1–2, приводимые ниже.

Для изотермического процесса $T = \text{const}$ с идеальным газом показатель политропы равен $n_T = 1$ и использование (5.11) дает закон Бойля – Мариотта $p_1/p_2 = v_2/v_1$: в изотермическом процессе с идеальным газом во сколько раз увеличивается объем, во столько же раз уменьшается давление.

Для изобарного процесса $p = \text{const}$ показатель политропы равен $n_p = 0$ и использование (5.12) для идеального газа дает закон Гей-Люссака $v_1/v_2 = T_1/T_2$: в изобарном процессе с идеальным газом во сколько раз увеличивается объем, во столько же раз увеличивается температура.

Для изохорного процесса $v = \text{const}$ показатель политропы равен $n_v = \pm\infty$ и использование (5.13) для идеального газа дает закон Шарля $p_1/p_2 = T_1/T_2$: в изохорном процессе с идеальным газом во сколько раз увеличивается давление, во столько же раз увеличивается температура.

Для обратимого адиабатного процесса $s = \text{const}$ замена в (5.11), (5.12) и (5.13) показателя политропы n на величину показателя обратной адиабаты $n_s = k = c_p/c_v > 1$ для идеального газа дает связь между параметрами соответственно. Его запись в форме

$$p v^k = \text{const} \quad (5.11')$$

называется уравнением Пуассона, которому можно придать вид:

$$T v^{k-1} = \text{const}, \quad (5.12')$$

$$T_1/T_2 = (p_2/p_1)^{(1-k)/k}. \quad (5.13')$$

5.2. Расчет работы в политропном и в основных процессах

Согласно формуле (1.20'), элементарная работа расширения единицы массы вещества равна

$$\delta l = p dv.$$

Следовательно, работа расширения в любом процессе определяется как

$$l_{1-2} = \int_{v_1}^{v_2} p dv. \quad (5.14)$$

Для частного случая политропного процесса с любым веществом с привлечением уравнения (5.4):

$$pv^n = \text{const}$$

получаем связь между параметрами начального и произвольного состояния:

$$pv^n = p_1 v_1^n. \quad (5.15)$$

Из (5.15) находим текущее значение давления равным

$$p = \frac{p_1 v_1^n}{v^n}. \quad (5.16)$$

Его подстановка в правую часть (5.14) дает

$$l_{1-2} = \int_{v_1}^{v_2} p dv = p_1 v_1^n \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v^n} = \frac{p_1 v_1^n}{1-n} v^{1-n} \Big|_{v_1}^{v_2} = \frac{p_1 v_1}{n-1} \left(1 - \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^{n-1} \right). \quad (5.17)$$

Отношение начального v_1 и конечного v_2 объемов в термодинамическом процессе называется степенью сжатия или степенью расширения:

$$\varepsilon = v_1/v_2,$$

так что формулу (5.17) можно записать в виде

$$l_{1-2} = \frac{p_1 v_1}{n-1} (1 - \varepsilon^{n-1}). \quad (5.18)$$

Зависимостями (5.17), (5.18) пользуются для расчета работы в политропном процессе по известному изменению величины объема.

Выведем формулу для расчета работы по известному изменению давления в политропном процессе.

На линии политропного процесса выполняется соотношение (5.11):

$$p_1 v_1^n = p_2 v_2^n \quad \text{или} \quad (v_1/v_2)^n = p_2/p_1. \quad (5.19)$$

Из обеих частей (5.19) сначала извлечем корень n -й степени и обе части полученного равенства возведем в степень $n - 1$, так что имеем

$$(v_1/v_2)^{(n-1)} = (p_2/p_1)^{(n-1)/n} \quad (5.20)$$

и работу изменения объема равной

$$l_{1-2} = \frac{p_1 v_1}{n-1} \left(1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} \right) \quad \text{или} \quad l_{1-2} = \frac{p_1 v_1}{n-1} \left(1 - \pi^{\frac{n-1}{n}} \right), \quad (5.21)$$

где $\pi = p_2/p_1$ – называется степенью изменения давления в процессе.

Наконец, установим формулу для расчета работы по известному изменению температуры в политропном процессе. Это удастся сделать для частного случая идеального газа, когда на линии процесса выполняются равенства:

$$T_1 v_1^{n-1} = T_2 v_2^{n-1} \quad \text{или} \quad (v_1/v_2)^{n-1} = T_2/T_1.$$

Подставляя последнее равенство в (5.17), имеем искомую формулу:

$$l_{1-2} = \frac{p_1 v_1}{n-1} \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right) = \frac{R}{n-1} (T_1 - T_2). \quad (5.22)$$

При получении окончательного вида формулы (5.22) учтено, что для идеального газа справедливо уравнение Клапейрона $p_1 v_1 = R T_1$.

Запишем частные виды зависимостей для расчета работы в основных термодинамических процессах.

Для изохорного процесса $v = \text{const}$ показатель политропы равен $n = \pm\infty$ и использование формул (5.18), (5.21) и (5.22) дает $l_{1-2} = 0$. Таким образом, в изохорном процессе работа не производится и не затрачивается, так как не происходит изменения объема.

Для изобарного процесса $p = \text{const}$ показатель политропы равен $n = 0$ и использование (5.17) и (5.22) дает соответственно:

$$l_{1-2} = (p_1 v_1 / (-1)) [1 - v_2/v_1] = (p_1 v_1 / v_1) (v_2 - v_1) = p \Delta v, \quad (5.23)$$

$$l_{1-2} = R(T_2 - T_1). \quad (5.24)$$

Напомним, что формула (5.24) верна лишь для идеального газа.

Для изотермического процесса $T = \text{const}$ с идеальным газом показатель политропы равен $n = 1$ и использование формул (5.17), (5.21) и (5.22) приводит к неопределенности вида $0/0$. На основании уравнения Клапейрона имеем последовательно с использованием формулы (5.14):

$$pv = RT, \quad p = RT/v \quad \text{и} \quad l_{1-2} = \int_{v_1}^{v_2} p dv = RT \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v} = RT \ln \frac{v_2}{v_1}. \quad (5.25)$$

Для обратимого адиабатного процесса ($s = \text{const}$) с идеальным газом показатель политропы равен $n = k = c_p/c_v > 1$ и его подстановка в формулы (5.18), (5.21) и (5.22) дает зависимости для расчета величины работы расширения.

5.3. Применение первого закона термодинамики к основным термодинамическим процессам

Дифференциальная форма первого закона термодинамики для термодинамической системы представлена равенством (1.5’):

$$du = \delta q_T - \delta l.$$

Пусть система переходит из состояния 1 в состояние 2, т. е. совершает термодинамический процесс 1–2, и при этом в общем случае термодинамические параметры изменяются от значений p_1, v_1, T_1, s_1 до значений p_2, v_2, T_2, s_2 . Для такого процесса первый закон термодинамики можно записать в интегральном виде (1.3’’) как

$$\Delta u_{1-2} = q_{T,1-2} - l_{1-2} \quad (5.26)$$

или

$$q_{T,1-2} = \Delta u_{1-2} + l_{1-2}. \quad (5.27)$$

Из уравнения (5.27) следует, что теплота $q_{T,1-2}$, подведенная к телу, затрачивается на изменение его внутренней энергии на величину Δu_{1-2} и на производство работы расширения l_{1-2} .

Для основных термодинамических процессов рассмотрение (5.27) дает приводимые ниже результаты.

Для изохорного процесса $v = \text{const}$ имеем $l_{1-2} = 0$: в нем работа не производится и не затрачивается, так как не происходит изменения объема, и получаем равенство

$$q_{T,1-2} = \Delta u_{1-2}. \quad (5.28)$$

Отсюда следует, что теплота $q_{T,1-2}$, подведенная к телу в изохорном процессе, расходуется лишь на изменение его внутренней энергии.

Для изобарного процесса $p = \text{const}$ имеем $l_{1-2} \neq 0$ и получаем равенство

$$q_{T,1-2} = \Delta u_{1-2} + l_{1-2}. \quad (5.29)$$

Отсюда следует, что теплота $q_{T,1-2}$, подведенная к телу в изобарном процессе, расходуется на изменение его внутренней энергии и на производство работы.

Для изотермического процесса $T = \text{const}$ с идеальным газом согласно (4.24) изменение внутренней энергии равно нулю ($\Delta u_{1-2} = 0$) и тогда на основании (5.27) следует, что в изотермическом процессе с идеальным газом подведенная теплота полностью расходуется на производство работы:

$$q_{T,1-2} = l_{1-2}. \quad (5.30)$$

В обратимом адиабатном процессе ($s = \text{const}$) отсутствует теплообмен, т. е. в нем $q_{T,1-2} = 0$, и тогда на основании (5.27) следует, что в этом процессе работа производится за счет затраты такого же количества внутренней энергии системы:

$$l_{1-2} = -\Delta u_{1-2}. \quad (5.31)$$

5.4. Расчет количества теплоты в политропном и в основных процессах

В соответствии с формулами (1.24) и (4.3) элементарное количество теплоты, подведенной (или отведенной) к единице массы любого вещества с использованием теплоемкости c_n в политропном процессе, подсчитывается как

$$\delta q_T = (Tds)_n = c_n dT. \quad (5.32)$$

Основываясь на формуле (5.6) для определения показателя политропы:

$$n = -\frac{vdp}{pdv} = \frac{dh - Tds}{du - Tds}$$

и на формулах (4.24) и (4/28'') для дифференциалов внутренней энергии и энтальпии идеального газа:

$$du = c_v dT \quad \text{и} \quad dh = c_p dT,$$

получаем с привлечением (5.32):

$$n = \frac{c_p dT - c_n dT}{c_v dT - c_n dT} = \frac{c_p - c_n}{c_v - c_n} \quad (5.33)$$

и

$$c_n = c_v \frac{n - k}{n - 1}. \quad (5.34)$$

Рассмотрение формулы (5.33) свидетельствует о том, что $n = \text{const}$ лишь при постоянной теплоемкости вещества $c_n = \text{const}$ в политропном процессе. Изобарная c_p и изохорная c_v теплоемкости как частные значения c_n при этом также являются постоянными величинами.

Отсюда видна вся условность введения в рассмотрение политропного процесса для реальных газов в идеально-газовом состоянии, так как теплоемкость постоянна лишь для одноатомного идеального газа для принимаемой в физике модели.

В политропном процессе для реального газа в идеально-газовом состоянии с изменением температуры в диапазоне $T \in [T_1; T_2]$ среднее значение величины c_n рассчитывается как

$$c_{n,m} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} \left(c_v - \frac{R}{n-1} \right) dT = c_{v,m} - \frac{R}{n-1},$$

что приводит к следующей зависимости для определения количества теплоты:

$$q_{T,1-2} = \int_{T_1}^{T_2} c_n dT = \left(c_{v,m} - \frac{R}{n-1} \right) (T_2 - T_1). \quad (5.35)$$

Для изохорного ($n = \pm\infty$) и изобарного ($n=0$) процессов имеем формулы для расчета количества теплоты соответственно такими:

$$q_{T,1-2} = c_{v,m} (T_2 - T_1) \quad (5.36)$$

и

$$q_{T,1-2} = c_{p,m} (T_2 - T_1). \quad (5.37)$$

В изотермическом процессе $T = \text{const}$ с идеальным газом используем равенство для него количества теплоты количеству работы (см. (5.30)), так что получаем зависимость

$$q_{T,1-2} = l_{1-2} = RT \ln \frac{v_2}{v_1}. \quad (5.38)$$

Для обратимого адиабатного процесса $s = \text{const}$ ($n = k$) из формулы (5.35) имеем

$$q_{T,1-2} = 0, \quad (5.39)$$

что соответствует и определению признака этого процесса.

5.5. Расчет изменения энтропии в политропном и в основных процессах

В большинстве приложений технической термодинамики определяют не само значение энтропии, а ее изменение, расчет которого для любого вещества базируется на представлении (1.24) для элементарного количества теплоты:

$$\delta q_T = T ds,$$

откуда с учетом (4.3) следует формула для нахождения дифференциала удельной энтропии системы:

$$ds = \delta q_T / T = c_n dT / T \quad (5.40)$$

и его конечного изменения в термодинамическом процессе 1–2:

$$\Delta s_{1-2} = s_2 - s_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_n \frac{dT}{T} = c_{n,m} \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (5.41)$$

Для изохорного, изобарного и адиабатного процесса в правую часть формулы (5.41) вместо $c_{n,m}$ следует подставить $c_{v,m}$, $c_{p,m}$ и нуль соответственно. Следуя (1.24), для изотермического процесса с идеальным газом получаем

$$q_{T,1-2} = T \Delta s_{1-2} = RT \ln \frac{v_2}{v_1} \quad (5.42)$$

и тогда с учетом (5.28) имеем для него

$$\Delta s_{1-2} = R \ln \frac{v_2}{v_1}. \quad (5.43)$$

5.6. Графическое изображение политропного и основных процессов

Политропные и основные процессы графически изображаются в виде линий на плоскости в $p - v$ и $T - s$ координатах.

Сначала используем формулу (5.5) для определения показателя политропы

$$n = -\frac{vdp}{pdv} = \text{const},$$

откуда следует зависимость для тангенса угла наклона касательной к линии-политропе в каждой точке:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{n=\text{const}} = -n \frac{p}{v}. \quad (5.44)$$

Таким образом, тангенс угла наклона касательной к линии-политропе зависит от значения показателя политропы n для исследуемого процесса и от значений давления p и удельного объема v в каждой конкретной точке на линии процесса. Рассмотрение формулы (5.44) приводит к выводу о том, что линии процессов, проходящие через точку A , при $n > 0$ лежат во втором и четвертом квадрантах, а линии процессов при $n < 0$ – в первом и третьем квадрантах (рис. 5.2).

Запишем значения указанного выше тангенса угла для основных термодинамических процессов.

Для изохорного процесса $v = \text{const}$ показатель политропы равен $n = \pm\infty$ и использование формулы (5.44) дает

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{n=\pm\infty} = \mp\infty, \quad (5.45)$$

т. е. в $p - v$ координатах изохора представляет собой вертикальную линию 1 на рис. 5.2.

Для изобарного процесса $p = \text{const}$ показатель политропы равен $n = 0$ и использование формулы (5.44) дает

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{n=0} = 0, \quad (5.46)$$

т. е. в $p - v$ координатах изобара представляет собой горизонтальную линию 2.

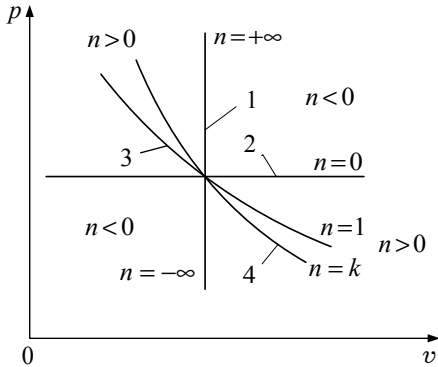


Рис. 5.2. Ход линий основных процессов в $p - v$ -диаграмме

Для изотермического процесса $T = \text{const}$ с идеальным газом показатель политропы равен $n = 1$ и использование формулы (5.44) дает

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{n=1} = -\frac{p}{v}, \quad (5.47)$$

т. е. в $p - v$ -диаграмме изотерма представляет собой равнобокую гиперболу 3 на рис. 5.2.

Для обратимого адиабатного процесса $s = \text{const}$ с идеальным газом показатель политропы равен $n = k = c_p/c_v > 1$ и использование формулы (5.44) дает

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{n=k>1} = -k \frac{p}{v}, \quad (5.48)$$

т. е. в $p - v$ координатах обратимая адиабата (изоэнтропа) при $k = \text{const}$ представляет собой неравнобокую гиперболу 4 на рис. 5.3.

Сравнение формул (5.47) и (5.48) приводит к выводу о том, что через одну и ту же точку в $p - v$ -диаграмме обратимая адиабата идет в k раз «круче» изотермы, так как $k > 1$, т. е. в этой диаграмме тангенсы угла наклона касательной к изоэнтропе и изотерме в точке их пересечения отличаются в k раз.

В основе изображения политропных процессов в $T-s$ координатах лежат формулы (1.24) и (4.3) для расчета элементарного количества теплоты:

$$\delta q_T = T ds \quad \text{и} \quad \delta q_T = c_n dT,$$

откуда следует равенство

$$c_n dT = T ds \quad (5.49)$$

и зависимость для тангенса угла наклона касательной к линии-политропе в каждой точке $T-s$ -диаграммы

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_{n=\text{const}} = \frac{T}{c_n}. \quad (5.50)$$

Для идеального газа с учетом (5.34) получаем

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_{n=\text{const}} = \frac{T}{c_v \frac{n-k}{n-1}}. \quad (5.50')$$

Анализ формулы (5.50') показывает, что имеют место следующие неравенства:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_n > 0 \quad \text{для } n \in (-\infty; 1) \cup (k; +\infty)$$

и

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_n < 0 \quad \text{для } n \in (1; k).$$

Нетрудно видеть, что второй и четвертый квадранты из $p-v$ -диаграммы (см. рис. 5.2) перешли в пространство между линиями $v = \text{const}$ ($n = \pm\infty$) и $p = \text{const}$ ($n = 0$) в $T-s$ -диаграмме (см. рис. 5.3).

Из формулы (5.50') следует, что в $T-s$ -диаграмме тангенс угла наклона касательной к линии-политропе идеального газа зависит от значения показателя политропы n для исследуемого процесса и показателя адиабаты k , от значений изохорной теплоемкости c_v и температуры T в каждой конкретной точке на линии процесса.

Запишем частные значения указанного выше тангенса для основных процессов, ход которых графически показан на рис. 5.3.

Для изохорного процесса $v = \text{const}$ показатель политропы равен $n = \pm\infty$ и использование формулы (5.50') дает

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_{n=\pm\infty} = \frac{T}{c_v}, \quad (5.51)$$

т. е. в $T-s$ -диаграмме изохора представляет собой экспоненту 1.

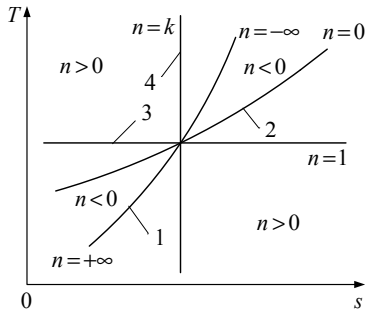


Рис. 5.3. Ход линий основных процессов в $T-s$ -диаграмме

Для изобарного процесса $p = \text{const}$ показатель политропы равен $n = 0$ и использование формулы (5.50') дает

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_{n=0} = \frac{T}{c_p}, \quad (5.52)$$

т. е. в $T-s$ -диаграмме изобара представляет собой экспоненту 2.

Сравнение правых частей формул (5.51) и (5.52) свидетельствует о том, что через одну и ту же точку $T-s$ -диаграммы изохора идет в k раз «круче» изобары.

Для изотермического процесса с идеальным газом показатель политропы равен $n = 1$ и использование формулы (5.50') дает

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_{n=1} = 0, \quad (5.53)$$

т. е. в $T-s$ -диаграмме изотерма представляет собой горизонтальную прямую 3.

Для обратимого адиабатного процесса ($s = \text{const}$) с идеальным газом показатель политропы равен $n = k = c_p/c_v > 1$ и использование (5.50') приводит к формуле

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_{n=k>1} = \pm\infty, \quad (5.54)$$

т. е. в $T-s$ -диаграмме обратимая адиабата (изоэнтропа) представляет собой вертикальную прямую 4.

Полученные выше соотношения для расчета характеристик политропного и основных процессов с идеальным газом систематизированы в табл. 5.1, в которой формулы, приводимые для расчета эксергии, описаны далее в п. 9.2.

Таблица 5.1
 Расчетные соотношения для обратимого термодинамического процесса (•1)–(•2) с идеальным газом

Процессы Характеристики	2	3	4	5	6
	Политропный	Изобарный	Изохорный	Изотермический	Адиабатический
	Однокомпонентный газ				
Уравнение процесса	$pv^n = \text{const}$	$p = \text{const}$	$v = \text{const}$	$T = \text{const}$	$s = \text{const}$
Показатель политропы n	$-\frac{vdp}{pdv}, \frac{c_n - c_p}{c_n - c_v}$	0	$\pm \infty$	1	$k = c_p / c_v$
Связь между пара- метрами на линии процесса	$pv^n = \text{const}$ $Tv^{n-1} = \text{const}$ $Tp^{\frac{n}{1-n}} = \text{const}$	$\frac{v}{T} = \text{const}$	$\frac{p}{T} = \text{const}$	$pv = \text{const}$	$pv^k = \text{const}$ $Tv^{k-1} = \text{const}$ $Tp^{\frac{k}{1-k}} = \text{const}$
Механическая работа l	$\frac{1}{n-1}(p_1v_1 - p_2v_2) =$ $\frac{R}{n-1}(T_1 - T_2)$	$p(v_2 - v_1)$	0	$RT \ln(v_2/v_1) =$ $= RT \ln(p_1/p_2)$	$\frac{1}{k-1}(p_1v_1 - p_2v_2) =$ $= \frac{R}{k-1}(T_1 - T_2)$
Располагаемая (техническая) работа $l_{\text{тех}}$	$n \cdot l$	0	$v(p_1 - p_2)$	$RT \ln(v_2/v_1) =$ $= RT \ln(p_1/p_2)$	$\frac{k}{k-1}(p_1v_1 - p_2v_2) =$ $= \frac{Rk}{k-1}(T_1 - T_2)$
Удельная теплоемкость c_n	$c_v \frac{n-k}{n-1} = \text{const}$	c_p	c_v	$\pm \infty$	0
Изменение внутрен- ней энергии Δu	$c_v(T_2 - T_1)$	$c_v(T_2 - T_1)$	$c_v(T_2 - T_1)$	0	$c_v(T_2 - T_1)$

1	2	3	4	5	6
Изменение энthalпии Δh	$c_p(T_2 - T_1)$	$c_p(T_2 - T_1)$	$c_p(T_2 - T_1)$	0	$c_p(T_2 - T_1)$
Количество теплоты q_T	$c(T_2 - T_1) = \Delta h + l$	$c_p(T_2 - T_1)$	$c_v(T_2 - T_1)$	$RT \ln(p_1/p_2)$	0
Изменение энтропии Δs	$c \ln(T_2/T_1) = c_v \frac{n-k}{n-1} \ln(T_2/T_1)$	$c_p \ln(T_2/T_1)$	$c_v \ln(T_2/T_1)$	$R \ln(v_2/v_1) = R \ln(p_1/p_2)$	0
Изменение эксергии Δex	$h_2 - h_1 - T_0(s_2 - s_1)$	$h_2 - h_1 - T_0(s_2 - s_1)$	$h_2 - h_1 - T_0(s_2 - s_1)$	$T_0(s_2 - s_1)$	$h_2 - h_1$
Газовая смесь					
Удельная теплоемкость c_{cm}	$c_{cm} = \sum_{k=1}^n c_k \bar{m}_k$				
Изменение внутренней энергии Δu_{cm}	$\Delta u_{cm} = \sum_{k=1}^n \Delta u_k \bar{m}_k = c_{v,cm}(T_2 - T_1)$				
Изменение энthalпии Δh_{cm}	$\Delta h_{cm} = \sum_{k=1}^n \Delta h_k \bar{m}_k = c_{p,cm}(T_2 - T_1)$				
Количество теплоты $q_{T,cm}$	$q_{T,cm} = \sum_{k=1}^n q_{T,k} \bar{m}_k = c_{cm}(T_2 - T_1)$				
Изменение энтропии Δs_{cm}	$\Delta s_{cm} = \sum_{k=1}^n \Delta s_k \bar{m}_k = c_{cm} \ln(T_2/T_1)$				
Изменение эксергии Δex_{cm}	$\Delta ex_{cm} = \sum \Delta ex_k \bar{m}_k$				

5.7. Термодинамические процессы с влажным воздухом

5.7.1. Основные характеристики влажного воздуха

В технической термодинамике и в теории кондиционирования воздух рассматривается как двойная (бинарная) смесь 1 кг сухого воздуха (первый компонент) и d кг паров воды (второй компонент). Величина d называется влагосодержанием. Таким образом, рассматриваются свойства и поведение массы $(1 + d)$ кг влажного воздуха.

Количество водяных паров в воздухе может увеличиваться до определенной величины d'' , являющейся максимально возможной при заданных температуре t (в дальнейшем будем называть ее температурой по сухому термометру) и барометрическом давлении p_b . При влагосодержании $d < d''$ воздух называется ненасыщенным и пары воды в нем перегреты, а при влагосодержании d'' он называется влажным насыщенным (или просто насыщенным).

Относительной влажностью воздуха ϕ называют отношение абсолютной влажности ρ_n к его абсолютной влажности ρ_n'' в состоянии насыщения при температуре t :

$$\phi = \rho_n / \rho_n'' \quad (5.55)$$

Величины ρ_n и ρ_n'' представляют собой плотности пара, связанные с влагосодержанием d формулами:

$$d = \rho_n / \rho_c \quad \text{и} \quad d'' = \rho_n'' / \rho_c, \quad (5.56)$$

в которых ρ_n , ρ_n'' и ρ_c определяются из уравнения Клапейрона, записанного для сухой части воздуха и паров воды в 1 м^3 :

$$p_c = \rho_c R_c T, \quad p_n'' = \rho_n'' R_n T, \quad (5.57)$$

$$p_n = \rho_n R_n T. \quad (5.58)$$

Газовые постоянные в (5.57), (5.58) для сухой части воздуха и паров воды в нем примем равными: $R_c = 287 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$, $R_n = 461 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$, а p_c и p_n представляют собой парциальные давления компонентов.

Подставляя значения ρ_c и ρ_n из (5.57), (5.58) в (5.56) и учитывая закон Дальтона для бинарной смеси:

$$p = p_c + p_n, \quad (5.59)$$

получаем одну из основных формул, описывающих состояние влажного воздуха:

$$d = \frac{R_c}{R_n} \frac{p_n}{p_c} = \frac{287}{461} \frac{p_n}{p - p_n} = 0,622 \frac{p_n}{p - p_n} \quad \text{и} \quad d'' = 0,622 \frac{p_n''}{p - p_n''}. \quad (5.60)$$

Нетрудно видеть, что, основываясь на (5.57), (5.58), формуле (5.55) можно придать вид

$$\Phi = p_n / p_n''. \quad (5.61)$$

Кроме того, имеем также плотность влажного воздуха равной сумме плотностей его сухой и влажной составляющих, т. е. имеем связь

$$\rho = \rho_c + \rho_n, \quad (5.62)$$

которой с привлечением формул (5.57)–(5.60) можно придать вид

$$\rho = \frac{p}{287T} \left(\frac{1+d}{1+1,61d} \right). \quad (5.63)$$

Из рассмотрения (5.63) видно, что при одинаковых температуре и давлении плотность влажного воздуха ($d > 0$) меньше, чем сухого, когда $d = 0$.

Далее выделим важные для приложений понятия температуры точки росы $t_{\text{рос}}$ и температуры по влажному (мокрому) термометру t_m .

Температура точки росы $t_{\text{рос}}$ достигается охлаждением воздуха до состояния насыщения с $d = d''$. Дальнейшее охлаждение воздуха приводит к появлению тумана, который представляет собой смесь насыщенного воздуха с мелкими каплями влаги. Ясно, что по мере образования тумана влагосодержание d'' уменьшается вместе со снижением температуры при условии сепарирования влаги. В области отрицательных температур наряду с каплями влаги в насыщенном воздухе появляются кристаллы льда, что соответствует состоянию смешанного тумана.

Температура по влажному (мокрому) термометру t_m устанавливается в слое адиабатически насыщенного воздуха у поверхности воды вследствие процесса тепломассообмена между воздухом и водой. Ее определяют с помощью термометра, резервуар которого с термометрическим веществом обернут увлажненным чехлом из ткани. В указанном слое адиабатически насыщенного воздуха отнимаемая от него теплота полностью расходуется лишь на испарение воды.

Энтальпия влажного воздуха H представляет собой сумму энтальпий 1 кг его сухой части и d кг паров воды, так что имеем

$$H = h_c + h_{п}d = c_{p,c}t + (r_0 + c_{p,п}t)d, \quad (5.64)$$

где обозначены: h_c и $h_{п}$ – энтальпии 1 кг сухого воздуха и 1 кг паров воды; $c_{p,c}$ и $c_{p,п}$ – изобарные теплоемкости сухого воздуха и паров воды; r_0 – теплота фазового перехода паров воды (теплота конденсации) при 0°C .

В формуле (5.64) полагаем, что начало отсчета энтальпий производится от их нулевых значений при температуре воздуха $t = 0^\circ\text{C}$ и давлении $p_B = 760$ мм рт. ст.

Если положить $c_{p,c} = 1$ кДж/(кг·К), $c_{p,п} = 1,89$ кДж/(кг·К) и $r_0 = 2500$ кДж/кг, то имеем вместо (5.64) формулу

$$H = 1,0t + (2500 + 1,89t)d = (1,0 + 1,89d)t + 2500d = c_{p,вл}t + 2500d, \quad (5.65)$$

где $c_{p,вл} = 1,0 + 1,89d$ представляет собой теплоемкость влажного воздуха, отнесенную к 1 кг сухой части.

Первое слагаемое формулы (5.65) называют явной (зависящей в основном от температуры t) частью энтальпии, а второе слагаемое $2500d$ называют скрытой частью энтальпии, так как она зависит только от влагосодержания d .

Для воздуха, находящегося в состоянии смешанного тумана без выпадения из него капель влаги и кристаллов льда, имеем вместо (5.65):

$$H = 1,0t + (2500 + 1,89t)d'' + h_{вл}d_{вл} + h_{л}d_{л}, \quad (5.66)$$

где $h_{вл} = 4,19t$, кДж/кг, и $h_{л} = -r_{л} - c_{p,л}t$, кДж/кг, – энтальпии воды и льда при температуре t ; $r_{л} = 335$ кДж/кг и $c_{p,л} = 2,1$ кДж/(кг·К), – соответственно теплота фазового перехода (теплота плавления льда) и его теплоемкость; $d_{вл}$ и $d_{л}$ – содержание капель влаги и льда на 1 кг сухого воздуха.

Отметим, что состояние смешанного тумана может быть устойчивым лишь при температуре, близкой к 0°C . При $t > 0^\circ\text{C}$ воздух будет перенасыщен лишь взвешенной капельной влагой, а при $t < 0^\circ\text{C}$ – только кристаллами льда, что должно быть учтено с использованием формулы (5.66).

5.7.2. Диаграмма $H-d$ для состояний влажного воздуха и процессов их изменения

Следует исходить из того, что на основании экспериментальных данных составлены таблицы, по которым с использованием показаний сухого термометра t и разности показаний сухого и мокрого термометров при известном барометрическом давлении определяют относительную влажность ϕ .

Далее из экспериментально установленных данных для воды и водяного пара по температуре t находят парциальное давление насыщающих паров воды p''_n и парциальное давление p_n из формулы (5.61) по определению ϕ :

$$p_n = \phi p''_n. \quad (5.67)$$

После этого согласно (5.60) находят влагосодержания d и d'' , а по формуле (5.65) и энтальпию воздуха.

Для практических целей удобно пользоваться $H-d$ -диаграммой влажного воздуха, которую предложили Р. Молье и Л. К. Рамзин. На рис. 5.4 она приведена в подробном виде.

Для лучшего расположения характерных линий диаграмму строят в косоугольных координатах, откладывая по оси абсцисс влагосодержание d $\left[\frac{\text{г влаги}}{\text{кг сух. в-ха}} \right]$, по оси ординат значения энтальпий

H $\left[\frac{\text{кДж}}{\text{кг сух. в-ха}} \right]$. Начало координат соответствует нулевому значению d и энтальпии сухого воздуха $h_{c,0}$. Кроме того, в этой точке согласно уравнению (5.65) температура t , а значит, и энтальпия влажного воздуха H равны нулю.

Ход изолиний в диаграмме $H-d$ определен формулами для их вычисления. Например, в области ненасыщенного воздуха из формулы (5.65) следует

$$\left(\frac{\partial H}{\partial d} \right)_t = 2500 + 1,89t, \quad (5.68)$$

так что в $H-d$ -диаграмме изотермы – это прямые линии, идущие с увеличивающимся углом наклона при росте температуры.

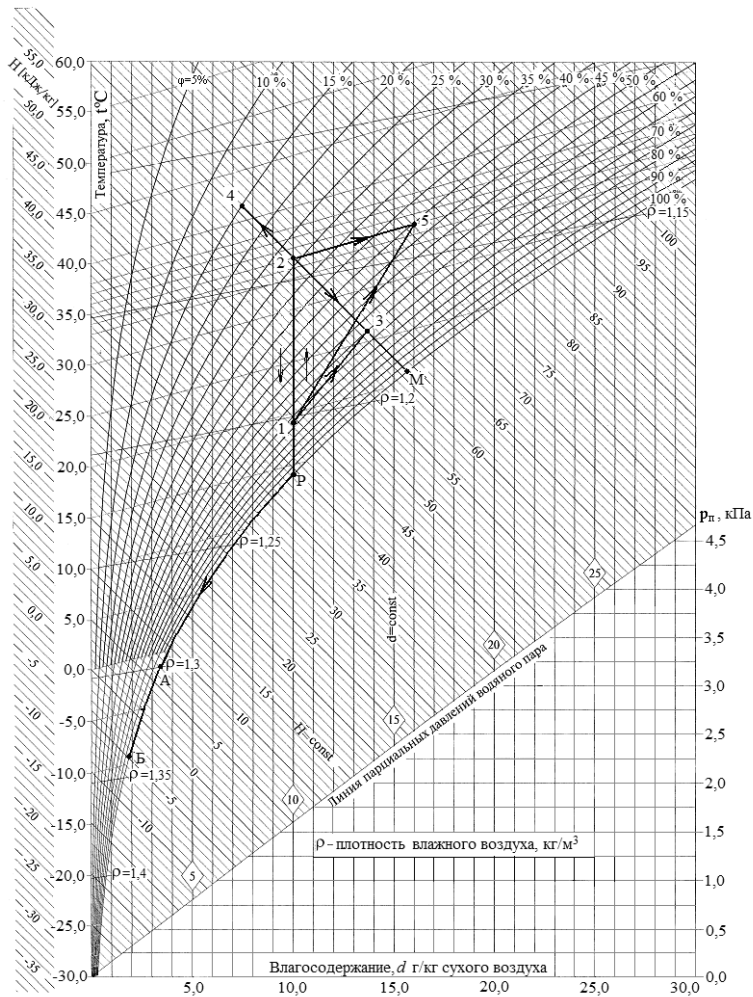


Рис. 5.4. $H-d$ -диаграмма для влажного воздуха при барометрическом давлении 101,325 кПа

Отметим, что производную $\frac{\partial H}{\partial d}$ принято называть тепловлажностным отношением. В конечных разностях $\frac{\partial H}{\partial d} \cong \frac{\Delta H}{\Delta d}$ она дает графический ход процессов изменения параметров воздуха в $H - d$ -диаграмме. В ней можно графически представить основные процессы для влажного воздуха. Процессы нагревания 1 – 2 или охлаждения 2 – 1 воздуха у поверхности твердого тела (в калорифере нагревательных устройств или в охладителях) изображаются вертикальными линиями, так как они протекают при $d = \text{const}$. Продолжение этих линий до пересечения с линией относительной влажности $\varphi = 100\%$ дает температуру точки росы $t_{\text{рос}}$: графически это состояние изображено точкой Р в $H - d$ -диаграмме. Дальнейшее охлаждение воздуха до температуры $0 \leq t < t_{\text{рос}}$ можно изобразить криволинейным отрезком РА при $\varphi = 100\%$ в условиях отделения капель жидкости из воздуха в состоянии тумана, например в процессе сепарации. Точно так же можно понизить температуру насыщенного воздуха до отрицательных температур в процессе АВ при $\varphi = 100\%$ в условиях отделения кристаллов льда из воздуха в состоянии смешанного тумана.

Процесс 2 – 3 увлажнения с охлаждением воздуха у обтекаемой им поверхности воды, в сушильных камерах и т.д. в теоретическом рассмотрении часто полагают протекающим таким образом, что воздух отдает высушиваемому материалу ровно столько теплоты, сколько необходимо для процесса парообразования. Естественно, что при этом считают процесс 2 – 3 изоэнтальпийным: $H = \text{const}$. Пересечение линии $H = \text{const}$ с линией относительной влажности $\varphi = 100\%$ дает температуру мокрого термометра $t_{\text{м}}$. Графически это состояние изображено точкой М в $H - d$ -диаграмме.

Протекающий во многих технических устройствах процесс 2 – 4 осушения воздуха с помощью твердых поглотителей влаги – адсорбентов – также рассматривается как изоэнтальпийный с убылью влагосодержания, так как в воздух отдается количество теплоты, примерно равное теплоте парообразования.

Процесс 2 – 5 увлажнения воздуха паром, протекающий, например, в установках кондиционирования воздуха, с высокой точностью рассматривается как изотермический с ростом влагосодержания.

Сложные процессы изменения параметров воздуха часто представляют в виде последовательности двух основных процессов. Так, например, в сушильной установке воздух сначала нагревается при $d = \text{const}$ в калорифере, а затем в процессе $H = \text{const}$ в сушильной камере его температура снижается, а влагосодержание d увеличивается. Это изменение параметров воздуха в двух основных процессах 1 – 2 и 2 – 3 в $H - d$ -диаграмме соответствует протеканию сложного процесса 1 – 3 повышения температуры воздуха и его увлажнения.

В установках кондиционирования воздух зимой сначала нагревается при $d = \text{const}$ в калорифере, а затем в него подается пар: этому процессу 1 – 5 соответствуют два основных процесса, графически отображаемые линиями 1 – 2 и 2 – 5 в $H - d$ -диаграмме.

Отметим, что все необходимые данные для построения $H - d$ -диаграммы приведены в прил. 1 (табл. П. 1.13, П. 1.14).

6. ЭЛЕМЕНТЫ ТЕРМОДИНАМИКИ ПОТОКА

В пп. 1–5 были получены основные термодинамические соотношения для неподвижных систем. Между тем в целом ряде элементов конструкций имеется направленное движение газа. Так, например, полезный эффект тяги, необходимый для движения летательных аппаратов, получается при расширении продуктов сгорания топлива в реактивных соплах. В газовых и паровых двигателях и в парокомпрессионных холодильных установках также имеет место течение газов в каналах различного профиля, образованных чередующимися рядами неподвижных и движущихся лопаток компрессоров, турбин, детандеров и т. д. Газовый поток естественно характеризовать не только параметрами T, p, v, s , но также скоростью течения w и координатой z положения центра масс относительно некоторой поверхности ее отсчета.

6.1. Постановка задачи исследования

Будем рассматривать только стационарные (не изменяющиеся во времени) течения. При этом через любое поперечное сечение канала (реактивного сопла, межлопаточного пространства турбины или компрессора и т. д.) проходит одно и то же количество вещества (газа) и в каждой его точке одинаковы термодинамические параметры T, p, v, s . Отметим, что давление p в поперечном сечении выравнивается со звуковой скоростью, однако скорость течения w , различную в разных точках поперечного сечения потока, мы здесь будем считать одинаковой, полагая, что по каналу проталкивается «газовый поршень». Отсюда следует, что термодинамические параметры T, p, v, s, w изменяются только по оси x , т. е. рассматриваются лишь одномерные течения.

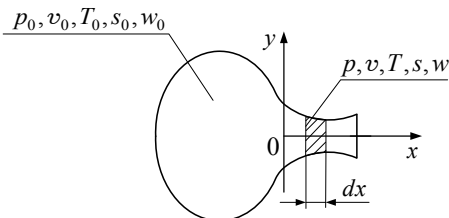


Рис. 6.1. Схема истечения газа из сосуда

Движущей силой процесса истечения из сосуда (из камеры сгорания, парового котла, газогенератора и т. д.) является разность давления p_0 в нем и давления p в окружающей среде. Учитывая, что величина разности $\Delta p = p_0 - p$ в общем случае весьма значительна, необратимый процесс расширения газа (пара) в насадке (в трубе, в канале), соединенном с сосудом, приводит к возникновению процесса течения в нем (рис. 6.1).

6.2. Первый закон термодинамики для потока

Полная энергия движущейся среды складывается из ее внутренней энергии, из кинетической энергии направленного движения потока и потенциальной энергии положения центра масс. В этом случае значение полной энергии потока и ее дифференциала можно определить следующим образом:

$$E(S, V, mw, mgz) = U(S, V) + mw^2/2 + mgz \quad (6.1)$$

и

$$dE(S, V, mw, mgz) = dU(S, V) + d\left(\frac{mw^2}{2}\right) + d(mgz), \quad (6.2)$$

где $U(S, V)$ – внутренняя энергия выделенной части потока массой m , связанная с хаотическим движением молекул (атомов) и с потенциальной энергией их взаимного расположения в пространстве; $mw^2/2$ – ее кинетическая энергия при скорости направленного движения w ; mgz – потенциальная энергия положения центра массы.

На изменение полной энергии элементарной массы потока влияют следующие факторы:

1) стенки канала могут быть обогреваемыми или охлаждаемыми и при этом через них на элементарном участке к потоку подводится или отдается количество теплоты $\delta Q_{\tau}^{(e)}$;

2) из-за выделения теплоты трения к газу на элементарном участке канала подводится количество теплоты $\delta Q_{\tau, fr}$;

3) поток совершает работу против сил трения, равную δL_{fr} , и при этом выделяется эквивалентное количество теплоты трения $Q_{\tau, fr} (\delta Q_{\tau, fr} = \delta L_{fr})$;

4) выделенная часть потока взаимодействует с остальной его частью, так что при этом им совершается работа в количестве δL_p (работа сил давления в потоке);

5) стенки канала могут быть подвижными (например, межлопаточный канал рабочей ступени турбины, компрессора, детандера и т. д.), и при их перемещении канала совершается или затрачивается техническая работа в количестве $\delta L_{\text{техн}}$.

В итоге имеем равенство, представляющее собой запись первого закона термодинамики для потока в системе координат, связанной с наблюдателем, неподвижным относительно выделенной части потока:

$$\begin{aligned} dE(S, V, mw, mgz) &= dU(S, V) + d \frac{mw^2}{2} + d(mgz) = \\ &= \delta Q_{\Gamma}^{(e)} + \delta Q_{\Gamma, fr} - \delta L_{fr} - \delta L_p - \delta L_{\text{техн}}. \end{aligned} \quad (6.3)$$

6.3. Расчет работы сил давления.

Механическая форма первого закона термодинамики для потока

Рассмотрим поток жидкости или газа в неподвижном канале и вычислим величину работы сил давления в потоке δL_p . Для этого поперечными сечениями, отстоящими от входа в канал на расстоянии x и $x + dx$, выделим элементарную часть канала шириной dx в направлении течения $0x$ (рис. 6.2, *a* и *б*).

Тогда работа сил, действующих на левой ограничительной поверхности по «вталкиванию» в выделенный объем канала элементарной массы dm , определится как

$$\delta L_p(x) = -p(x)f(x)dx = -p(x)dV(x) = -p(x)v(x)dm, \quad (6.4)$$

где $f(x)$ – площадь поперечного сечения канала.

На этой поверхности работа отрицательна, так как она совершается окружающей средой над выделенной частью потока и в результате этого он перемещается слева направо на расстояние dx .

Обозначим $p(x)v(x) = \varphi(x)$ и тогда работа на правой ограничивающей поверхности получается равной

$$\delta L_p(x + dx) = p(x + dx)v(x + dx)dm = \varphi(x + dx)dm. \quad (6.5)$$

Она положительна, так как совершается выделенной частью потока над окружающей средой, находящейся от него справа: он ее выталкивает в направлении течения.

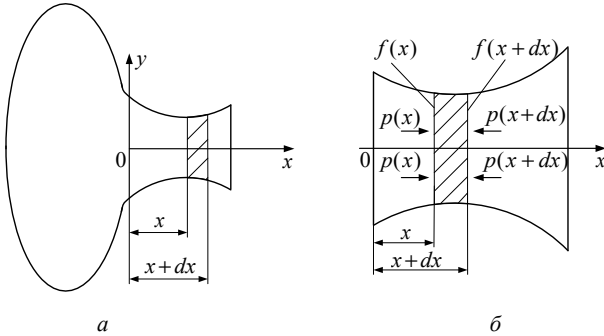


Рис. 6.2. Схема истечения газа из сосуда:
a – сосуд с каналом (с насадком); *б* – детализация одномерного течения в канале.

Разложим функцию $\varphi(x + dx)$ в ряд Тейлора в окрестности точки x , ограничимся линейной частью разложения:

$$\varphi(x + dx) = \varphi(x) + \varphi'(x)dx + \dots \cong \varphi(x) + d\varphi(x),$$

и получим работу сил давления в потоке равной

$$\delta L_p = \delta L_p(x) + dL_p(x + dx) = d(pv)dm = (pdv + vdp)dm. \quad (6.6)$$

В формуле (6.6) слагаемое pdv – это та часть работы, которую совершает 1 кг массы выделенного элемента потока против соседних слоев (или они над ним), когда он при движении расширяется (или сжимается), а слагаемое vdp – это величина работы лишь на перемещение 1 кг массы выделенного элемента потока от сечения, в котором давление равно p , до сечения, в котором оно равно $p + dp$.

Величина $d(pv)$ в формуле (6.6) – это дифференциал полной работы (работы проталкивания) мысленно выделенной части потока массой $m = 1$ кг.

Если наблюдатель движется со скоростью выделенного элемента потока, то он не обнаружит самого движения и изменения координаты z положения центра масс. Работа сил трения проявится по выделению теплоты в потоке, а из работы δL_p – лишь составляющая

$pdvdm$ сжатия или расширения по изменению температуры. Поэтому первый закон термодинамики для потока в подвижной системе координат принимает вид

$$dU(S, V) = \delta Q_{\Gamma}^{(e)} + \delta Q_{\Gamma, fr} - pdvdm. \quad (6.7)$$

Вычитая (6.7) из (6.3), получаем механическую форму первого закона термодинамики для потока, называемого уравнением Бернулли, который для единицы массы таков:

$$d \frac{w^2}{2} = -\delta l_{\text{техн}} - \delta l_{fr} - vdp - g dz. \quad (6.8)$$

В формуле (6.8) обозначены: $d \frac{w^2}{2}$, $\delta l_{\text{техн}}$ и δl_{fr} , $-vdp$ и $g dz$ – дифференциал удельной кинетической энергии потока, элементарные удельные техническая работа и работа сил трения, элементарные удельные располагаемая работа и изменение потенциальной энергии положения центра масс.

При расчете течений газа слагаемым $g dz$ в формуле (6.8) обычно пренебрегают. Для таких потоков при $\delta l_{\text{техн}} = 0$ и $\delta l_{fr} = 0$ располагаемая работа совпадает с приращением кинетической энергии:

$$d \frac{w^2}{2} = -vdp. \quad (6.8')$$

Из рассмотрения формулы (6.8') следует, что именно элементарная располагаемая работа потока газа может быть превращена в приращение его кинетической энергии.

Для неподвижной системы координат с учетом того, что в потоке имеет место равенство $\delta L_{fr} = \delta Q_{\Gamma, fr}$, работа сил давления равна $\delta L_p = d(pv)dm = d(pV)$ и энтальпия массы m равна $H(S, V) = U(S, V) + pV$, вместо формулы (6.3) можно записать:

$$\delta L_{\text{техн}} = -dH(S, V) - md \frac{w^2}{2} + \delta Q_{\Gamma}^{(e)} - dZ \quad (6.3')$$

или

$$L_{\text{техн}} = -\Delta H(S, V) - \Delta \left(m \frac{w^2}{2} \right) + Q_{\Gamma}^{(e)} - \Delta Z, \quad (6.3'')$$

где $Z = mgz$ – потенциальная энергия положения центра масс.

6.4. Первый закон термодинамики для адиабатного потока в неподвижном канале

Сопла реактивных и ракетных двигателей чаще всего изготавливаются охлаждаемыми, однако количество отводимой теплоты от потока полагают пренебрежимо малым, т. е. что оно практически не влияет на закономерности течения. В термодинамическом отношении такие течения рассматривают как адиабатные ($\delta Q_{\tau}^{(e)} = 0$), т. е. без теплообмена с окружающей средой. Кроме того, при течении газа пренебрегают, как об этом было сказано выше, изменением потенциальной энергии положения центра масс ($dZ = 0$).

Поэтому в данном случае первый закон термодинамики в записи (6.3) для неподвижной системы координат принимает вид

$$dU(S, V) + md \frac{w^2}{2} = -\delta L_p \text{ при } \delta Q_{\tau, fr} - \delta L_{fr} = 0, \delta L_{\text{техн}} = 0, dZ = 0. \quad (6.9)$$

Отнесем все величины (6.9) к единице массы и получим равенство

$$d(u + pv) = -\frac{dw^2}{2}. \quad (6.10)$$

С учетом того, что сумма $u + pv$ представляет собой энтальпию h , имеем первый закон термодинамики для адиабатного течения газа в виде

$$dh = -\frac{dw^2}{2}. \quad (6.11)$$

Рассмотрение (6.11) свидетельствует о том, что в сечениях, где скорость потока w увеличивается, энтальпия h уменьшается, и наоборот. Формулу (6.11) запишем также как

$$d\left(h + \frac{w^2}{2}\right) = 0 \quad (6.11')$$

и после интегрирования получим

$$h + \frac{w^2}{2} = \text{const} = h_0, \quad (6.12)$$

где h_0 – значение энтальпии заторможенного потока (например, энтальпия среды в сосуде, из которого осуществляется истечение).

Таким образом, в неподвижном канале при адиабатном течении газа или пара непрерывно перераспределяются между собой значения энтальпии h и динамического напора $\frac{w^2}{2}$, но их сумма остается постоянной.

6.5. Термическая форма первого закона термодинамики для потока

Для идеального газа показано (см. (4.28")), что для расчета дифференциала энтальпии справедливо равенство

$$dh = c_p dT.$$

При постоянном значении изобарной теплоемкости c_p вместо формулы (6.12) получаем зависимости:

$$c_p T + \frac{w^2}{2} = c_p T_0, \quad T + \frac{w^2}{2c_p} = T_0 \quad \text{и} \quad T + \vartheta = T_0, \quad (6.13)$$

где $\vartheta = w^2/(2c_p)$ – динамическое повышение температуры в потоке.

Тогда первый закон термодинамики для потока в неподвижном канале для адиабатного процесса принимает вид

$$T + \frac{w^2}{2c_p} = T_0. \quad (6.14)$$

В формуле (6.14) обозначены: T и w – статическая термодинамическая температура и скорость в рассматриваемом сечении потока соответственно; T_0 – температура торможения потока, т. е. температура адиабатно остановленного потока: например, температура T газа или пара в сосуде, из которого идет истечение. Необходимо обратить внимание на то, что статическую температуру T показал бы термодатчик, движущийся со скоростью потока w .

Рассмотрение формулы (6.14) свидетельствует о том, что в тех сечениях, где поток разгоняется ($w^2/(2c_p) > 0$), его температура T падает, и наоборот, там, где кинетическая энергия потока уменьшается ($w^2/(2c_p) < 0$), температура T возрастает.

Отметим, что динамическое повышение температуры ϑ показывает, насколько повысилась бы температура газа в сечении канала, в котором поток был бы остановлен адиабатно. Такое торможение может быть осуществлено при отсутствии теплообмена между потоком, преградой и стенками канала.

На поверхности летательных аппаратов (корпусов самолетов, ракет и др.) поток тормозится и поэтому температура обшивки повышается. В случае их перемещения в воздухе, для которого примем изобарную теплоемкость равной $c_p \cong 1000$ Дж/(кг·К), получаем динамическое повышение температуры равным

$$\vartheta = \frac{w^2}{2 \cdot 1000} = 5 \left(\frac{w}{100} \right)^2.$$

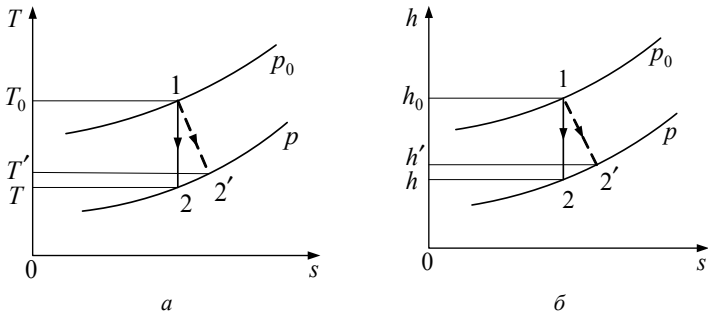


Рис. 6.3. Диаграммы $T-s$ (а) и $h-s$ (б) для течения в канале:

1–2 – процесс обратимого адиабатного течения ($s = \text{const}$);

1–2' – процесс адиабатного течения с трением.

Оценим величину ϑ на поверхности отечественных реактивных самолетов Сухой Суперджет-100 (SSJ-100) и СУ-34. Для них при скоростях $w = 233$ м/с и $w = 528$ м/с, соответствующих дозвуковому и сверхзвуковому режиму полета, имеем динамическое

повышение температуры равным $\vartheta_{\text{SSJ-100}} = 5 \left(\frac{233}{100} \right)^2 \approx 27^\circ\text{C}$,

$\vartheta_{\text{Cy-34}} = 5 \left(\frac{528}{100} \right)^2 \approx 140^\circ\text{C}$. При полете ракеты со скоростью

$w = 2000$ м/с получаем $\vartheta = 5 \left(\frac{2000}{100} \right)^2 = 2000^\circ\text{C}$.

Адиабатный процесс течения газа обычно анализируется в $h-s$ - и $T-s$ -диаграммах (рис. 6.3).

На рис. 6.3 процессу изэнтропического (обратимого адиабатного) течения соответствует вертикальная прямая 1–2. Диссипативные эффекты, связанные с выделением в адиабатном потоке теплоты трения, приводят к росту энтропии, что графически показано линией 1–2'.

6.6. Скорость потока в произвольном сечении неподвижного канала

На основании первого закона термодинамики для газа в форме (6.12):

$$h + \frac{w^2}{2} = h_0$$

искомую скорость потока в канале определяют по формуле

$$w = \sqrt{2(h_0 - h)}. \quad (6.15)$$

Выясним, как изменяется скорость по длине канала в зависимости от величины отношения давления p в произвольном сечении канала к давлению p_0 в сосуде, из которого вытекает поток, т. е. как влияет величина $\pi = p/p_0$ на скорость газа w . Для этого воспользуемся уравнением Бернулли (6.8) в пренебрежении работой сил трения (выделением теплоты трения) и изменением потенциальной энергии положения центра масс и получим соотношение

$$d \frac{w^2}{2} = -v dp. \quad (6.16)$$

К равенству (6.16) присоединим уравнение Пуассона для изэнтропического процесса $pv^k = \text{const}$.

Проинтегрируем обе части уравнения Бернулли (6.16) от входного до произвольного сечения канала (см. рис. 6.2, а):

$$\int_{w_0=0}^w d \frac{w^2}{2} = - \int_{p_0}^p v dp, \quad (6.17)$$

$$\frac{w^2}{2} = \int_p^{p_0} v dp, \quad (6.17)$$

запишем уравнение Пуассона с привлечением термодинамических параметров в этих сечениях и последовательно получим:

$$p_0 v_0^k = p v^k, \quad v = v_0 p^{-(1/k)} p_0^{(1/k)}$$

и

$$\frac{w^2}{2} = \frac{k}{k-1} p_0 v_0 \left[1 - \left(\frac{p}{p_0} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right]. \quad (6.18)$$

Тогда искомая скорость потока через отношение давлений $\pi = p / p_0$ вычисляется как

$$w = \sqrt{2 \frac{k}{k-1} p_0 v_0 \left(1 - \pi^{\frac{k-1}{k}} \right)}. \quad (6.19)$$

Максимальное значение скорости w имеет место при истечении в абсолютный вакуум ($p = 0$, $\pi = p / p_0 = 0$), что дает

$$w_{\max} = \sqrt{2 \frac{k}{k-1} p_0 v_0}. \quad (6.20)$$

Преобразуем формулу (6.20) следующим образом:

$$w_{\max} = \sqrt{2 \frac{c_p / c_v}{c_p / c_v - 1} p_0 v_0} = \sqrt{\frac{c_p / c_v}{c_p / c_v - 1} R T_0}.$$

Считая газ идеальным, с использованием соотношения Майера $c_p - c_v = R$ получим

$$w_{\max} = \sqrt{2 c_p T_0}. \quad (6.21)$$

Эту формулу можно было бы получить и более простым путем, полагая $h = 0$ в формуле (6.15):

$$w = \sqrt{2(h_0 - h)} = \sqrt{2h_0} = \sqrt{2c_p T_0}.$$

Следует иметь в виду, что в том сечении, где $h = 0$, там $p \rightarrow 0$ и $T \rightarrow 0$ (опустим здесь то обстоятельство, что при $T \rightarrow 0$ произойдет сжижение любого реального газа и все использованные нами законо-

мерности станут неприменимыми). Рассмотрение формулы (6.21) свидетельствует о том, что максимальная скорость w_{\max} была бы достигнута в том сечении потока, где энергия хаотического движения полностью перешла бы в энергию направленного движения.

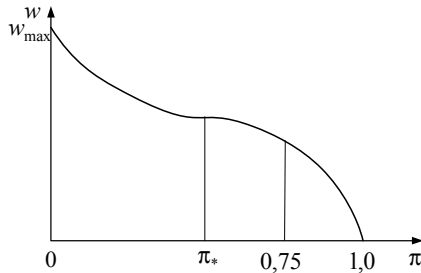


Рис. 6.4. График зависимости $w = f(\pi)$

График зависимости $w = f(\pi)$ приведен на рис. 6.4 и его рассмотрение свидетельствует о том, что в тех сечениях канала, в которых π уменьшается от 1 до 0,75, скорость резко возрастает. На участке, где $\pi \in [\pi_*; 0,75]$, нарастание скорости заметно уменьшается. Затем при уменьшении π от $\pi_* \approx 0,5$ до 0 скорость снова резко возрастает. Поэтому возникает предположение о том, что в окрестности $\pi = \pi_*$ происходят качественные изменения в поведении потока.

6.7. Распределение плотности потока массы по длине канала

Известно, что уравнение неразрывности потока относительно массы m газа, проходящего в единицу времени через поперечное сечение канала площадью f при скорости в нем w , имеет вид

$$m = \rho w f. \quad (6.22)$$

Для единичной площади поперечного сечения величина m называется плотностью потока массы и с привлечением (6.19) рассчитывается по формуле

$$\frac{m}{f} = \rho w = \frac{w}{v} = \sqrt{2 \frac{k}{k-1} \frac{p_0 v_0}{v^2} \left(1 - \pi^{\frac{k-1}{k}} \right)}. \quad (6.23)$$

Произведем замену v^2 в (6.23), записав уравнение Пуассона с использованием параметров потока во входном и произвольном сечениях канала:

$$p_0 v_0^k = p v^k,$$

и получим последовательно:

$$p_0^{(1/k)} v_0 = p^{(1/k)} v; \quad v = p_0^{(1/k)} v_0 p^{-(1/k)},$$

$$v^2 = p_0^{(2/k)} v_0^2 p^{-(2/k)} = v_0^2 \left(\frac{p_0}{p} \right)^{\frac{2}{k}} = v_0^2 \pi^{\frac{2}{k}}.$$

Подставив v^2 в (6.23), находим:

$$\frac{m}{f} = \frac{w}{v} = \sqrt{2 \frac{k}{k-1} \frac{p_0}{v_0} \pi^{\frac{2}{k}} \left(1 - \pi^{\frac{k-1}{k}} \right)}$$

и

$$\frac{m}{f} = \frac{w}{v} = \sqrt{2 \frac{k}{k-1} \frac{p_0}{v_0} \left(\pi^{\frac{2}{k}} - \pi^{\frac{k+1}{k}} \right)}. \quad (6.24)$$

Рассмотрение формулы (6.24) показывает, что величина плотности потока массы $\rho w = w/v$ принимает нулевые значения для $\pi = 0$ и $\pi = 1$ и это означает, что функция $\rho w = f(\pi)$ имеет экстремум при некотором значении π , обозначаемом в дальнейшем как π_* .

Найдем значение π_* , исследуя функцию $\rho w = f(\pi)$ на экстремум, для чего вычислим производную от правой части (6.24) по π , приравняем ее к нулю и получим последовательно:

$$\frac{2}{k} \pi_*^{\frac{2}{k}-1} - \frac{k+1}{k} \pi_*^{\frac{k+1}{k}-1} = 0, \quad \frac{2}{k} \pi_*^{\frac{2-k}{k}} - \frac{k+1}{k} \pi_*^{\frac{1}{k}} = 0. \quad (6.25)$$

Умножив обе части (6.25) на $\pi_*^{-\frac{1}{k}}$, имеем:

$$\frac{2}{k} \pi_*^{\frac{1-k}{k}} - \frac{k+1}{k} = 0, \quad \pi_*^{\frac{1-k}{k}} = \frac{k+1}{2} \quad \text{и} \quad \pi_* = \left(\frac{k+1}{2} \right)^{\frac{k}{1-k}} = \left(\frac{2}{k+1} \right)^{\frac{k}{k-1}}. \quad (6.26)$$

Вычислением второй производной от правой части (6.26) и установлением ее знака можно показать, что экстремумом функции

$\rho w = f(\pi)$ является максимум. В самом деле, с точностью до постоянного множителя имеем:

$$\frac{\partial^2(\rho w)}{\partial \pi^2} = \frac{2}{k} \cdot \frac{2-k}{k} \pi^{\frac{2-k}{k}-1} - \frac{k+1}{k^2} \pi^{\frac{1}{k}-1}$$

и

$$\frac{\partial^2(\rho w)}{\partial \pi^2} = \frac{2(2-k)}{k^2} \pi^{\frac{2(1-k)}{k}} - \frac{k+1}{k^2} \pi^{\frac{1-k}{k}}.$$

Выясним, каков знак $\frac{\partial^2(\rho w)}{\partial \pi^2}$ в точке $\pi = \pi_* = \left(\frac{2}{k+1}\right)^{\frac{k}{k-1}}$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2(\rho w)}{\partial \pi^2} &= \frac{2(2-k)}{k^2} \left(\frac{2}{k+1}\right)^{-2} - \frac{k+1}{k^2} \left(\frac{2}{k+1}\right)^{-1} = \\ &= \frac{(2-k)(k+1)^2}{2k^2} - \frac{(k+1)^2}{2k^2} = \frac{(k+1)^2(1-k)}{2k^2}. \end{aligned} \quad (6.27)$$

Знак второй производной в формуле (6.27) определяется знаком разности $1-k$ в числителе ее правой части (знаменатель является существенно положительной величиной), которая отрицательна, так как $k > 1$.

Для большинства газов и сухого пара $k \in [1,2; 1,6]$ и тогда получаем $\pi_* \in [0,5; 0,6]$. При проведении оценочных расчетов обычно принимают $\pi_* = 0,55$.

Таким образом, наибольшая плотность потока массы газа (пара) наблюдается в том сечении канала, в котором «срабатывается» примерно половина от максимально возможного отношения давлений. Об этом сечении определенно сейчас можно сказать только одно – это наименьшее по площади поперечное сечение, что следует из очевидной формулы для стационарного течения

$$m = f\rho w = f_{\min}(\rho w)_{\max} = \text{const}. \quad (6.28)$$

Отсюда следует вывод, что канал, в котором величина π изменяется от $\pi = 1$ до $\pi = \pi_*$, является сужающимся. Если отношение давлений π принимает значения, меньшие, чем π_* , то это происходит в канале, который сначала сужается, достигая минимальной площади поперечного сечения, а затем расширяется.

Максимум плотности расхода массы в узком сечении канала наблюдается по следующим причинам: когда скорость растет (поток разгоняется), то в соответствии с уравнением Бернулли в форме (6.16) падает статическое давление p . Из-за падения давления p растут объемы газа v , а его плотность ρ уменьшается, так что функция ρw формируется за счет изменения этих двух факторов (скорость w растет, плотность ρ падает) и обязательно имеет экстремум.

Выясним, какова скорость потока газа в наименьшем по площади поперечном сечении канала. Отметим, что это сечение, а также скорость и термодинамические параметры в нем называются критическими и обозначаются f_* , p_* , v_* , T_* , s_* , w_* .

Чтобы найти критическую скорость потока, воспользуемся формулой (6.19) и получим:

$$\begin{aligned} w_* &= \sqrt{2 \frac{k}{k-1} p_0 v_0 \left(1 - \pi_*^{\frac{k-1}{k}}\right)} = \sqrt{2 \frac{k}{k-1} p_0 v_0 \left(1 - \frac{2}{k+1}\right)} = \\ &= \sqrt{2 \frac{k}{k-1} p_0 v_0 \frac{k-1}{k+1}} = \sqrt{\frac{2}{k+1} k p_0 v_0} = \sqrt{p_*^{\frac{k-1}{k}} p_0^{\frac{k-1}{k}} k p_0 v_0}, \end{aligned} \quad (6.29)$$

так как с использованием формулы для π_* = $\left(\frac{2}{k+1}\right)^{\frac{k}{k-1}}$ имеем

$$\frac{2}{k+1} = \pi_*^{\frac{k-1}{k}} = \left(\frac{p_*}{p_0}\right)^{\frac{k-1}{k}} = p_*^{\frac{k-1}{k}} p_0^{-\frac{k-1}{k}}. \quad (6.30)$$

Для изэнтропического процесса течения запишем уравнение Пуассона с привлечением термодинамических параметров входного и критического сечения:

$$p_0 v_0^k = p_* v_*^k, \quad v_0 = p_*^{\frac{1}{k}} v_* p_0^{-\frac{1}{k}}$$

и получим вместо (6.29):

$$w_* = \sqrt{k p_0 v_* p_*^{\frac{k-1}{k}} p_0^{-\frac{k-1}{k}} p_*^{\frac{1}{k}} p_0^{-\frac{1}{k}}} = \sqrt{k p_* v_*}. \quad (6.31)$$

Из курса физики известно, что скорость звука в газе определяется по формуле $a = \sqrt{k p v}$. Таким образом, в критическом сечении канала скорость потока равна местной скорости звука, так что в нем поток сначала разгоняется до местной звуковой скорости в сужающейся

части канала. Для получения же сверхзвуковых скоростей потоку надо перейти затем в расширяющуюся часть канала.

6.8. Особенности распространения звуковых (акустических) возмущений в потоке

Этот вопрос представляет интерес потому, что со звуковой скоростью распространяется волна пониженного или повышенного давления в потоке. В неподвижном газе звуковые возмущения распространяются во все стороны от их источника с одинаковой скоростью $a = \sqrt{kp\nu} = \sqrt{kRT}$: с такой скоростью движутся сферические волны пониженного или повышенного давления. При дозвуковом режиме течения ($w < a$) волна повышенного (или пониженного) давления движется против направления потока со скоростью $a - w$, а вниз по течению – со скоростью $a + w$. Как только скорость потока в каком-то сечении канала становится равной звуковой ($w = a$), то в направлении, противоположном течению, звуковые возмущения не проходят: они сносятся вниз по течению, и в этом смысле говорят, что он становится «слепым» к акустическим возмущениям (следовало бы называть такой поток «глухим»). Механизмом распространения звуковой волны в потоке и объясняется тот факт, что в сужающемся канале поток можно разогнать только до звуковых скоростей и в таком канале нельзя получить сверхзвуковые скорости, так как для этого необходимо расширение газа (пара).

Объясним указанные выше особенности распространения акустических возмущений в потоке на следующем примере (рис. 6.5).

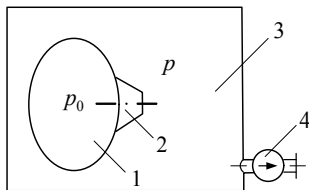


Рис. 6.5. Схема установки с истечением газа из сужающегося канала при понижении давления в окружающей среде

Пусть сосуд 1 с газом, имеющий сужающийся канал (сопло) 2, находится в ограниченном объеме 3, к которому подсоединим ваку-

ум-насос 4. Когда давление в объеме 3 и давление p_0 в сосуде совпадают, то $p = p_0$, $\pi = 1$ и истечения из сопла нет. Включим вакуум-насос 4, и тогда понизится давление p в объеме 3. При этом поток в канале может разогнаться до звуковой скорости лишь в том случае, если выполняется неравенство $\pi_* < \pi < 1$.

Истечение газа из сопла обусловлено тем, что при включении вакуум-насоса волна пониженного давления распространяется по всему объему 3 со звуковой скоростью. Она подходит к срезу сопла, и начинается процесс истечения газа. Увеличим производительность вакуум-насоса 4, тогда давление газа в объеме 3 уменьшится еще больше, волна пониженного давления по-прежнему достигает среза сопла, разность давлений в сосуде 1 и в объеме 3 возрастет и скорость истечения увеличится. Наконец, когда давление в объеме станет равным критическому ($p = p_*$), тогда $\pi = \pi_* = \frac{P_*}{P_0}$ и скорость течения становится равной местной звуковой скорости. Дальнейшее уменьшение давления в объеме 3 при $\pi < \pi_*$ уже не сказывается на работе канала, потому что волна пониженного давления не может подойти к его срезу: она сносится вытекающим со звуковой скоростью потоком. Сверхзвуковые скорости истечения газа достигаются увеличением поперечного сечения канала путем присоединения к сужающемуся каналу расширяющегося канала. При этом газ получает возможность занимать больший объем и скорость его истечения возрастает до сверхзвуковой.

6.9. Кинематический анализ течения в сопле Лавала

При кинематическом анализе потока исследуется изменение скорости с изменением площади поперечного сечения канала при дозвуковом и сверхзвуковом режимах течения.

Для этого привлекаются к рассмотрению:

- уравнение неразрывности потока $m = \rho wf = \frac{wf}{v}$;
- уравнение Пуассона для изоэнтропического течения $p v^k = \text{const}$;
- уравнение Бернулли $d \frac{w^2}{2} = -v dp$ или $w dw = -v dp$.

Логарифмируем обе части уравнения неразрывности потока и затем дифференцируем его, так что при $m = \text{const}$ получаем:

$$\ln m = \ln w + \ln f - \ln v$$

и

$$\frac{df}{f} + \frac{dw}{w} - \frac{dv}{v} = 0. \quad (6.32)$$

Далее логарифмируем обе части уравнения Пуассона и затем, дифференцируя его, имеем:

$$\ln p + k \ln v = \ln \text{const}$$

и

$$\frac{dp}{p} + k \frac{dv}{v} = 0, \quad -\frac{dv}{v} = \frac{1}{k} \frac{dp}{p}. \quad (6.33)$$

Совместное рассмотрение (6.32), (6.33) дает

$$\frac{df}{f} + \frac{dw}{w} + \frac{dp}{kp} = 0, \quad (6.34)$$

а с привлечением уравнения Бернулли в форме $dp = -\frac{w dw}{v}$ имеем

$$\frac{df}{f} + \frac{dw}{w} - \frac{w dw}{kp v} = 0. \quad (6.35)$$

Умножим и разделим обе части (6.35) на w и получим уравнение

$$\frac{df}{f} + \frac{dw}{w} - \frac{w^2}{kp v} \frac{dw}{w} = 0. \quad (6.36)$$

С учетом того, что звуковая скорость равна $a = \sqrt{kp v}$ и $a^2 = kp v$, имеем также

$$\frac{df}{f} + \left(1 - \frac{w^2}{a^2}\right) \frac{dw}{w} = 0, \quad \frac{df}{f} + (1 - M^2) \frac{dw}{w} = 0 \quad \text{и} \quad \frac{dw}{w} = -\frac{df}{1 - M^2}, \quad (6.37)$$

где отношение $\frac{w}{a} = M$, равное отношению скорости потока в каком-то сечении канала к скорости звука в нем, называется числом Маха.

Рассмотрение (6.37) свидетельствует о следующем:

– дозвуковой поток ($M = w/a < 1$) можно разогнать в сужающемся канале ($df < 0$), так как при $dw/w > 0$ получаем $df < 0$;

- дозвуковой поток ($M < 1$) можно затормозить в расширяющемся канале ($df > 0$), так как при $dw/w < 0$ получаем $df > 0$;
- сверхзвуковой поток ($M > 1$) можно разогнать в расширяющемся канале ($df > 0$), так как при $dw/w > 0$ получаем $df > 0$;
- сверхзвуковой поток ($M > 1$) можно затормозить в сужающемся канале ($df < 0$), так как при $dw/w < 0$ получаем $df < 0$.

Таким образом, снова приходим к выводу о том, что для получения сверхзвуковых скоростей истечения из канала (сопла) необходимо сначала разогнать поток в его сужающейся части до звуковой скорости, а затем перевести этот поток в расширяющуюся часть канала. Впервые такая конструкция сопла для получения сверхзвуковых скоростей была предложена шведским инженером Г. Лавалем и названа его именем (рис. 6.6).

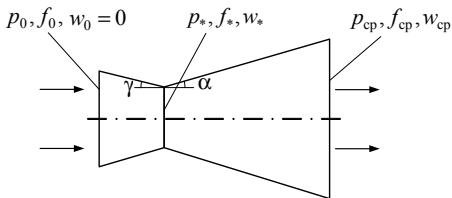


Рис. 6.6. Схема сопла Лавала

Профиль сопла Лавала определяют, исходя из следующих данных: для получения необходимой тяги нужно обеспечить истечение определенной массы m продуктов сгорания в выходном сечении сопла (на срезе сопла) со скоростью w_{cp} . Проектирование ведется для так называемого расчетного режима, при котором давление на срезе сопла p_{cp} в точности равно давлению окружающей среды (например, давлению на высоте полета самолета или ракеты).

Зная давление торможения в камере сгорания p_0 , можно рассчитать скорость газа на срезе сопла по формуле (6.16):

$$w_{cp} = \sqrt{2 \frac{k}{k-1} p_0 v_0 \left(1 - \pi_{cp}^{\frac{k-1}{k}} \right)},$$

и тогда с привлечением уравнения неразрывности потока (6.22) получаем формулу для расчета площади среза сопла:

$$f_{\text{ср}} = \frac{mv_{\text{ср}}}{w_{\text{ср}}}. \quad (6.38)$$

Для замены в формуле (6.38) удельного объема $v_{\text{ср}}$ известными параметрами привлечем уравнение обратимой адиабаты Пуассона, записанное через термодинамические параметры газа в камере сгорания и на срезе сопла:

$$p_0 v_0^k = p_{\text{ср}} v_{\text{ср}}^k \quad \text{и} \quad v_{\text{ср}} = \left(\frac{p_0}{p_{\text{ср}}} \right)^{\frac{1}{k}} v_0,$$

где v_0 определяем из уравнения Клапейрона $p_0 v_0 = RT_0$.

Для расчета площади критического сечения сопла f_* учтем, что в нем соотношение давлений π_* и критическая скорость w_* равны:

$$\pi_* = \left(\frac{2}{k+1} \right)^{\frac{k}{k-1}} \quad (\pi_* \approx 0,55), \quad w_* = \sqrt{2 \frac{k}{k-1} p_0 v_0 \left(1 - \pi_*^{\frac{k-1}{k}} \right)} \quad \text{и} \quad f_* = \frac{mv_*}{w_*},$$

где величина v_* заменяется с использованием уравнения Пуассона

$$p_0 v_0^k = p_* v_*^k \quad \text{следующим образом:} \quad v_* = \left(\frac{1}{\pi_*} \right)^{\frac{1}{k}} v_0.$$

Угол раскрытия расширяющейся части сопла выбирают равным 4–6°, чтобы поток в ней не отрывался от стенок. Отрыв потока от стенок привел бы к большим энергетическим потерям и, следовательно, к уменьшению величины тяги.

Любое сужение сопла не приводит к отрыву потока от стенки, и поэтому его принимают достаточно большим, чтобы общая длина сопла была как можно меньшей.

6.10. Особенности адиабатного течения в подвижном канале. Расчет технической работы

Такие течения имеют место в элементах конструкций авиационной, ракетно-космической и холодильной техники: в проточной части осевых и центробежных компрессоров, турбин, турбодетандеров и др.

В турбомашине поток совершает техническую работу или она совершается над ним. Это осуществляется с помощью системы чередующихся неподвижных и подвижных лопаток. Если имеется изменение скорости потока в направлении движения лопаток, то энергия подводится к потоку. В противном случае энергия от потока отбирается.

Турбомашина с четырьмя неподвижными и четырьмя подвижными лопаточными венцами показана на рис. 6.7, заимствованном из монографии Э. Шмидта [4]. В его верхней части дан осевой разрез машины (рис. 6.7, а), в середине – развертка цилиндрического сечения по средним линиям лопаток (рис. 6.7, б), а в нижней части – схема изменения скоростей (рис. 6.7, в) и статического давления (рис. 6.7, г).

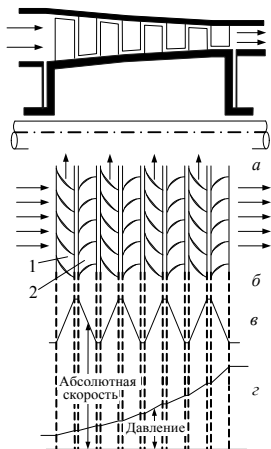


Рис. 6.7. Схема лопаточной машины и изменение параметров в ней: 1 и 2 – рабочая и направляющая ступени.

По закону Бернулли это должно приводить к повышению давления.

После рабочих лопаток поток попадает на неподвижные (направляющие) лопатки. Направление касательной к профилю лопатки в ее среднем сечении и здесь должно совпадать с направлением потока. В направляющих лопатках поток замедляется в соответствии с

увеличивающимся сечением и давление возрастает. Направляющие лопатки спрофилированы так, чтобы поток покидал их также в осевом направлении. Чтобы, несмотря на уменьшение объема, связанное с ростом давления, осевая скорость оставалась постоянной, радиальный размер лопаток непрерывно уменьшается (см. рис. 6.7).

При изменении направления скорости газа и движения рабочих лопаток та же машина будет работать как турбина, причем диаграммы давлений и скоростей останутся неизменными, если их рассматривать со стороны движения газа. В этом случае каналы, образованные как рабочими (вращающимися), так и неподвижными лопатками, в направлении потока сужаются и поток оказывается ускоренным.

С использованием формулы (6.8) для изоэнтропического течения ($\delta l_{fr} = 0$) в пренебрежении изменением потенциальной энергии положения центра масс ($gdz = 0$) имеем уравнение Бернулли в виде

$$d \frac{w^2}{2} = -\delta l_{\text{техн}} - v dp, \quad (6.39)$$

откуда следует:

$$\delta l_{\text{техн}} = - \left(v dp + d \frac{w^2}{2} \right) \quad (6.40)$$

и

$$l_{\text{техн}} = - \int_{p_1}^{p_2} v dp - \int_{w_1}^{w_2} d \frac{w^2}{2}. \quad (6.41)$$

С привлечением уравнения Пуассона $pv^k = \text{const}$ получаем формулу для расчета технической работы:

$$l_{\text{техн}} = - \frac{kp_1 v_1}{k-1} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right] - \left(\frac{w_2^2}{2} - \frac{w_1^2}{2} \right). \quad (6.42)$$

Установим формулу для удельной величины $l_{\text{техн}}$, основываясь на уравнении первого закона термодинамики для изоэнтропического потока в подвижном канале, имеющего при $z = \text{const}$ согласно (6.3) вид

$$du(s, v) + d \frac{w^2}{2} = -\delta l_p - \delta l_{\text{техн}}, \quad (6.43)$$

откуда следует

$$\begin{aligned} \delta l_{\text{техн}} &= - \left[du(s, v) + \delta l_p + d \frac{w^2}{2} \right] = \\ &= - \left[du(s, v) + d(pv) + d \frac{w^2}{2} \right] = - \left[dh + d \frac{w^2}{2} \right]. \end{aligned} \quad (6.44)$$

Интегрирование обеих частей (6.44) дает

$$l_{\text{техн}} = - \int_{h_1}^{h_2} dh - \int_{w_1}^{w_2} d \frac{w^2}{2} = h_1 - h_2 - \left(\frac{w_2^2}{2} - \frac{w_1^2}{2} \right). \quad (6.45)$$

В формулах (6.42) и (6.45) величины p_1, v_1, h_1, w_1 и p_2, h_2, w_2 – это соответственно статическое давление, удельный объем, энтальпия, скорость потока на входе и выходе турбомашины. Ясно, что если $w_1 = w_2$, как это чаще всего и бывает, то второе слагаемое в правой части (6.42) и (6.45) равно нулю.

Следует отметить, что определяемая в дальнейшем изложении по формуле (11.9') техническая работа поршневого компрессора получается из формулы (6.45) для турбокомпрессора в обратимом адиабатном процессе сжатия при $n = k$ и $w_1 = w_2$.

6.11. Дросселирование (мятие) потока

Этот процесс происходит при прохождении потока через систему местных сопротивлений (не полностью открытые краны, задвижки и т.п.), через пористую стенку, через капиллярные каналы, лабиринтные уплотнения и др. При этом весь располагаемый перепад давлений от входного значения p_1 до давления на выходе p_2 расходуется на совершение работы против сил трения. Таким образом, *дросселирование* – это необратимый термодинамический процесс перетекания газа (жидкости) от большего давления к меньшему, происходящий без отдачи работы вовне.

На рис. 6.8 приведена схема дроссельного устройства и параметры потока перед ним и после его прохождения.

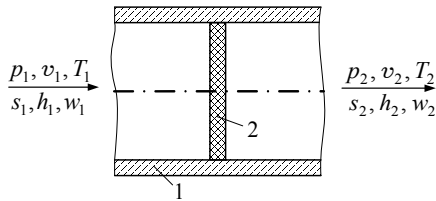


Рис. 6.8. Схема дроссельного устройства в эксперименте Д. Джоуля:
1 – труба; 2 – пористая перегородка.

Опыт свидетельствует о том, что при прохождении дроссельного устройства поток незначительно ускоряется, а теплообмен с окружающей средой пренебрежимо мал. Для такого потока при $w_1 \approx w_2$ и $\delta Q_T^e \cong 0$ уравнение сохранения энергии (6.3') при $m = 1$ кг принимает вид

$$dh = 0, \quad h = \text{const}. \quad (6.46)$$

На самом деле в процессе дросселирования равны друг другу лишь начальное и конечное значение энтальпии $h_1 = h_2$, но для анализа полагают, что он протекает при $h = \text{const}$. Фактически в дроссельном устройстве свойства вещества изменяются неизвестным образом в зависимости от термодинамических параметров состояния 1 из-за существенной необратимости исследуемого процесса.

В интегральной форме имеем следующее соотношение параметров вещества перед дроссельным устройством и за ним:

$$\frac{w_1^2}{2} + h_1 = \frac{w_2^2}{2} + h_2.$$

Процесс дросселирования в $h - s$ -диаграмме изображается графически в виде горизонтальной линии 1 – 2 (рис. 6.9).

Работа сил трения превращается в теплоту и энтропия дросселируемого вещества возрастает, что и видно из рассмотрения диаграммы $h - s$. Для сравнения на ней изображены адиабатные процессы течения в канале без трения 1 – 2' и 1 – 2'' с трением. В процессе 1 – 2' не совершается работа потока против сил трения, и он является изоэнтропическим.

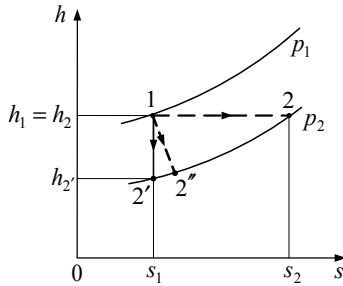


Рис. 6.9. Процесс дросселирования в $h - s$ -диаграмме

Процесс $1 - 2''$ также соответствует адиабатному течению в канале, но при этом в потоке выделяется теплота, равная работе потока против сил трения, что приводит к росту энтропии. Нетрудно видеть, что наибольшее количество теплоты трения выделяется в процессе адиабатного дросселирования. В нем имеет место максимальная диссипация энергии направленного движения в теплоту. Эффекты, связанные с адиабатным дросселированием, экспериментально установлены Джоулем и Томсоном. Они обнаружили, что температура вещества перед дросселем, как правило, не совпадает с температурой за ним. В зависимости от рода вещества и значений его термодинамических параметров перед дросселем температура потока за ним может повышаться, понижаться или оставаться неизменной.

Количественно процесс дросселирования характеризуется так называемым дифференциальным дроссель-эффектом Джоуля – Томсона, величина которого α_h равна

$$\alpha_h = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_h. \quad (6.47)$$

Он показывает, насколько изменяется температура потока по отношению к уменьшению давления в дроссельном устройстве.

Интегральный дроссель-эффект Джоуля – Томсона определяется как

$$\Delta T_h = \int_{p_1}^{p_2} \alpha_h dp = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_h dp.$$

Для вычисления величины дифференциального дроссель-эффекта α_h воспользуемся формулой (4.28) для расчета дифференциала энтальпии:

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T dp.$$

Так как в процессе дросселирования энтальпия не изменяется, т. е. $h = \text{const}$, $dh = 0$, то наряду с формулой (4.28) имеем также равенства:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p dT = - \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T dp \quad (6.48)$$

и

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_h = - \frac{(\partial h / \partial p)_T}{(\partial h / \partial T)_p}. \quad (6.49)$$

Чтобы в формуле (6.49) числитель и знаменатель были выражены через измеряемые параметры, учтем, что для расчета количества теплоты в изобарном процессе согласно (1.24) и (4.31) имеем

$$dh_p = (Tds)_p = c_p dT,$$

откуда следует

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p = c_p. \quad (6.50)$$

Согласно (3.9), дифференциал энтальпии равен

$$dh = Tds + vdp.$$

Разделим на dp обе части (3.9) и, привлекая второе дифференциальное соотношение термодинамики (3.16), получим

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T = T \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T + v = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p + v. \quad (6.51)$$

Тогда дифференциальный дроссель-эффект оказывается равным

$$\alpha_h = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_h = \frac{T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v}{c_p}. \quad (6.52)$$

Для того чтобы прогнозировать температуру потока после дроссельного устройства, следует рассмотреть $T-v$ -диаграмму состояния вещества (рис. 6.10). Из нее видно, что числитель правой части

формулы (6.52) равен разности величины подкасательной $T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ в точке на изобаре $p = \text{const}$ и удельного объема вещества v в ней.

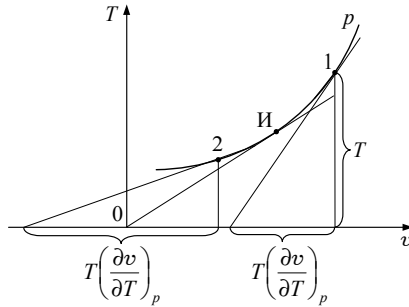


Рис. 6.10. Процесс дросселирования в $T-v$ -диаграмме

Так как изобарная теплоемкость c_p является положительной величиной, то знак дифференциального дроссель-эффекта α_h определяется знаком числителя формулы (6.52). В том случае, когда он положителен, величина дифференциального дроссель-эффекта тоже положительна, и это соответствует падению температуры в процессе дросселирования ($dT < 0$). Если же числитель формулы (6.52) отрицателен, то получаем $\alpha_h < 0$ и $dT > 0$.

Таким образом, если газ дросселировать из состояния 1, то температура в процессе дросселирования будет повышаться, а при дросселировании из состояния 2 на той же изобаре $p_1 = \text{const}$ получаем понижение температуры в этом процессе (см. рис. 6.10).

Между состояниями 1 и 2 находится точка инверсии И. При дросселировании вещества, имеющего температуру инверсии $T_{\text{и}}$, величина дроссель-эффекта равняется нулю, и в этой точке знак α_h изменяется. Касательная к изобаре $p_1 = \text{const}$ в точке И проходит через начало координат, и поэтому получаем $T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = v$.

Из уравнения Клапейрона $pv = RT$ следует, что $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{v}{T}$, и согласно (6.52) получаем $\alpha_h = \left(T \frac{v}{T} - v\right) / c_p = 0$, т. е. при дросселировании идеального газа температура не изменяется.

6.12. Вихревой эффект Ранка – Хилша

Отметим сразу, что, как и дросселирование потока, рассматриваемое здесь вращательно-поступательное (вихревое) течение газа является существенно необратимым процессом. Однако в этом случае вихревое течение приводит к формированию неоднородного температурного поля в каждом поперечном сечении канала. Это явление было названо вихревым эффектом Ранка – Хилша в честь открывшего его французского инженера Ранка и много сделавшего для его технических приложений английского инженера Хилша.

Суть вихревого эффекта можно понять, предварительно рассмотрев работу реализующего его аппарата, которая осуществляется следующим образом. Через тангенциальное сопло с улиткой 2, спрофилированной по спирали Архимеда, внутрь цилиндрической трубы 1 диаметром D с большой скоростью подается газ и в ней образуется интенсивное круговое течение, при котором температура центральных слоев потока понижается, а пристенных (периферийных) – повышается (рис. 6.11). Это вызвано трением между его слоями из-за различных угловых скоростей их вращения в поперечном сечении трубы: экспериментально установлено, что угловая скорость максимальна у оси трубы и по мере удаления от нее уменьшается.

Холодная часть газа вытекает через отверстие диаметром d_x в диафрагме 3, а оставшаяся горячая часть движется в противоположном направлении. Регулированием площади проходного сечения для горячего газа с помощью расходного устройства 4 для конкретной конструкции вихревой трубы достигается определенное соотношение между получаемыми массой m_x холодного и массой m_r горячего газа. Энергетическая эффективность получения таких источников теплоты и холода весьма мала, что обусловлено существенной необратимостью превращения энергии направленного движения газа в тангенциальном сопле в теплоту механизмом трения.

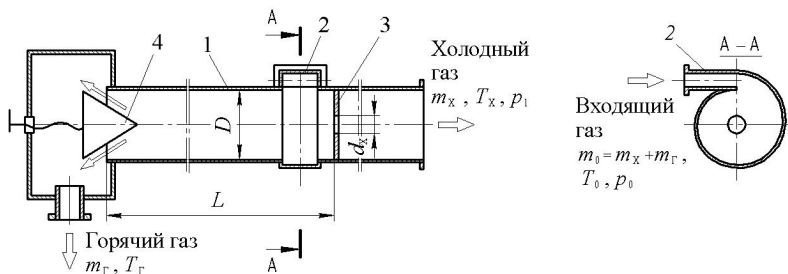


Рис. 6.11. Схема вихревой трубы:

1 – цилиндрическая труба; 2 – тангенциальное сопло с улиткой; 3 – диафрагма с центральным отверстием; 4 – расходное устройство.

Для определения температуры горячего и холодного потоков газа, получаемых в вихревой трубе, нами предложена методика проведения расчетов при следующих допущениях:

1) температура смешения $T_{\text{смеш}}$ горячего и холодного газов, образующихся в вихревой трубе, близка к температуре $T_{\text{др}}$ окончания процесса дросселирования газа при одинаковой температуре T_0 и давлении p_0 перед сравниваемыми техническими устройствами и при одинаковых давлениях p_1 на их выходе;

2) температура газа на оси вихревой трубы не может быть ниже температуры T_S изэнтропического расширения газа от давления p_0 при известной температуре T_0 до давления p_1 .

Для проверки правомерности первого допущения при расчете величины $T_{\text{смеш}}$ использовалось уравнение теплового баланса:

$$m_0 c_{p_{\text{смеш}}} T_{\text{смеш}} = m_x c_{p_x} T_x + m_r c_{p_r} T_r = m_x c_{p_x} T_x + (m_0 - m_x) c_{p_r} T_r, \quad (6.53)$$

в котором T_x , c_{p_x} , m_x и T_r , c_{p_r} , m_r – термодинамическая температура, изобарная теплоемкость и расход холодного и горячего потоков газа соответственно.

Температуры $T_{\text{др}}$ и $T_{\text{смеш}}$ определялись для воздуха и метана с использованием экспериментальных данных в имеющем практические приложения диапазоне изменения термодинамических парамет-

ров на входе в вихревую трубу¹. Расчеты проводились при температурах газа на входе в сопло $T_0 \in [233,15; 313,15]$ К при его расходе $m_0 = 1,0$ кг/с и давлении $p_0 = 0,6$ МПа. Давление на выходе по холодному потоку составляло $p_1 \in [0,1; 0,35]$ МПа при относительных расходах $\bar{m}_x = m_x/m_0 \in [0,50; 0,70]$. Безразмерный диаметр отверстия диафрагмы был принят равным $\bar{d}_x = d_x/D = d_x/(2R) = 0,45$, а безразмерная площадь вводных сопел составляла $\bar{f}_{\text{сопл}} = f_{\text{сопл}}/f_{\text{тр}} = f_{\text{сопл}}/(\pi R^2) \in [0,06; 0,11]$.

Было установлено, что модуль величины максимальной относительной разности температуры смещения $T_{\text{смеш}}$ холодного и горячего потока для воздуха и метана в вихревой трубе и температуры конца процесса дросселирования $T_{\text{др}}$ не превышал 1,3%.

Тем самым подтверждена правомерность первого допущения об энергетической эквивалентности процессов в вихревой трубе и в дроссельном устройстве, по крайней мере, при рассмотренных здесь термодинамических параметрах воздуха и метана.

Значения температуры $T_{\text{смеш}} \approx T_{\text{др}}$ можно использовать для определения температуры T_x холодного и температуры T_r горячего потоков, располагая распределением температуры в поперечном сечении А – А тангенциального сопла вихревой трубы (см. рис. 6.11).

Для этого примем, следуя второму допущению, что в центре поперечного сечения температура газа равна температуре $T|_{s=\text{const}}$ конца изоэнтропического расширения газа от p_0 до p_1 , определяемой по формуле (5.13'), принимающей при известной T_0 вид

$$T|_{s=\text{const}} = T_0 (p_1/p_0)^{(k-1)/k} = T_0 \pi^{(k-1)/k}. \quad (6.54)$$

Температура по радиусу r полагалась распределенной по закону кубической параболы

$$T(r) = a + er + br^2 + dr^3. \quad (6.55)$$

¹ 1. Меркулов А. П. Вихревой эффект и его применение в технике. – М. : Машиностроение, 1969. – 183 с. 2. Райский Ю. Д., Тункель Л. Е. Применение вихревых труб в схемах подготовки природного газа // Газовая промышленность. – М. : Изд-во ВНИИЭОПТЭИ в газовой промышленности, 1979. – Вып. 5. – 57 с.

Коэффициенты полинома a, e, b, d в (6.55) были определены с привлечением значения температуры на оси трубы $T(r=0) = T|_{s=\text{const}}$, условия симметричности температурного профиля $\left. \frac{\partial T(r)}{\partial r} \right|_{r=0} = 0$ и при известной плотности теплового потока q_W через наружную поверхность трубы $q_W = -\lambda \left. \frac{\partial T(r)}{\partial r} \right|_{r=R}$ (λ – коэффициент теплопроводности газа). Кроме того, использовалось и первое допущение, согласно которому среднеинтегральное значение температуры в поперечном сечении трубы совпадает с температурой дросселирования и может быть рассчитано (в пренебрежении зависимостью изобарной теплоемкости газа от температуры) по формуле

$$T_{\text{др}} \approx T_{\text{смеш}} = \frac{2}{R^2} \int_0^R T(r)r dr = a + 2eR/3 + bR^2/2 + 2dR^3/5. \quad (6.56)$$

Опуская тривиальные выкладки, получаем искомые в формуле (6.55) и (6.56) коэффициенты равными:

$$\begin{aligned} a &= T|_{s=\text{const}}, \quad e = 0, \quad b = 2(T_{\text{др}} - T|_{s=\text{const}})/R^2 - 4dR/5, \\ d &= 20(T|_{s=\text{const}} - T_{\text{др}})/(7R^3) - 5q_W/(7\lambda R^2). \end{aligned} \quad (6.57)$$

Тогда имеем среднюю температуру холодного потока при замене в формуле (6.56) $T_{\text{др}}$ на T_x и радиуса трубы R на радиус r_x отверстия диафрагмы в виде

$$T_x = a + br_x^2/2 + 2dr_x^3/5. \quad (6.58)$$

Температура горячей части газа определится из формулы (6.53) при предварительно найденном отношении m_x/m_T из условия равенства падения давления холодного и горячего газа от рассмотренного сечения вихревой трубы до места их выхода из нее.

7. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

7.1. Макроструктура реальных веществ. Правило фаз Гиббса

В определенных условиях сопряжения с окружающей средой тела способны распадаться на отдельные части, каждая из которых обладает различными физическими свойствами, хотя и представляет собой одно и то же вещество. Эти части способны к сосуществованию в равновесных условиях и отделены друг от друга макроскопическими поверхностями раздела. Например, пузырьки пара в жидкости и капельки жидкости в паре отделены поверхностями, в которых проявляется действие сил поверхностного натяжения. Перераспределение массы связано с ее переходом через эти границы раздела. Различные формы одного и того же вещества, отличающиеся по физическим свойствам, способные существовать в равновесных условиях и к взаимному переходу при изменении условий равновесия, называются его фазами.

Если система однофазна, то она физически однородна (гомогенна). При наличии в ней нескольких фаз она физически неоднородна (гетерогенна).

Для системы, состоящей из нескольких веществ, фазой называется физически однородная часть гетерогенной системы, отделенная от других ее частей поверхностью раздела, на которой скачками меняются какие-либо свойства.

Примером фазовых различий могут служить агрегатные различия: твердые, жидкие и газообразные состояния вещества. Однако могут быть фазовые различия в каждом из этих состояний. Прежде всего обратим внимание на существование девяти различных фазовых модификаций льда. Имеет место фазовый переход твердого углерода из графита в алмаз, твердого блестящего олова в серое, твердого белого фосфора в красный, жидкого гелия-I в жидкий гелий-II и др. Далее, сера ромбическая и сера моноклинная хотя и обладают одинаковыми химическими свойствами, но отличаются друг от друга физическими свойствами: кристаллической структурой, температурой плавления, плотностью.

Составные части системы, отличающиеся по своим химическим свойствам, называются ингредиентами. Ингредиенты, необходимые

и достаточные для построения данной химически активной системы, называются компонентами. Число компонентов – это наименьшее число ингредиентов, из которых состоит система.

Между числом компонентов K , числом ингредиентов I и числом ограничительных условий O (уравнений реакций и добавочных условий) существует определенная зависимость:

$$K = I - O. \quad (7.1)$$

Так, например, в реакции соединения водорода H_2 и кислорода O_2 в соотношении по массе $m_{H_2} : m_{O_2} = 1 : 8$ получаем определенное количество воды H_2O :



В этой реакции $I = 3$ (H_2, O_2, H_2O) и имеем одно ограничительное условие $O = 1$ по указанному выше соотношению масс, так что количество компонентов равно двум: $K = 3 - 1 = 2$ (H_2 и O_2).

В случае же реакции разложения воды



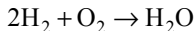
по-прежнему имеем соотношение масс $m_{H_2} : m_{O_2} = 1 : 8$ (первое ограничительное условие). Однако, в отличие от реакции соединения, когда при выборе некоторых масс H_2 и O_2 часть из них может не прореагировать, в реакции разложения точно известно, что при любом количестве H_2O прореагирует и имеет место соотношение масс $m_{H_2O} : m_{H_2} : m_{O_2} = 9 : 1 : 8$ (второе ограничительное условие). Таким образом, количество компонентов в реакции разложения H_2O равно

$$K = 3 - 2 = 1,$$

и этим компонентом является сама вода H_2O .

Отсюда следует, что одна и та же система, состоящая из трех веществ (H_2, O_2, H_2O), может быть одно- и двухкомпонентной.

В реакции соединения



продукт реакции H_2O может быть получен частично в виде пара и частично в виде жидкости. Такая система гетерогенна, т. е. физически неоднородна, однако каждая фаза гомогенна. При этом газовую фазу образуют три ингредиента (H_2, O_2, H_2O), а жидкую фазу – вода (H_2O).

В общем случае система может быть многофазной и многоингредиентной.

Обратимся теперь к вопросу о числе степеней свободы N (о числе независимо задаваемых параметров, определяющих состояние системы) любой сложной многофазной многокомпонентной системы, находящейся в состоянии равновесия. Эта задача была поставлена Гиббсом, который получил ее решение в виде правила фаз, имеющего вид

$$N = K - \Phi + 2. \quad (7.4)$$

Если равновесная система состоит из одного чистого вещества ($K = 1$) и является однофазной ($\Phi = 1$), то согласно (7.4) имеем $N = 2$, т. е. она имеет две степени свободы (бивариантная система). Ее примером может служить простая однокомпонентная и однофазная система, способная испытывать термическое и деформационное воздействия (например, газ): произвольно можно задать давление и температуру.

Если та же система при $K = 1$ является двухфазной ($\Phi = 2$), то получаем $N = 1$, т. е. она имеет одну степень свободы (унивариантная система). Ее примером является система «жидкость – пар»: произвольно можно задать или давление, или температуру.

И, наконец, если та же система при $K = 1$ является трехфазной ($\Phi = 3$), то получаем $N = 0$. Такая система не имеет ни одной степени свободы (инвариантная система). В этом случае нельзя варьировать параметры и сохранить три фазы (газ – жидкость – твердое тело). Состояние, в котором сосуществуют три фазы, называется тройной точкой. Если под фазой понимать агрегатное состояние и, следовательно, под трехфазной системой понимать чистое вещество, находящееся одновременно в газообразном, жидком и твердом состоянии, то, как показывает опыт, существует одна такая точка. Например, для воды имеется температура тройной точки (реперная точка на температурной шкале), которая равна $0,01^\circ\text{C}$ при давлении $611,7$ Па.

Различают фазовые переходы вещества первого и второго рода.

К фазовым переходам I рода относятся процессы со скачкообразным изменением величин, являющихся первыми производными от термодинамических потенциалов: таковы, например, изменения объема Δv , энтропии Δs и др. (см. формулы (3.13), (3.22), (3.30), (3.31)). В этих переходах подводимая извне теплота расходуется только на увеличение потенциальной энергии молекул или атомов вещества, так как при этом они удаляются друг от друга.

К фазовым переходам II рода относятся процессы со скачкообразным изменением величин, являющихся вторыми производными от

термодинамических потенциалов. Они происходят без поглощения или выделения теплоты и без изменения объема. К ним относятся переход ферромагнитных веществ (железа, никеля) при определенном давлении и температуре в парамагнитное состояние в точке Кюри; переход металлов и некоторых сплавов при температуре, близкой к абсолютному нулю, в сверхпроводящее состояние; переход жидкого гелия He I при $T = 2,9$ К в другую жидкую модификацию He II, обладающую свойством сверхтекучести. При этом претерпевают скачкообразные *конечные* изменения изобарная c_p и изохорная c_v теплоемкости, величины $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s$ и $\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s$, а также коэффициенты изотермической сжимаемости и термического расширения, равные соответственно:

$$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \quad \text{и} \quad \beta = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p.$$

Величины скачков α и β , установленные П. Эренфестом, связаны между собой уравнением

$$\Delta c_p = -T \left[\Delta \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right]^2 / \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T.$$

При фазовых переходах I рода возможно существование малоустойчивых состояний переохлаждения, перегрева и т. п., а при фазовых переходах II рода малоустойчивых состояний вблизи точки перехода не наблюдается.

7.2. Термические коэффициенты и их взаимосвязь с уравнениями состояния вещества

Процесс взаимного фазового перехода пара и жидкости, закономерности которого необходимо знать для анализа работы паросиловых двигателей и пароконденсационных холодильных установок, безусловно, имеет в своей основе отличия свойств идеального газа от свойств реальных газов. Известно, что идеальный газ не может быть превращен в жидкость из-за отсутствия сил межмолекулярного взаимодействия, в то время как все известные реальные газы могут быть сжижены.

Для выявления этих различий используются введенные французским физиком Э. Амага в качестве характеристик свойств вещества следующие три производные:

$$1) \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T - \text{изотермическая сжимаемость};$$

$$2) \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - \text{термическое расширение};$$

$$3) \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - \text{термическая упругость}.$$

С ними связаны (см. п. 7.1) коэффициенты изотермической сжимаемости, термического расширения и термической упругости, равные соответственно:

$$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T, \quad \beta = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad \text{и} \quad \gamma = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v. \quad (7.5)$$

Для установления структуры уравнения состояния вещества с привлечением формулы (7.5) используются безразмерные переменные:

$$A_{vp} = \frac{p}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T, \quad A_{vT} = \frac{T}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad \text{и} \quad A_{pT} = \frac{T}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v. \quad (7.6)$$

Применительно к нормальным веществам имеют место неравенства:

$$A_{vp} < 0, \quad A_{vT} > 0 \quad \text{и} \quad A_{pT} > 0, \quad (7.7)$$

а для аномальных сред величина A_{vT} – отрицательная, так как для них с ростом температуры удельный объем уменьшается.

Рассмотрим такое нормальное вещество, для которого

$$A_{vp} = -1, \quad A_{vT} = 1 \quad \text{и} \quad A_{pT} = 1. \quad (7.8)$$

Из равенств (7.6)–(7.8) имеем последовательно соотношения:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = -\frac{v}{p}, \quad (7.9)$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{v}{T}, \quad (7.10)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{p}{T}, \quad (7.11)$$

которые справедливы для идеального газа, если в них температура T является идеально-газовой температурой T_T .

Покажем, что при совпадении термодинамической и идеальнo-газовой температур это вещество (идеальный газ) обладает следующими свойствами:

1) если $A_{pT} = 1$, то при $T = T_r$ получаем

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = 0, \quad (7.12)$$

так как имеем с привлечением второго дифференциального соотношения термодинамики (3.16)

$$\begin{aligned} A_{pT} &= \frac{T}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{T}{p} \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \frac{1}{p} \left(\frac{Tds}{dv}\right)_T = \frac{1}{p} \left(\frac{\delta q_T}{dv}\right)_T = \\ &= \frac{1}{p} \left(\frac{du + \delta l}{dv}\right)_T = \frac{1}{p} \left(\frac{du + pdv}{dv}\right)_T = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + 1, \end{aligned} \quad (7.13)$$

2) если $A_{vT} = 1$, то при $T = T_r$ получаем

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = 0, \quad (7.14)$$

так как с привлечением третьего дифференциального соотношения термодинамики (3.25) и с учетом того, что $dh = Tds + vdp$, следует

$$\begin{aligned} A_{vT} &= \frac{T}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -\frac{T}{v} \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{Tds}{dp}\right)_T = \\ &= -\frac{1}{v} \left(\frac{dh - vdp}{dp}\right)_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T + 1. \end{aligned} \quad (7.15)$$

Тем самым в предположении $T = T_r$ дано доказательство независимости внутренней энергии идеального газа от изменения объема в изотермическом процессе, что было установлено экспериментально Д. Джоулем $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = 0$, а также доказательство независимости

энтальпии идеального газа от изменения давления в этом процессе.

Формулы (7.13) и (7.15) установлены с использованием уравнения состояния термoдеформационной системы (1.6) и первого закона термодинамики для нее (см. формулу (1.27)) и при правомерности подсчета элементарного количества теплоты по формуле $\delta q_T = Tds$.

Нетрудно видеть, что принятое в п. 3.2 исходное предположение $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = 0$ и полученный с его использованием результат $T = T_r$ здесь поменялись местами.

Для реальных веществ имеет место неравенство

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \neq 0. \quad (7.16)$$

Пусть для некоторых из них выполняется соотношение

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = f(v) \quad \text{при} \quad f(v) \neq 0. \quad (7.17)$$

Тогда на основании (7.13) имеем

$$p(A_{pT} - 1) = f(v) \quad (7.18)$$

и, если подставить значение A_{pT} из (7.6), то получим также

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = p + f(v). \quad (7.19)$$

Разделим переменные в (7.19):

$$\left(\frac{dp}{p + f(v)} = \frac{dT}{T}\right)_v, \quad (7.20)$$

запишем (7.20) в виде

$$\left(\frac{d(p + f(v))}{p + f(v)} = \frac{dT}{T}\right)_v \quad (7.21)$$

и получим его общее решение:

$$p + f(v) = \Phi(v)T. \quad (7.22)$$

Для приведения (7.22) к более привычному виду положим

$$\Phi(v) = Rx^{-1}(v)$$

и тогда вместо (7.22) получим следующее уравнение состояния:

$$(p + f(v))x(v) = RT, \quad (7.23)$$

где R – постоянная, связанная со свойствами вещества функция $f(v)$, заданная по условию как их характеристика, а $x(v)$ – произвольная функция.

Отсюда можно сделать вывод о том, что если опытные исследования или статистический анализ свидетельствуют о том, что спра-

ведливо равенство (7.17), т. е. изменение давления не отражается на величине $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T$, то на этом основании можно определить форму уравнения состояния в виде (7.23).

Зависимости вида (7.22) и вещества, свойства которых им удовлетворяют, называются соответственно уравнениями и веществами Амага.

Уравнение Амага включает в себя в качестве частного случая и уравнение Ван-дер-Ваальса, если в (7.22) положить $f(v) = a/v^2$ и $x(v) = v - b$:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT. \quad (7.24)$$

Уравнение состояния реальных газов в наиболее общем виде было установлено Дж. Майером и Н. Н. Боголюбовым с использованием методов статистической физики и имеет вид

$$pv = RT \left(1 + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{k}{k+1} \frac{\beta_k(T)}{v^k}\right). \quad (7.25)$$

В правой части формулы (7.25) содержится ряд по степеням $1/v$. Нетрудно видеть, что при $p \rightarrow 0$ (или, что то же, при $v \rightarrow \infty$) из уравнения Дж. Майера – Н. Н. Боголюбова, получаем уравнение Клапейрона.

Вириальные коэффициенты $\beta_k(T)$, являющиеся функцией от температуры T , в принципе не могут быть определены теоретическими методами и находятся с привлечением экспериментальных данных. Заметим, что коэффициент $\beta_1(T)$ можно вычислить при установленной зависимости энергии взаимодействия молекул от расстояния между ними (например, при известном потенциале Леннарда – Джонса).

Таким образом, рассмотрение изложенного материала свидетельствует о том, что наиболее целесообразным является получение уравнений состояния реальных газов просто в виде интерполяционных формул, адекватно описывающих экспериментальные данные.

В качестве примера приведем заимствованные из монографии [12] экспериментальные данные Нельсона и Оберта для отдельных веществ (для метана, этилена, этана, пропана, *N*-бутана, изопентана, *N*-гептана, азота, диоксида углерода и воды) (рис. 7.1, *a*) и в обобщенном виде (рис. 7.1, *б*). Они представлены в виде зависимости коэффициента $z = pv/(RT)$ от безразмерного давления $\pi = p/p_{кр}$ для фиксированных

значений безразмерной температуры $\theta = T/T_{кр}$ с выделением пунктирных линий постоянного значения $z^* = p_{кр} V_M / (R_M T_{кр})$. Сплошные линии на рис. 7.1 построены по усредненным данным для водорода.

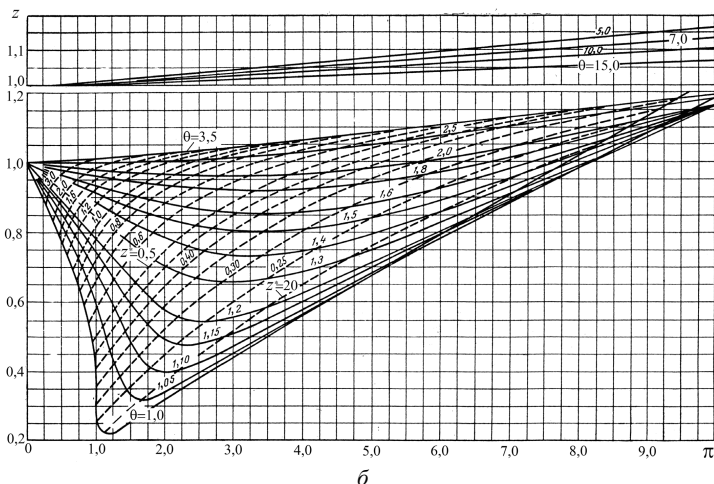
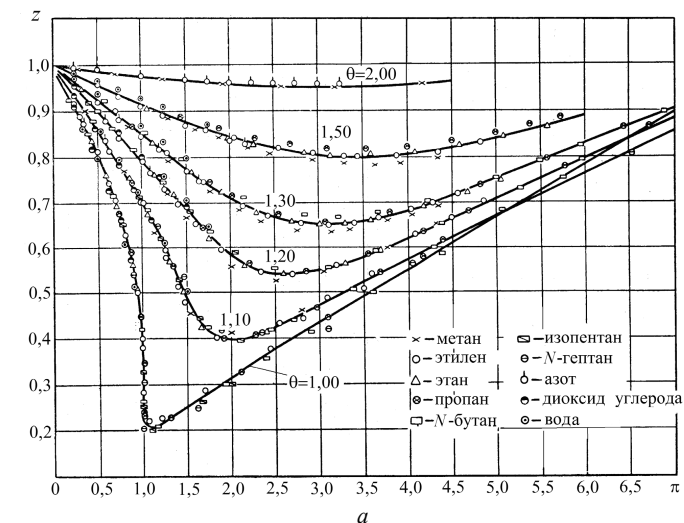


Рис. 7.1. Зависимость параметра z от приведенного давления π : a — для отдельных веществ; b — в обобщенном виде.

В аргументах π , θ и в параметре z^* использованы так называемые критические значения давления $p_{кр}$ и температуры $T_{кр}$, описанные в п. 7.4, а также мольный объем V_M и универсальная газовая постоянная R_M .

7.3. Сравнение свойств идеального и реальных газов

Известно, что уравнение состояния идеального газа

$$pv = RT = f(T) \quad (7.26)$$

применимо для реальных газов лишь в идеально-газовом состоянии.

В общем же случае между ними есть различия, которые в качестве примера графически показаны для идеального газа и диоксида углерода в координатах $pV_M - p$ (произведение давления на мольный объем – давление) (рис. 7.2).

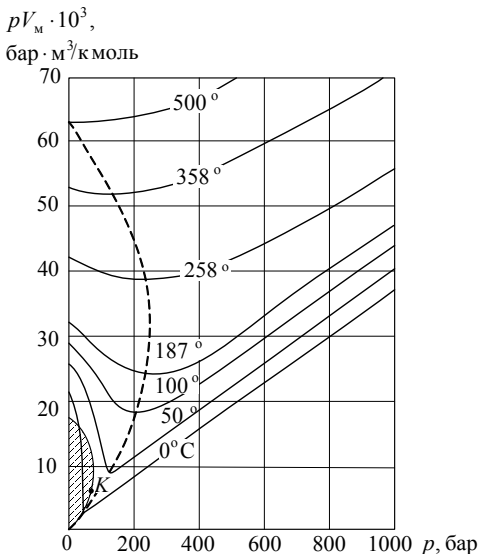


Рис. 7.2. Диаграмма $pV_M - p$ для диоксида углерода (заштрихованной области соответствуют состояния насыщения)

На рис. 7.2 линии-изотермы для CO_2 очень сильно отклоняются от горизонтальных прямых, какими они были бы для идеального газа, так как для него произведение pV_M есть функция лишь температуры при любом изменении давления: $pV_M = f(T)$. Нетрудно видеть, что с ростом давления p величина pV_M при всех значениях температуры сначала уменьшается и только потом возрастает, пройдя через минимальное значение. Для диоксида углерода при температуре $t = 500^\circ\text{C}$ положение минимума находится на оси ординат. И для этой температуры произведение pV_M вплоть до давлений порядка $p = 100$ бар есть величина постоянная, как этого требует закон Бойля. Пунктирная линия на рис. 7.2, проходящая через состояния с минимальными значениями pV_M , называется кривой Бойля, а температура $t = 500^\circ\text{C}$ является температурой Бойля для диоксида углерода.

Построить кривую Бойля можно при известном уравнении состояния газа или на основе соответствующих экспериментальных данных.

Определим уравнение кривой Бойля, основываясь на том, что для реальных газов в точках Бойля имеется экстремум. Для этого из условия

$$\left(\frac{\partial(pv)}{\partial p}\right)_T = 0 \quad (7.27)$$

получаем

$$\left(\frac{p\partial v + v\partial p}{\partial p}\right)_T = p\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T + v = v\left[\frac{p}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T + 1\right] = v(A_{vp} + 1) = 0. \quad (7.28)$$

Отсюда следует требование к точкам на кривой Бойля: так как $v > 0$, то для них $A_{vp} = -1$.

Для идеального газа во всех состояниях имеем $A_{vp} = -1$, а для реальных газов A_{vp} – величина переменная.

При графической интерпретации в диаграмме $\pi\omega - \pi$ ($\omega = v/v_{\text{кр}}$ – удельный объем, отнесенный к его критическому значению) хода изотерм, удовлетворяющих уравнению Ван-дер-Ваальса, нетрудно видеть, что их поведение качественно соответствует результатам экспериментов для диоксида углерода (рис. 7.3). Вблизи минимума на изотермах газ ведет себя подобно идеальному, когда

произведение $p\nu$ или $\pi\omega$ является функцией только температуры T или ее относительного значения $\theta = T/T_{кр}$.

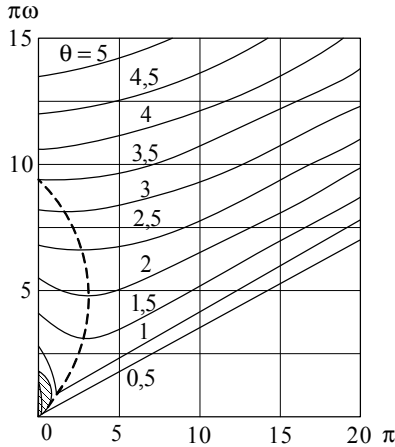


Рис. 7.3. Диаграмма $\pi\omega$ – π для ван-дер-ваальсова вещества

Для ван-дер-ваальсова вещества уравнение кривой Бойля выводится при представлении формулы (1.10) или (7.24) в виде

$$\left(\pi + \frac{3}{\omega^2}\right)(3\omega - 1) = 8\theta. \quad (7.29)$$

Горизонтальным касательным к изотермам соответствует равенство

$$\left(\frac{\partial(\pi\omega)}{\partial\pi}\right)_\theta = 0, \quad (7.30)$$

и после элементарных преобразований уравнение кривой Бойля для ван-дер-ваальсова вещества принимает вид

$$(\pi\omega)^2 - 9(\pi\omega) + 6\pi = 0. \quad (7.31)$$

График функции $\pi\omega = f(\pi)$ пересекает ось ординат в точках $\pi\omega = 0$, $\pi\omega = 9$ и имеет наибольшую выпуклость при $\pi = 3,375$ для $\pi\omega = 4,5$. Температура в верхней точке пересечения кривой Бойля с осью ординат может быть найдена как $\theta = 3,5$.

7.4. Изотермы Ван-дер-Ваальса и Эндрюса. Критическое состояние вещества. Фазовая диаграмма $p-t$

Используя в п. 7.2 и 7.3 критическое давление $p_{кр}$, критический удельный объем $v_{кр}$ и критическая температура $T_{кр}$ устанавливаются при рассмотрении изотерм реальных веществ.

Для этого первоначально выясним, каковы изотермы Ван-дер-Ваальса, придав уравнению (1.10) вид

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}, \quad (7.32)$$

так что для изотермического процесса $T = \text{const}$ имеем зависимость

$$p = p(v). \quad (7.33)$$

Функция $p(v)$ обладает следующими очевидными свойствами:

$$\lim_{v \rightarrow b} p(v) = \infty, \quad (7.34)$$

$$\lim_{v \rightarrow \infty} p(v) = 0, \quad (7.35)$$

ее график имеет две асимптоты: вертикальную асимптоту при $v \rightarrow b$ и горизонтальную асимптоту при $v \rightarrow \infty$ (при $p \rightarrow 0$).

Согласно свойству (7.34), при изотермическом сжатии ван-дер-ваальсова вещества давление в нем возрастает до бесконечности: таково свойство жидкостей. Удельный объем этого вещества не может стать меньше постоянной b .

Из рассмотрения уравнения (7.35) следует, что при бесконечном увеличении объема в изотермическом процессе давление в веществе Ван-дер-Ваальса падает до нуля: таково свойство газов.

Таким образом, можно сделать вывод, что уравнение Ван-дер-Ваальса качественно верно описывает свойства и жидкого, и газообразного (парового) состояния вещества.

Для построения графика функции (7.32) исследуем ее на экстремум. С этой целью найдем первую производную функции (7.32) по удельному объему v , приравняем ее нулю и получим:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3} = 0, \quad (7.36)$$
$$RTv^3 - 2a(v-b)^2 = 0.$$

Уравнение (7.36) содержит в качестве параметра термодинамическую температуру T , от значения которой зависят его решения.

При значениях температуры, меньших критической ($T < T_{\text{кр}}$), кубическое уравнение (7.36) имеет три действительных корня, два из которых в области $v > b$ равны v_1 и v_2 : в этих точках касательные к изотермам Ван-дер-Ваальса горизонтальны (рис. 7.4), а третий корень определен нами равным $v_3 = 3b/(4 \cos^2 \alpha)$ при $\alpha = [\arccos(27RTb/(4a) - 1)]/6$. Можно показать, что v_3 уменьшается от значения $v_3 \rightarrow b$ до $v_3 = 3b/4$ при изменении температуры от $T \rightarrow 0$ до $T_{\text{кр}}$.

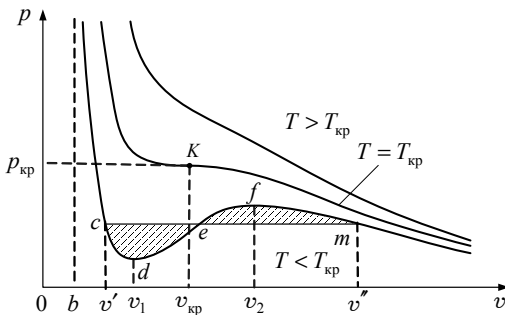


Рис. 7.4. Изотермы Ван-дер-Ваальса в $p-v$ -диаграмме

На рис. 7.4 графически показан ход изотерм Ван-дер-Ваальса в докритическом ($T < T_{\text{кр}}$), критическом ($T = T_{\text{кр}}$) и сверхкритическом ($T > T_{\text{кр}}$) состоянии. Отметим, что на интервале $v \in [v_1, v_2]$ в изотермическом процессе расширения $d-e-f$ давление газа (пара) увеличивается, что свидетельствует о нарушении критерия стабильности системы в форме (1.13) и о том, что вещество, обладающее таким свойством, не может существовать.

При проведении экспериментов по изотермическому сжатию диоксида углерода при $T < T_{\text{кр}}$ английским физиком Т. Эндрюсом впервые было обнаружено существование двухфазной области в процессе образования влажного пара (смеси сухого насыщенного пара и кипящей жидкости). Графическая интерпретация полученных опытных данных в координатах $p-v$ позволила выявить наличие гори-

горизонтального участка 2 – 3, что соответствует протеканию изобарно-изотермического процесса фазового перехода в двухфазной области (рис. 7.5). На этом рисунке линия 1 – 2 близка к равнобокой гиперболе, что соответствует изотермическому сжатию идеального газа, линия 2 – 3 представляет изобарно-изотермический переход из газообразного состояния 2 в жидкое состояние 3. Дальнейшее изотермическое сжатие жидкости (линия 3 – 4) приводит к росту давления практически без уменьшения объема.

Следует отметить, что уравнение Ван-дер-Ваальса в докритических состояниях допускает существование метастабильных состояний для перегретой жидкости и переохлажденного пара: на рис. 7.4 они находятся на линиях cd и fm соответственно.

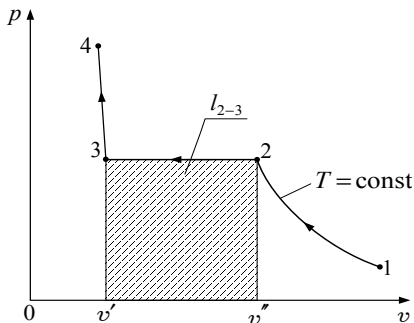


Рис. 7.5. Изотермы Эндрюса в $p-v$ -диаграмме

Первое из них можно получить на практике при осторожном (например, без толчков) нагревании жидкости, в которой отсутствуют газовые пузырьки, твердые включения и т. п., а второе – при адиабатном расширении пара, не имеющего капель жидкости.

В двухфазной области точки c и m , которым соответствуют состояния с удельными объемами кипящей жидкости v' и сухого насыщенного пара v'' , определяются по правилу Максвелла на пересечении изотермы Ван-дер-Ваальса с горизонтальным участком изотермы Эндрюса из условия равенства площадей фигур, ограниченных линиями $cdec$ и $efme$ (см. рис. 7.4).

Правило Максвелла принято обосновывать следующим образом. В любом круговом процессе справедливо равенство

$$\oint ds = \oint (\delta q_T / T) = 0. \quad (7.37)$$

В изотермическом круговом процессе ($T = \text{const}$) $c-d-e-f-m-c$, который в действительности не может быть реализован из-за наличия участка $d-e-f$, вместо (7.37) имеем равенство

$$\oint \delta q_T = 0. \quad (7.38)$$

С привлечением первого закона термодинамики для термодинамической системы (см. (1.5')):

$$\delta q_T = du + pdv$$

и с учетом того, что в круговом процессе изменение внутренней энергии равно нулю (см. (1.2)), получаем равенство $\oint pdv = 0$. Ему соответствует совпадение работы расширения в процессе $c-d-e-f-m$ и работы сжатия в процессе $m-c$, т. е. равенство площадей фигур в $p-v$ -диаграмме под линиями $cdefm$ и mc (см. рис. 7.4).

Правило Максвелла может быть обосновано и при рассмотрении условия равновесия жидкой фазы и образующейся из нее в изобарно-изотермическом процессе паровой фазы, согласно которому совпадают их температуры, давления и свободные энтальпии: $T' = T'' = T_s$, $p' = p'' = p_s$, $\phi' = \phi''$ (см. п. 14.3). Учитывая, что свободная внутренняя энергия f и ее дифференциал df согласно п. 3.1 равны:

$$f = \phi - pv, \quad df = -pdv - sdT$$

и в нашем случае $dT = 0$, получаем соотношение

$$\begin{aligned} \phi'' - \phi' &= [f''(v'', T_s) + p_s v''(T_s)] - [f'(v', T_s) + p_s v'(T_s)] = f''(v'', T_s) - f'(v', T_s) + \\ &+ p_s(v'' - v') = - \int_{v'}^{v''} pdv + p_s(v'' - v') = 0, \end{aligned} \quad (7.39)$$

которое является математическим выражением правила Максвелла*. Для частного случая ван-дер-ваальсова газа имеем вместо (7.39):

$$RT_s \ln \left| \frac{v'' - b}{v' - b} \right| + a \left(\frac{1}{v''} - \frac{1}{v'} \right) = p_s(v'' - v'). \quad (7.39')$$

При критической температуре $T_{кр}$ уравнение (7.36) имеет три действительных корня, два из которых одинаковы – это удельный

* Доказательство предложено профессором М. А. Сахабетдиновым.

объем, обозначаемый как $v_{кр} > b$, а третий корень равен $v_3 = 3b/4$. В точке K при $v = v_{кр}$ обращается в нуль не только первая производная $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$, но и вторая производная $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T$, что приводит к уравнению

$$3RTv^2 - 4a(v - b) = 0. \quad (7.40)$$

Выполнение условия $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = 0$ при $\left(\frac{\partial^3 p}{\partial v^3}\right)_T \neq 0$ в точке K на изо-терме Ван-дер-Ваальса приводит к выводу о том, что в $p - v$ координатах она является точкой перегиба с горизонтальной касательной из-за равенства нулю первой производной от функции $p = f(v, T_{кр})$.

Совместное решение системы уравнений (7.36) и (7.40) дает критические значения температуры и удельного объема равными $T_{кр} = 8a/(27Rb)$ и $v_{кр} = 3b$, подстановкой которых в (7.32) получаем критическое давление $p_{кр} = a/(27b^2)$.

Состояние вещества при температуре $T_{кр}$ и давлении $p_{кр}$ называется критическим: в нем уже нет двух фаз (пара и жидкости), так как они тождественны по своим физическим свойствам.

Можно показать, что при $T > T_{кр}$ решение уравнения (7.32) дает один действительный корень и два комплексных корня, которые не имеют физического смысла. В таком случае первая производная от функции $p = f(v)$ всюду в этой области отрицательна и в соответствии с (7.32) и (7.35) является монотонно убывающей, т. е. давление газа будет монотонно уменьшаться от ∞ до нуля при увеличении объема от b до ∞ .

Считаем необходимым обратить внимание на то, что упомянутые выше состояния вещества удобно графически изображать в фазовой $p - t$ -диаграмме (рис. 7.6). В ней буквой $T_{тр}$ обозначена так называемая тройная точка, в которой одновременно находятся в равновесном состоянии твердая, жидкая и газовая (паровая) фазы, а через $T_{зам}$ и $T_{кип}$ – состояния замерзающей и кипящей воды при давлении 760 мм рт. ст.

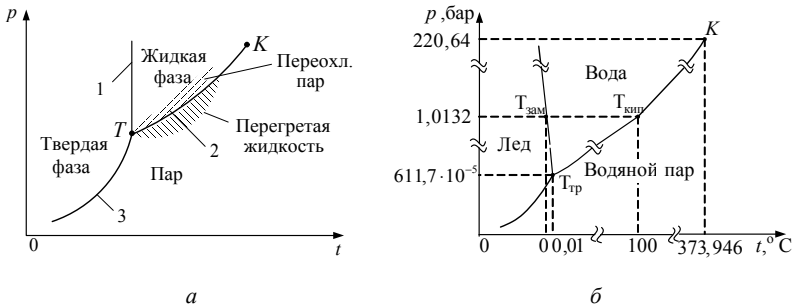


Рис. 7.6. Диаграмма $p-t$ фазовых состояний воды с выделением области метастабильных состояний (а) и параметров фазовых переходов (б):
 1 – кривая плавления (затвердевания); 2 – кривая кипения (конденсации);
 3 – кривая сублимации.

Заштрихованные области соответствуют метастабильным состояниям при фазовом переходе «жидкость – пар»: выше линии 2 может находиться переохлажденный пар, а ниже – перегретая жидкость.

7.5. Уравнения Клапейрона – Клаузиуса и Пойнтинга

В п. 7.4 был рассмотрен фазовый переход первого рода, протекание которого в процессе изотермического сжатия 2 – 3, приводящем к конденсации пара при температуре насыщения T_s , показано в $T-s$ -диаграмме на рис. 7.7. С привлечением первого закона термодинамики для изобарно-изотермического процесса имеем последовательно:

$$q_{T,2-3} = l_{2-3} + \Delta u_{2-3}, \quad (7.41)$$

$$h_3 - h_2 = p(v_3 - v_2) + \Delta u_{2-3}, \quad (7.42)$$

$$h'' - h' = r = p(v'' - v') + u'' - u'. \quad (7.43)$$

В формулах (7.42)–(7.43) и на рис. 7.7 обозначены: $q_{T,2-3}$, l_{2-3} и Δu_{2-3} – количество теплоты, работа и изменение внутренней энергии; u' , h' , v' и u'' , h'' , v'' – внутренняя энергия, энтальпия и удельные объемы кипящей жидкости и сухого насыщенного пара; r – теплота фазового перехода, равная разности энтальпий сосуществующих фаз; T_s – температура насыщения.

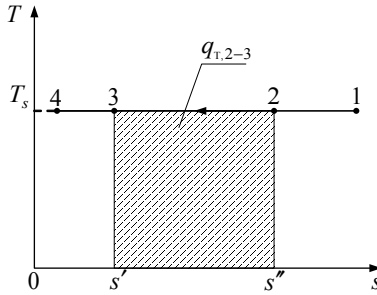


Рис. 7.7. Процесс изотермического сжатия пара в $T-s$ -диаграмме

Формулу (7.43) можно привести к виду

$$\frac{p}{T_s} = \frac{r}{T_s(v'' - v')} - \frac{u'' - u'}{T_s(v'' - v')}. \quad (7.44)$$

Более содержательный результат для анализа фазового перехода дает рассмотрение второго дифференциального соотношения (3.16):

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v,$$

если его левую часть преобразовать следующим образом:

$$\frac{T_s \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T}{T_s} = \frac{(T_s ds)_T}{(T_s dv)_T} = \frac{\delta q_{T,T}}{T_s (dv)_T} = \frac{\delta m \cdot r}{T_s \cdot \delta m (v'' - v')} = \frac{r}{T_s (v'' - v')}, \quad (7.45)$$

где δm – элементарная масса новой фазы в изобарно-изотермическом процессе ее образования.

Тогда вместо (3.16) получаем формулу

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{r}{T_s (v'' - v')}. \quad (7.46)$$

В области равновесия фаз частную производную $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ можно заменить на полную производную dp/dT , так как в ней каждому значению температуры T_s соответствует только одно определенное значение давления p , т. е. $p = p(T_s)$.

В итоге получаем известное уравнение Клапейрона – Клаузиуса для анализа фазовых переходов первого рода

$$\frac{dp}{dT} = \frac{r}{T_s(v'' - v')}, \quad (7.47)$$

которое соответствует существованию фаз в равновесных условиях.

Самый простой вывод уравнения Клапейрона – Клаузиуса дает использование того факта, что, согласно изложенному в п. 14.3, в равновесном изобарно-изотермическом процессе конденсации или парообразования равны друг другу потенциалы фазового перехода: $\mu_1 = \mu_2$. Ими в приведенном равенстве являются свободные энтальпии фаз:

$$\varphi_1 = \varphi_2 \quad \text{или} \quad \varphi' = \varphi'', \quad (7.48)$$

а значит, имеем

$$d\varphi' = d\varphi'' \quad \text{или} \quad v'dp' - s'dT' = v''dp'' - s''dT''. \quad (7.49)$$

При $dp' = dp'' = dp$ и $dT' = dT'' = dT$ с привлечением (7.49) получаем

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s'' - s'}{v'' - v'}. \quad (7.50)$$

Умножим числитель и знаменатель правой части (7.50) на температуру фазового перехода T_s и снова получим формулу (7.47):

$$\frac{dp}{dT} = \frac{T_s(s'' - s')}{T_s(v'' - v')} = \frac{r}{T_s(v'' - v')}.$$

В отличие от уравнения Клапейрона – Клаузиуса, уравнение Дж. Пойнтинга относится к сосуществованию фаз в равновесных условиях при неодинаковых давлениях в них, когда, например, над жидкостью находится не только пар, но и некоторый газ, давящий на нее. Оно имеет вид

$$\left(\frac{\partial p_2}{\partial p_1} \right)_T = \frac{v_1}{v_2}. \quad (7.51)$$

Согласно этому уравнению, если в изотермических условиях возрастает давление в одной из фаз, находящихся в равновесии, то давление во второй фазе возрастает во столько раз, во сколько раз удельный объем второй фазы v_2 меньше удельного объема первой фазы v_1 .

8. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАБОТЫ ТЕПЛООВОГО ДВИГАТЕЛЯ

8.1. Круговые процессы (циклы)

В п. 5, 6 были рассмотрены отдельные термодинамические процессы, которые протекают в тепловых двигателях и в холодильных установках таким образом, что они следуют друг за другом и рабочее тело (газы, пары) возвращается в первоначальное состояние.

Уже при анализе второго закона термодинамики в формулировке М. Планка было установлено, что не вся теплота, подведенная в тепловой двигатель от нагревателей, может быть превращена в работу: ее часть должна быть отдана холодильникам.

Поэтому, очевидно, что процессы подвода теплоты к рабочему телу (при этом увеличивается его энтропия S) и его расширение (при этом увеличивается объем V) не могут продолжаться бесконечно, так как объем рабочего тела V в тепловом двигателе ограничен. Подвод теплоты и расширение рабочего тела должны смениться отводом теплоты от него и сжатием. В паросиловых установках тепловых и атомных электростанций одна и та же порция рабочего тела участвует в превращениях теплоты в работу и по их завершении возвращается к начальному состоянию. Это же положение принимается и при теоретическом анализе работы газовых тепловых двигателей. Таким образом организованный термодинамический процесс, в котором подвод теплоты и расширение рабочего тела сменяются отводом от него теплоты и сжатием рабочего тела, приводящими рабочее тело к первоначальному состоянию, называется круговым процессом или циклом. В самом общем смысле под *термодинамическим циклом* понимается непрерывная последовательность термодинамических процессов, в результате которых рабочее тело возвращается в исходное состояние.

Если количество подведенной и отведенной теплоты в цикле для единицы массы вещества (например, для $m = 1$ кг) равны соответственно q'_T и q''_T , а работа, произведенная в цикле при расширении рабочего тела, и работа, затраченная на его сжатие, равны соответственно l' и l'' , то на основании первого закона термодинамики имеем равенство

$$q'_T - |q''_T| = l' - |l''| = l_{ц} \quad (8.1)$$

и значение термического КПД равным

$$\eta_t = l_{ц} / q'_T = (q'_T - |q''_T|) / q'_T = 1 - |q''_T| / q'_T. \quad (8.2)$$

Таким образом, работа, произведенная в цикле теплового двигателя, равна разности количеств подведенной и модуля отведенной в цикле теплоты, т. е. алгебраической сумме подведенной и отведенной теплоты, а термический КПД также определяется ими: чем меньше теплоты отводится в холодильники, тем он выше.

Возможны два вида замкнутых термодинамических процессов – циклов.

На рис. 8.1 и 8.2 схематически изображен обратимый цикл $1-a-2-b-1$, в котором линия расширения $1-a-2$ лежит выше линии сжатия $2-b-1$. В этом цикле работы получается больше при расширении рабочего тела (площадь под линией $1-a-2$), чем она затрачивается на его сжатие (площадь под линией $2-b-1$) (рис. 8.1). На рис. 8.2 в $T-s$ -диаграмме площади под линией $1-a-2$ и под линией $2-b-1$ равны количеству подводимой и отводимой теплоты соответственно. На рис. 8.1 и 8.2 показаны максимальное и минимальное значения температуры T , давления p , удельного объема v и энтропии s соответственно.

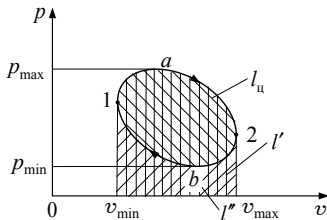


Рис. 8.1. Круговой процесс (цикл) теплового двигателя в $p-v$ -диаграмме

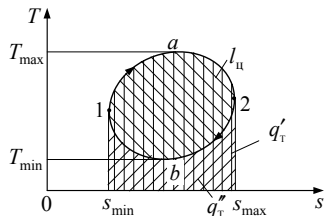


Рис. 8.2. Круговой процесс (цикл) теплового двигателя в $T-s$ -диаграмме

Именно круговой процесс $1-a-2-b-1$ и является циклом теплового двигателя, так как с его использованием производится работа $l_{ц}$ за счет превращения в нее эквивалентного количества теплоты. Нетрудно видеть, что графически она (полезно использо-

ванная теплота), совпадает с площадью, ограниченной линией цикла в $p-v$ - и $T-s$ -диаграммах.

На рис. 8.3 изображен цикл $1-a-2-b-1$, в котором линия расширения $1-a-2$ лежит ниже линии сжатия $2-b-1$.

В этом цикле работы затрачивается больше на сжатие рабочего тела (площадь под линией $2-b-1$), чем она производится при его расширении (площадь под линией $1-a-2$) (рис. 8.3). На рис. 8.4 в $T-s$ -диаграмме площади под линией $1-a-2$ и под линией $1-b-2$ равны количеству подводимой и отводимой теплоты соответственно. Именно такой круговой процесс $1-a-2-b-1$ и является циклом холодильной установки, так как при его реализации затрачивается работа, а теплота отнимается от тел с низкой температурой, т. е. производится холод.

В $T-s$ -диаграмме графически показано, что отведенное в окружающую среду количество теплоты q_0 больше количества теплоты q_x , подведенной к холодильному агенту от тела с низкой температурой, на величину работы цикла $l_{ц}$ (рис. 8.4).

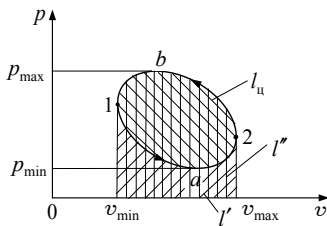


Рис. 8.3. Круговой процесс (цикл) холодильной машины в $p-v$ -диаграмме

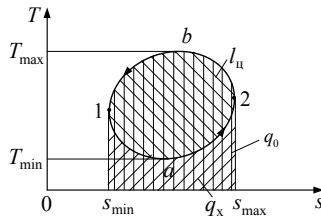


Рис. 8.4. Круговой процесс (цикл) холодильной машины в $T-s$ -диаграмме

Термин «обратимый круговой процесс (цикл)» использован здесь из-за того, что в дальнейшем изложении рассматриваются циклы тепловых двигателей и холодильных машин, составленные из обратимых термодинамических процессов. Применяются также термины «идеальный цикл» или «теоретический цикл».

Естественно возникает следующий вопрос: от каких термодинамических параметров зависит термический КПД η , цикла теплового двигателя и как организовать его работу для получения высокого значения η ?

Ответ на этот вопрос, являющийся центральным при разработке теории тепловых двигателей, был получен в работе французского инженера С. Карно.

8.2. Цикл Карно

В 1824 г. вышла книга Сади Карно «Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу», в которой он задался целью выяснить, от чего зависит способность теплоты к превращению в механическую работу, т. е. от чего зависит термический КПД η , теплового двигателя. На результаты исследований Карно обратил внимание Клапейрон. Он сделал известной для научной общности того времени малотиражную работу Карно и, что очень важно, придал его изложению общеупотребительную аналитическую и графическую форму.

В своих рассуждениях Карно основывался на использовании понятия теплорода. С материалистических позиций они были переосмыслены Р. Клаузиусом и, следуя ему, представлены здесь.

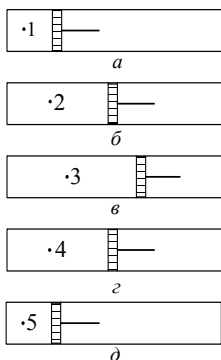


Рис. 8.5. Схема работы теплового двигателя по циклу Карно

Карно рассмотрел работу теплового двигателя по предложенному им воображаемому циклу. Пусть для наглядности изложения такой тепловой двигатель будет поршневым и к рабочему телу, находящемуся в цилиндре в состоянии 1 с параметрами p_1, v_1, T_1, s_1 (рис. 8.5, а), изотермически при температуре $T' = \text{const}$ подводится теплота и оно, расширяясь, приходит в состояние 2 с параметрами p_2, v_2, T_2, s_2 (рис. 8.5, б). Тем самым совершен изотермический процесс 1 – 2 подвода теплоты к рабочему телу $T = \text{const}$, по завершении которого имеем $p_2 < p_1, v_2 > v_1, T_1 = T_2 = T', s_2 > s_1$.

В состоянии 2 подвод теплоты прекращается и расширение продолжается адиабатно, т. е. без подвода и отвода теплоты: рабочее тело приходит в состояние 3 с параметрами $p_3, v_3, T_3 = T'', s_3$ (рис. 8.5, в).

Совершен обратимый адиабатный процесс ($s = \text{const}$) 2 – 3, по завершении которого имеем $p_3 < p_2$, $v_3 > v_2$, $T_3 < T_2$, $s_3 = s_2$.

По окончании процессов 1 – 2 и 2 – 3 рабочее тело возвращают в начальное состояние.

Для этого осуществим изотермический процесс сжатия рабочего тела при $T'' = \text{const}$, что, несомненно, требует отвода теплоты. По окончании процесса 3 – 4 система приходит в состояние 4 с параметрами p_4 , v_4 , T_4 , s_4 (рис. 8.5, ε) и при этом имеем: $p_3 < p_4 < p_1$, $v_4 < v_3 < v_1$, $T_4 = T_3 = T'' < T_1$, $s_4 = s_1$. Таким образом, с помощью этого процесса возвращаемся в первоначальное состояние лишь «по энтропии s », и осталось еще вернуться к нему «по объему v ». С этой целью в состоянии 4 отвод теплоты прекращается и сжатие рабочего тела продолжают в обратимом адиабатном процессе 4–5 до тех пор, пока объемы v_5 и v_1 не совпадут. По завершении такого процесса в состоянии 5 имеем $v_5 = v_1$ и $s_5 = s_4 = s_1$. В соответствии с уравнением состояния термодформационной системы (1.6) получаем, что в этом случае $p_5 = p_1$ и $T_5 = T_1$, т. е. состояния 1 и 5 идентичны друг другу.

В итоге совершен круговой процесс (цикл) Карно 1 – 2 – 3 – 4 – 5 (1), состоящий из двух изотермических и двух обратимых адиабатных процессов, графической интерпретацией которых для *идеального газа* являются равнобокие (линии 1 – 2, 3 – 4) и неравнобокие гиперболы (линии 2 – 3, 4 – 1) на рис. 8.6 в $p - v$ -диаграмме. В координатах $T - s$ он изображен на рис. 8.7 для *любого вещества*.

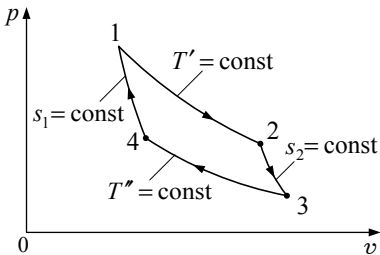


Рис. 8.6. Цикл Карно для идеального газа в $p - v$ -диаграмме

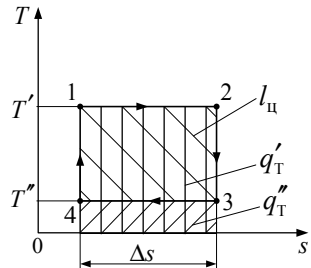


Рис. 8.7. Цикл Карно для любого вещества в $T - s$ -диаграмме

Количество подведенной теплоты в процессе 1 – 2 равно

$$q'_T = T'(s_2 - s_1) > 0, \quad (8.3)$$

а количество отведенной теплоты:

$$|q''_T| = T''(s_3 - s_4), \quad (8.4)$$

так что в соответствии с (8.2) получаем формулу для расчета термического КПД цикла Карно в виде

$$\eta_t = 1 - |q''_T|/q'_T = 1 - T''/T'. \quad (8.5)$$

Рассмотрение формулы (8.5) свидетельствует о том, что *термический КПД цикла Карно зависит лишь от температуры холодильника T'' и температуры нагревателя T' и не зависит от свойств рабочего тела и от конструкции двигателя, в котором он реализуется.*

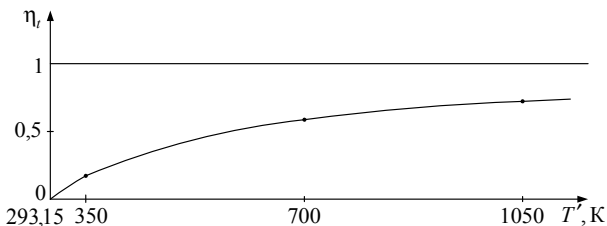


Рис. 8.8. Зависимость термического КПД цикла Карно от температуры нагревателя T' при температуре холодильника $T'' = 293,15$ К ($t'' = 20^\circ\text{C}$)

На практике невозможно влиять на величину T'' , так как чаще всего в качестве холодильника для тепловых двигателей выступает атмосферный воздух, вода рек, водоемов и т. п. Влиять можно лишь на величину T' . Таким образом, термический КПД цикла Карно определяется температурой, при которой теплота подводится к рабочему телу: чем эта температура выше, тем большую часть подведенной теплоты удастся превратить в работу: это показано графически на рис. 8.8.

Анализ цикла Карно впервые позволил выявить факторы, влияющие на превращение теплоты в работу. Все современное двигателестроение в своем развитии следует выводам Карно о том, что ценность теплоты, введенной в двигатель, заключена в температуре рабочего тела, при которой эта теплота подводится.

Для повышения температуры рабочего тела перед подводом к нему теплоты увеличивают степень сжатия ϵ или степень повышения давления π . Тогда при сжигании одной и той же массы определенного топлива получают большую температуру рабочего тела по окончании подвода теплоты. Больше становится и средняя температура рабочего тела в процессе подвода теплоты, а значит, в соответствии с формулой (8.5) увеличивается термический КПД. Сдерживают рост средней температуры подвода теплоты технологические и эксплуатационные факторы. Так, например, этому препятствует неспособность современных материалов выдерживать высокие температуры, не созданы эффективные системы охлаждения тепловых двигателей, возрастают механические потери при повышении степени сжатия (степени повышения давления), ухудшаются экологические факторы эксплуатации и др.

Покажем графически, как влияет величина T' на термический КПД двух циклов Карно. Примем следующие условия их сопоставления:

- подводятся одинаковые количества теплоты, т. е. $q'_T = \text{idem}$;
- одинаковы температуры холодильников, т. е. $T'' = \text{idem}$;
- температура T'_1 в цикле № 1 больше, чем температура T'_2 в цикле № 2.

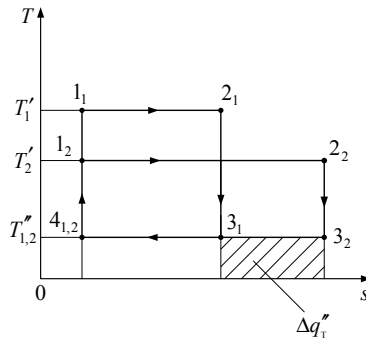


Рис. 8.9. Сравнение циклов Карно с различной температурой подвода теплоты

Рассмотрение рис. 8.9 свидетельствует о том, что в цикле № 2 (цикл $1_2 - 2_2 - 3_2 - 4_{1,2} - 1_2$) отводится в холодильники теплоты больше на величину $\Delta q_T''$, чем в цикле № 1 (цикл $1_1 - 2_1 - 3_1 - 4_{1,2} - 1_1$). Настолько же меньше получаем работы в цикле № 2.

Таким образом, в заданном диапазоне изменения температур нагревателя и холодильника $T \in [T_{\max}; T_{\min}]$ термический КПД цикла Карно больше, чем термический КПД любого другого цикла теплового двигателя.

Последнее свойство графически отображено на рис. 8.10. На нем изображен цикл Карно $1-2-3-4-1$ и произвольный цикл $A-B-C-D-A$ теплового двигателя. В произвольном цикле $A-B-C-D-A$ теплоты подводится меньше на величину $\Delta q_T'$, равную площади двух вертикально заштрихованных криволинейных треугольников, а отводится теплоты больше на величину $\Delta q_T''$, равную площади двух горизонтально заштрихованных криволинейных треугольников. По указанным двум причинам термический КПД цикла Карно больше, чем термический КПД произвольного цикла. Это видно и из следующих формул для расчета КПД этих циклов:

$$\eta_{t,K} = 1 - \frac{|q_T''|}{q_T'} > \eta_{t,нр} = 1 - \frac{|q_T'' + \Delta q_T''|}{q_T' - \Delta q_T'}. \quad (8.6)$$

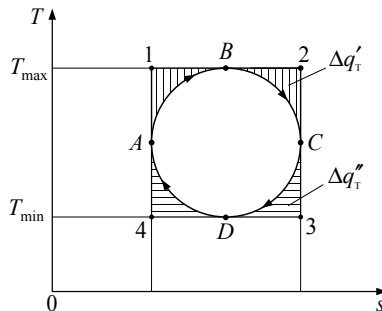


Рис. 8.10. Сравнение произвольного кругового процесса с циклом Карно

В современном двигателестроении предпринимаются попытки приблизить КПД циклов реальных тепловых двигателей к КПД

цикла Карно. Направленную на это систему мероприятий принято называть *карнотизацией* цикла.

Необходимо отметить, что газовые тепловые двигатели не работают по циклу Карно, так как в этом случае для достижения высокого термического КПД получались бы высокие температуры и давления рабочего тела после изотермического подвода теплоты.

8.3. Цикл Карно как калориметрический термометр. Абсолютная (термодинамическая) шкала температуры

Абсолютной называют температурную шкалу, которая не зависит ни от выбора термометрического вещества, ни от процедуры измерения. Нулевая точка в ней определяется как наименьшая возможная температура, существование которой постулируется. Именно абсолютное значение температуры T используется в формуле для определения элементарного количества теплоты:

$$\delta q_T = T ds.$$

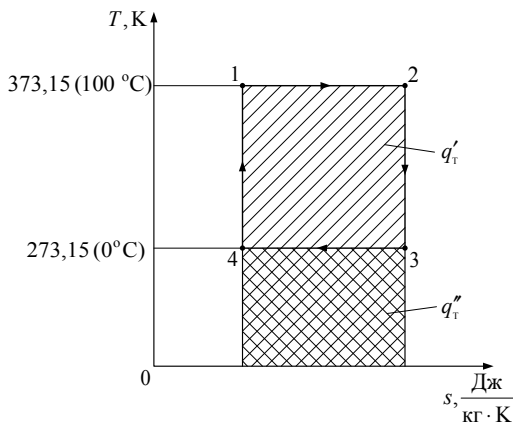


Рис. 8.11. Цикл Карно между реперными точками 0 и 100°C

Проблема построения шкалы абсолютной (термодинамической) температуры T (потенциала переноса теплоты P_T) была решена в 1848 г. В. Томсоном при анализе цикла Карно 1 – 2 – 3 – 4 – 1, кото-

рый на рис. 8.11 изображен осуществляемым между температурами 0 и 100°С.

Для цикла Карно на основании формул (8.2)–(8.4) имеем последовательно:

$$\frac{q'_T}{|q''_T|} = \frac{T'}{T''},$$

$$\frac{q'_T}{|q''_T|} - 1 = \frac{T'}{T''} - 1,$$

$$\frac{q'_T - |q''_T|}{|q''_T|} = \frac{T' - T''}{T''} \quad \text{или} \quad \frac{|q''_T|}{q'_T - |q''_T|} = \frac{T''}{T' - T''}. \quad (8.7)$$

Последнее соотношение позволило бы использовать двигатель Карно в качестве своеобразного термометра при измеряемых количествах теплоты $q'_T = q_T(T')$ и $q''_T = q_T(T'')$ в процессах 1–2 и 3–4 соответственно и присвоения одной из температур T' или T'' определенного численного значения. При делении интервала между T' и T'' на сто одинаковых частей, чему соответствует, например, величина градуса температурной шкалы от точки таяния льда до точки кипения воды, имеем температуру T равной

$$T = \frac{100^\circ}{q_T(T') - |q_T(T'')|} q_T(T). \quad (8.8)$$

Таким способом определенная с помощью «термометра Карно» температурная шкала называется абсолютной, термодинамической или шкалой Кельвина. При ее установлении Кельвин использовал то обстоятельство, что при $T'' \rightarrow 0 \text{ К}$ и $q_T(T'') \rightarrow 0$. Это соответствовало бы тому, что термический КПД цикла Карно не может быть больше единицы и что в природе не существует изотермы T'' , при которой $q_T(T'') = 0$.

Построить указанным способом термодинамическую шкалу температуры невозможно из-за необходимости измерять q'_T и q''_T , но в этом нет нужды, потому что к работе в цикле Карно можно привлечь вещество с хорошо известными свойствами, например идеальный газ.

В изотермическом процессе, как показал опыт Д. Джоуля, для идеального газа количество теплоты совпадает с работой, т. е. справедливы равенства:

$$q'_T = l' = l_{1-2}, \quad q''_T = l'' = l_{3-4}. \quad (8.9)$$

Тогда для него, согласно формулам (5.25) и (8.9), имеем:

$$q'_T = l' = l_{1-2} = RT'_\Gamma \ln \frac{v_2}{v_1}, \quad q''_T = l'' = l_{3-4} = RT''_\Gamma \ln \frac{v_4}{v_3}, \quad (8.10)$$

так что вместо (8.7) получаем для идеального газа

$$\frac{RT''_\Gamma \ln \frac{v_3}{v_4}}{RT'_\Gamma \ln \frac{v_2}{v_1} - RT''_\Gamma \ln \frac{v_3}{v_4}} = \frac{T''}{T' - T''}. \quad (8.11)$$

Можно показать, используя результаты п. 5, что на линиях-изотермах 1 – 2 и 3 – 4 для идеального газа справедливо соотношение

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{v_3}{v_4}. \quad (8.12)$$

Тогда окончательно имеем равенство

$$\frac{T''_\Gamma}{T'_\Gamma - T''_\Gamma} = \frac{T''}{T' - T''}. \quad (8.13)$$

Тем самым получено доказательство того, что термодинамическая температура T совпадает с идеально-газовой температурой T_Γ :

$$T = T_\Gamma. \quad (8.14)$$

Таким образом найдено подтверждение последнего равенства, доказанного в п. 3.2 другим методом.

Считаем необходимым подчеркнуть, что этот результат получен с привлечением обобщенных Клапейроном опытных данных Бойля, Мариотта и Гей-Люссака, опытов Д. Джоуля по изотермическому расширению газа, а также при правомерности расчета элементарного количества теплоты по формуле $\delta q_T = T ds$.

Идеально-газовая (газовая) шкала температуры экспериментально установлена Клапейроном и основывается на том, что в области низких давлений произведение давления p на объем V является функцией лишь температуры

$$pV = f(t_\Gamma). \quad (8.15)$$

Термодинамическая температурная шкала связана со шкалой температуры в градусах Цельсия равенством

$$T = t + 273,15,$$

в котором t – это температура в градусах Цельсия, а постоянное слагаемое $273,15$ К относится к температуре плавления водного льда $t_{\text{пл}} = 0,0001^\circ\text{C}$ при нормальном давлении $p = 760$ мм рт. ст.

Тем самым открылась возможность, фиксируя давление p газа (по международному соглашению в качестве термометрического вещества решено использовать водород), измерять его объем V при различных тепловых состояниях вещества, в тепловое равновесие с которым он приводится. Если в качестве такого вещества выбрать, например, смесь дистиллированной воды с тающим льдом при давлении $p = 760$ мм рт. ст., то при достижении теплового равновесия получают объем газа V_{0° для построения идеально-газовой шкалы температуры, которой приписывают значение $t_r = 0^\circ\text{C}$. Вторая реперная точка с $t_r = 100^\circ\text{C}$ соответствует температуре фазового перехода дистиллированной воды (ее равновесному испарению) при нормальном давлении $p = 760$ мм рт. ст. Для этого определяют объем газа V_{100° , поместив его в паровую баню. Результаты описанных экспериментов приведены на рис. 8.12.

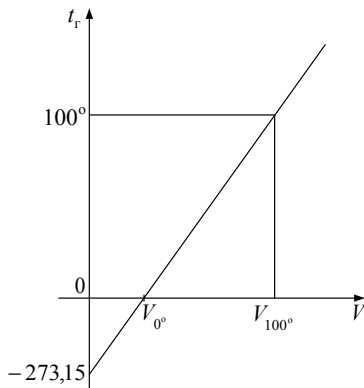


Рис. 8.12. Экспериментальное построение идеально-газовой шкалы температуры

Базис от $t_r = 0^\circ\text{C}$ до $t_r = 100^\circ\text{C}$ делят по любому принципу. Общепринятой оказалась линейная шкала Цельсия, когда каждой сотой доле от изменения объема газа $\Delta V = V_{100^\circ} - V_{0^\circ}$ ставится в соответствие один градус температуры.

При этом произвольный объем газа V рассчитывается по формуле

$$V = V_0 + \Delta V \cdot \frac{t_r}{100} = V_0 \left(1 + \frac{\Delta V}{100V_0} t_r \right) = V_0 (1 + \beta t_r), \quad (8.16)$$

в которой β является коэффициентом термического расширения. В экспериментах Гей-Люссака для воздуха, испытывающего изобарное расширение, величина β при современной технике измерений оказалась бы равной $(273,15)^{-1}$.

8.4. Цикл Стирлинга

Он описывается здесь, во-первых, как единственный известный пример достижения термического КПД цикла Карно в обратимом цикле действовавшего теплового двигателя и, во-вторых, как цикл теплового двигателя, в котором впервые была осуществлена регенерация теплоты, что, собственно говоря, и привело к его полной карнотизации.

В 1816 г. (еще до выхода знаменитой работы С. Карно) шотландский пастор Р. Стирлинг получил патент на поршневой газовый тепловой двигатель с внешним изотермическим подводом теплоты и с изотермическим отводом ее части в окружающую среду. В 1845 г. такой двигатель был изготовлен и проработал три года, показав приемлемую для того времени эффективность.

В двигателе Р. Стирлинга в качестве рабочего тела использовался воздух, к которому теплота в процессе изотермического расширения подводилась *извне* через стенку цилиндра и часть ее в процессе изотермического сжатия отводилась *наружу* также через стенку цилиндра.

Заметим, что в современных поршневых двигателях теплота к рабочему телу подводится *внутри* цилиндра при сжигании топлива и отводится наружу с его выбросом в атмосферу.

Таким образом, двигатель Стирлинга можно назвать двигателем с внешним подводом и отводом теплоты. Другое отличие этого двигателя от применяемых двигателей внутреннего сгорания состоит в том, что Стирлинг, очевидно, впервые в двигателестроении ввел регенеративный теплообмен.

На рис. 8.13 схематически изображено продольное сечение двигателя Стирлинга, который состоял из размещенных в цилиндре 1 поршня 2 и вытеснителя 3, а также включал в себя регенеративный теплообменник 4.

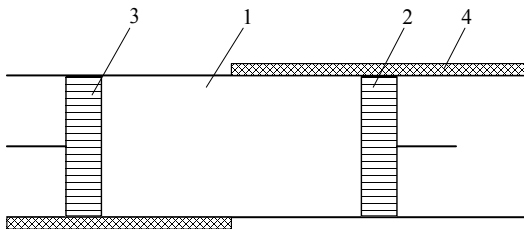


Рис. 8.13. Схематическое изображение двигателя Р. Стирлинга:
1 – цилиндр; 2 – поршень; 3 – вытеснитель; 4 – регенератор.

Работу теплового двигателя по циклу Р. Стирлинга можно описать следующим образом.

Пусть к рабочему телу (газу), находящемуся в цилиндре в состоянии 1 с параметрами p_1, v_1, T_1, s_1 (рис. 8.14, а), *извне* изотермически при $T' = \text{const}$ подводится теплота, и оно, расширяясь при неподвижном вытеснителе, приходит в состояние 2 с параметрами p_2, v_2, T_2, s_2 (рис. 8.14, б). Тем самым совершен изотермический процесс подвода теплоты 1–2 к рабочему телу, параметры которого становятся такими: $p_2 < p_1, v_2 > v_1, T_1 = T_2, s_2 > s_1$.

По окончании процесса 1 – 2 завершены процесс внешнего подвода теплоты и расширения (получения работы) и рабочее тело возвращается в начальное состояние.

В состоянии 2 подвод теплоты прекращают и при одновременном движении поршня и вытеснителя рабочее тело приходит в состояние 3 с параметрами p_3, v_3, T_3, s_3 (рис. 8.14, в). При таком движении поршня и вытеснителя газ поступает в регенеративный теплообменный аппарат (регенератор) и там отдает теплоту набивке из ме-

таллических проволочек, шаров и т.п. Тем самым совершен изохорный процесс 2–3 ($v = \text{const}$), в результате которого имеем $p_3 < p_2$, $v_3 = v_2$, $T_3 < T_2$, $s_3 < s_2$.

После этого осуществляют изотермический процесс сжатия рабочего тела $T'' = \text{const}$ с отводом теплоты наружу в холодильник, в результате которого система приходит в состояние 4 с параметрами p_4 , v_4 , T_4 , s_4 (рис. 8.14, з).

При этом имеем: $p_3 < p_4 < p_1$, $v_4 = v_1 < v_3$, $T_4 = T_3$, $s_3 > s_4 < s_1$. Таким образом, в процессе 3 – 4 система возвратилась в первоначальное состояние «по объему v », осталось только возвратиться в первоначальное состояние «по энтропии s ».

С этой целью в состоянии 4 отвод теплоты прекращают, вытеснитель и поршень движутся вместе и рабочее тело, вытесняясь в регенератор, нагревается изохорно в процессе 4 – 5 до тех пор, пока не совпадут значения энтропий s_5 и s_1 . В результате такого процесса в состоянии 5 имеем $v_5 = v_1$ и $s_5 = s_1$. В соответствии с уравнением состояния термодинамической системы (1.6) получаем $p_5 = p_1$ и $T_5 = T_1$, т. е. состояния 1 и 5 идентичны друг другу.

В итоге совершен круговой процесс (цикл) Стирлинга 1 – 2 – 3 – 4 – 5 (1), состоящий из двух изотермических и двух изохорных процессов, графическая интерпретация которого для *идеального газа* представлена $p - v$ -диаграмме на рис. 8.15, а и в $T - s$ -диаграмме на рис. 8.15, б. Линии 1 – 2 и 3 – 4 на рис. 8.15, а представляют собой равнобокие гиперболы, а линии 3 – 1 и 2 – 4 на рис. 8.15, б графически интерпретируют экспоненциальную функцию $\exp(s/c_v)$.

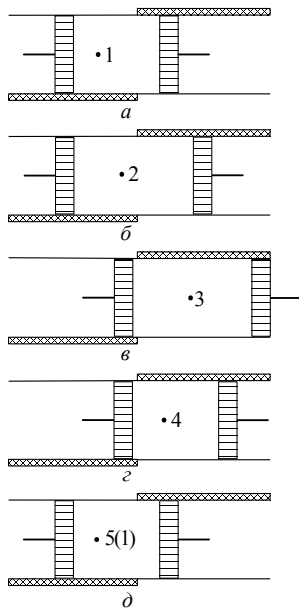


Рис. 8.14. Взаимное расположение поршня и вытеснителя в цилиндре двигателя Стирлинга

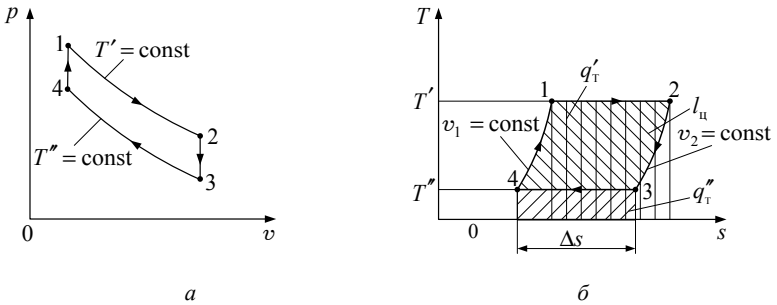


Рис. 8.15. Цикл Стирлинга для идеального газа в $p-v$ -диаграмме (а) и в $T-s$ -диаграмме (б)

Таким образом, в цикле Стирлинга переходы между изотермами T' и T'' осуществляются в *изохорных* процессах 2 – 3 и 4 – 1, в то время как в цикле Карно это происходит в обратимых *адиабатных* процессах (см. рис. 8.7).

Количество подведенной *извне* теплоты в процессе 1 – 2 и количество отведенной *наружу* теплоты в процессе 3 – 4 соответственно равны:

$$q'_T = T'(s_2 - s_1) > 0, \quad (8.17)$$

$$q''_T = T''(s_3 - s_4) > 0, \quad (8.18)$$

так что в соответствии с (8.2) для цикла Стирлинга получаем такую же формулу для расчета термического КПД, как и для цикла Карно:

$$\eta_t = 1 - |q''_T|/q'_T = 1 - T''/T'. \quad (8.19)$$

Однако в цикле Карно при большом диапазоне температур T' и T'' процессы сжатия и расширения приходится проводить в большом диапазоне изменения давлений, если в качестве рабочего тела используется газ. В цикле Стирлинга регенерация теплоты позволяет работать в большом интервале температур T' и T'' при относительно малых отношениях давлений в процессах сжатия и расширения, что вообще характерно для регенеративных циклов.

Это следует из сравнения цикла Карно $1_K - 2_K - 3_{K,C} - 4_{K,C} - 1_K$ и цикла Стирлинга $1_C - 2_C - 3_{K,C} - 4_{K,C} - 1_C$ в $p-v$ - и $T-s$ -диаграммах,

осуществляемых в одинаковом интервале температур T' и T'' (рис. 8.16, *a*): давление в точке 1_K больше, чем давление в точке 1_C ($p_{1_K} > p_{1_C}$).

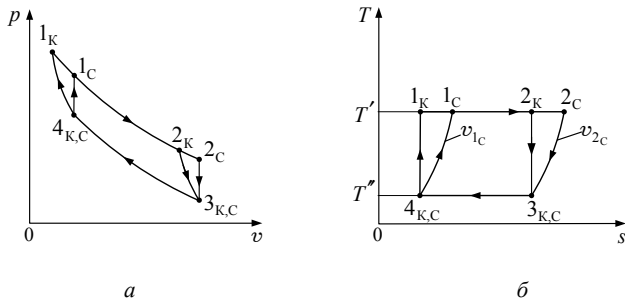


Рис. 8.16. Цикл Карно и цикл Стирлинга для идеального газа в $p-v$ -диаграмме (*a*) и в $T-s$ -диаграмме (*б*)

В заключение отметим, что в настоящее время по циклу Стирлинга работает значительное количество тепловых двигателей и холодильных установок. Кроме того, проводятся исследования по использованию в них не только воздуха, но и водорода, гелия, криптона, углекислого газа, а также газовых смесей.

9. РАСЧЕТ ПОТЕРЬ РАБОТОСПОСОБНОСТИ. ЭКСЕРГИЯ

9.1. Энтروпийный метод анализа потерь из-за необратимости

Метод расчета потерь из-за необратимости основывается на работах Клаузиуса, в которых он ввел не только понятие энтропии, но и понятие максимально возможной работы.

Потери возможной работы (потери работоспособности) не означают уничтожения какой-либо части энергии. Их появление обусловлено тем, что энергия направленного движения из-за неравновесного взаимодействия системы с окружающей средой частично или полностью превращается в энергию хаотического движения атомов (молекул), т. е. в тепловую энергию.

Работа цикла теплового двигателя, составленного из обратимых термодинамических процессов (в дальнейшем изложении – обратимый цикл и обратимый тепловой двигатель), равна

$$l_{ц,0} = q'_T - |q''_T|, \quad (9.1)$$

где q'_T и q''_T – количество подведенной к рабочему телу от нагревателей теплоты и количество теплоты, отведенной от него в холодильник соответственно.

При наличии в процессах, составляющих цикл, необратимостей (в дальнейшем изложении – необратимый цикл и необратимый тепловой двигатель), приводящих к суммарным потерям работоспособности D (D от латинского слова *desiderium* – потеря), имеем вместо (9.1) работу цикла равной

$$l_{ц,н} = q'_T - |q''_T| - D = l_{ц,0} - D. \quad (9.2)$$

Формула для вычисления потерь работоспособности D была получена М. Гюи в 1889 г. в виде

$$D = T'' \Delta s_{\Sigma}, \quad (9.3)$$

где T'' – температура холодильника; Δs_{Σ} – алгебраическая сумма изменения энтропии всех тел, участвующих в энергообмене.

Она была впервые использована в теплотехнических расчетах А. Стодолой и поэтому названа именами Гюи и Стодолы.

При этом предполагается, что при работе тепловых двигателей процесс теплообмена рабочего тела с окружающей средой (с холодильником) не изменяет ее температуру $T'' = T_0$.

В самом доказательстве справедливости формулы Гюи – Стодо-
лы будем исходить из определения, что необратимым является про-
цесс, оставляющий неисчезающие изменения в изолированной систе-
ме «рабочее тело + нагреватели + холодильники + аккумулятор меха-
нической работы». Представим себе, что в ней работают обратимый
О и необратимый Н тепловые двигатели, получающие теплоту от на-
гревателя А в одинаковом количестве q'_T . Положим, что температура
нагревателя А не изменяется в процессе теплообмена с рабочими те-
лами тепловых двигателей О и Н.

Совершенно ясно, что анализу подлежат лишь три различных
варианта.

В первом из них полагают, что сравниваемые тепловые двигате-
ли производят одинаковое количество работы, т. е. $l_{ц,н} = l_{ц,о}$. Неспра-
ведливость этого допущения легко установить, если заставить тепло-
вой двигатель О действовать как тепловой насос, приводимый в дви-
жение двигателем Н. Тепловой насос О (см. п. 13.5) будет отнимать у
окружающей среды теплоту $q''_{T,0}$ и отдавать нагревателям теплоту:

$$q'_{T,0} = |q''_{T,0}| + |l_{ц,о}|. \quad (9.4)$$

При этом оказалось бы, что, несмотря на действие необратимого
теплого двигателя, в изолированной системе не осталось никаких
следов необратимых изменений, что противоречит определению
необратимого процесса.

Во втором варианте полагают, что необратимый тепловой
двигатель Н производит больше работы, нежели обратимый тепловой
двигатель О. При одинаковых значениях q'_T для них это возможно
лишь в том случае, когда двигатель О отдает большее количество
теплоты в окружающую среду, чем двигатель Н, т. е. при $|q''_{T,0}| > |q''_{T,н}|$.
Если теперь тепловой двигатель Н будет приводить в действие
ставший тепловым насосом двигатель О с передачей нагревателям
количества теплоты q'_T , то в результате окажется, что названная выше
система производит работу в количестве $l_{ц,н} - l_{ц,о}$ лишь за счет отво-
да теплоты от холодильников. Но это противоречит второму закону
термодинамики.

Наконец, в третьем варианте полагают (и это правдоподобно),
что обратимый тепловой двигатель О при $q'_{T,0} = q'_{T,н}$ производит

больше работы, чем необратимый тепловой двигатель Н, т. е. полагают $l_{ц,0} > l_{ц,н}$ за счет того, что $|q''_{Т,0}| < |q''_{Т,н}|$.

Таким образом, сравнение работы обратимого и необратимого теплового двигателя при одинаковых значениях подведенной теплоты q'_T к рабочему телу свидетельствует о том, что необратимости приводят к энергетическим потерям, равным

$$D = |q''_{Т,н}| - |q''_{Т,0}| = l_{ц,0} - l_{ц,н}. \quad (9.5)$$

Для обратимого теплового двигателя изменение энтропии в процессах подвода и отвода теплоты совпадают:

$$\frac{q'_{Т,0}}{T'} - \frac{|q''_{Т,0}|}{T''} = 0. \quad (9.6)$$

Действие же необратимого теплового двигателя при $q'_{Т,н} = q'_{Т,0}$ и $T'_0 = T'_н$ приводит к увеличению энтропии рабочего тела в цикле на величину

$$\Delta s_{\Sigma} = \frac{|q''_{Т,н}|}{T''} - \frac{q'_{Т,н}}{T'} > 0. \quad (9.7)$$

Основываясь на (9.6), подставим в формулу (9.7) вместо отношения $q'_{Т,н}/T'$ равную ему величину $|q''_{Т,0}|/T''$ и получим

$$\Delta s_{\Sigma} = \frac{|q''_{Т,н}| - |q''_{Т,0}|}{T''} = \frac{D}{T''}, \quad (9.8)$$

что совпадает с равенством (9.3).

В том случае, когда нагреватель А состоит из множества источников теплоты с разными температурами, в уравнение (9.6) вместо отношения $q'_{Т,0}/T'$ следует подставить интеграл от $\delta q'_{Т,0}/T'$.

Приведенное доказательство не связано с конкретным видом необратимости и потому является универсальным.

Покажем применение уравнения Гюи – Стодолы для расчета потерь работоспособности в регенеративном теплообменнике из-за неравновесности теплообмена между движущимися в нем средами (жидкими или газообразными) массой в 1 кг. При значениях термодинамических параметров T_1, T_2, s_1, s_2 для одного и T_3, T_4, s_3, s_4 для другого теплоносителя имеем суммарное изменение энтропии взаимодействующих сред:

$$\Delta s_{\Sigma} = s_2 - s_1 + s_4 - s_3$$

и величину энергетических потерь, равную

$$D = T_0 \Delta s_{\Sigma} = T_0 (s_2 - s_1 + s_4 - s_3),$$

где T_0 – термодинамическая температура окружающей среды.

Другим простейшим примером применения формулы Гюи – Стодолы является определение потерь работоспособности в реальном процессе расширения рабочего тела в проточной части турбины, когда известны параметры его начального и конечного состояния. Для этого необходимо в $T - s$ -диаграмме установить прирост энтропии Δs по сравнению с изоэнтропическим процессом расширения в заданном диапазоне изменения давления и рассчитать потери работоспособности по формуле $D = T_0 \Delta s$. Аналогичным образом нетрудно установить энергетические потери и для неравновесного теплообмена с окружающей средой, например пара, движущегося с трением по трубопроводу от котла к турбине, и т. д.

9.2. Эксергетический метод анализа потерь из-за необратимости

Понятие эксергии было введено З. Рантом в 1956 г. в качестве универсальной меры работоспособности. *Эксергия* – это максимальная работа, которую может совершить термодинамическая система при обратимом переходе от данного состояния до равновесного с окружающей средой, имеющей температуру T_0 и давление p_0 , при отсутствии иных, кроме окружающей среды, источников теплоты. Отсюда следует, что любой ресурс работоспособности можно представить в виде суммы двух слагаемых: первое слагаемое выделяет ту часть энергетического ресурса, которая соответствует максимально возможной получаемой работе, а вторая является принципиально необрабатываемой его частью.

Эксергия теплоты.

В качестве примера использования понятия эксергии покажем, чему равна эксергия количества теплоты q'_T . Если обозначить эксергию массы $m = 1$ кг рабочего тела через ex_T , то очевидно, что она, будучи равной наибольшей работе, должна совпадать с работой, производимой в цикле Карно, т. е. она равна

$$ex_{q_T} = l_{\max} = l_{u,K} = q'_T(1 - T''/T'). \quad (9.9)$$

Тогда можно записать равенство

$$\frac{ex_{q_T}}{q'_T} = 1 - T''/T' = 1 - T_0/T' = \theta. \quad (9.10)$$

Величина θ называется эксергетической температурной функцией. Она совпадает с термическим КПД цикла Карно в заданном диапазоне температур $T \in [T''; T']$ и представляет собой ту долю введенной в цикл теплоты q'_T , которая потенциально полностью превращается в работу. Вполне естественно величину θ называть коэффициентом работоспособности теплоты: именно она является количественным критерием ее качества как источника производства работы.

Потери эксергии теплоты в процессе теплообмена.

В качестве примера применения теории приведем эксергетический анализ процесса теплообмена между нагретой средой с температурой T_1 и более холодной средой с температурой T_2 при температуре холодильника (окружающей среды) $T'' = T_0$. Введем обозначения:

$$\theta_1 = 1 - \frac{T''}{T_1}, \quad \theta_2 = 1 - \frac{T''}{T_2}$$

и получим равенство

$$\Delta\theta = \theta_1 - \theta_2 = T'' \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = T'' \left(\frac{T_1 - T_2}{T_2 T_1} \right) = \frac{T''}{T_1} \frac{\Delta T}{T_2}$$

и

$$\Delta\theta = (1 - \theta_1) \frac{\Delta T}{T_1 - \Delta T}.$$

Таким образом, с привлечением (9.9) и (9.10) величина потерянной эксергии теплоты равна

$$\Delta ex_{q_T} = q'_T \Delta\theta = q'_T (1 - \theta_1) \frac{\Delta T}{T_1 - \Delta T}. \quad (9.11)$$

Тогда относительно начальной эксергии ex_{q_T} имеем зависимость

$$\frac{\Delta ex_{q_T}}{ex_{q_T}} = \frac{q'_T \Delta\theta}{q'_T \theta_1} = \frac{1 - \theta_1}{\theta_1} \frac{\Delta T}{T_1 - \Delta T}. \quad (9.12)$$

Рассматривая равенства (9.11) и (9.12), приходим к выводу о том, что потеря эксергии, как абсолютная, так и относительная, построена в виде произведения двух множителей, первый из которых определен начальными параметрами процесса q'_T и T_1 , а второй множитель при заданном T_1 является функцией только температурного напора ΔT и возрастает быстрее, чем ΔT в первой степени. Таким образом, реализуя в теплообменном аппарате большие температурные напоры ΔT для уменьшения площади теплообменной поверхности, получаем в системе эксергетических представлений процесс теплообмена как потенциальный источник больших эксергетических потерь. Между тем энергетическая оценка процесса в теплообменном аппарате к таким выводам вообще не приводит.

Эксергия рабочего тела.

При изучении эксергетического метода важно рассмотреть и его применение к установлению меры работоспособности энергетического ресурса рабочего тела, для чего рассмотрим эксергию закрытой термодформационной системы, т. е. системы с постоянной массой, участвующей лишь в процессах обмена теплотой и работой расширения с окружающей средой. В этом случае эксергия определяется как максимальная физически возможная работа, производимая при переходе системы из состояния 1 с давлением p_1 , температурой T_1 , удельным объемом v_1 и энтропией s_1 в состояние 0, соответствующее равновесию с окружающей средой, находящейся вне системы при давлении p_0 , температуре T_0 , удельном объеме v_0 и энтропии s_0 . Очевидно, что она может быть произведена, если сначала провести изоэнтропический процесс 1 – А расширения рабочего тела с достижением температуры T_0 при последующем достижении давления p_0 в изотермическом процессе А – 0 дополнительного подвода теплоты в количестве $q'_{T, \text{доп}}$ (рис. 9.1). Из этой работы следует вычесть ту ее часть, которая совершается против сил давления окружающей среды: очевидно, что она не может быть включена в полезный эффект, так как расходуется на увеличение внутренней энергии окружающей среды.

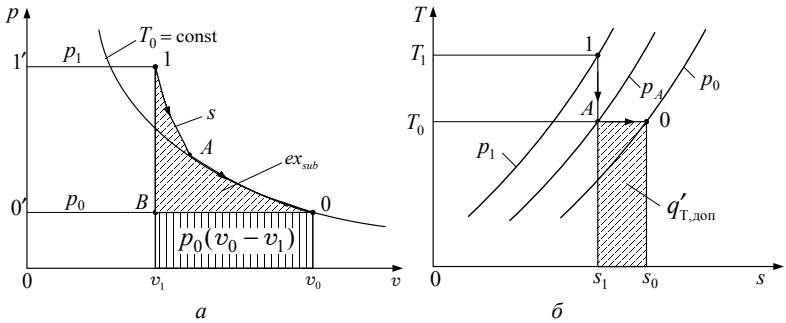


Рис. 9.1. Определение эксергии рабочего тела в $p-v$ -диаграмме (а) и $T-s$ -диаграмме (б)

На рис. 9.1, а в $p-v$ координатах эксергии рабочего тела соответствует площадь фигуры, ограниченной ломаной 1 – А – 0 – В – 1. Зависимость для ее расчета устанавливается при совместном рассмотрении первого закона термодинамики для термодформационной системы (см. (1.3")):

$$q'_{T,доп} = l + \Delta u = l + u_0 - u_1$$

и формулы (1.25) для расчета количества теплоты:

$$q'_{T,доп} = T_0(s_0 - s_1).$$

Тогда величина работы, произведенной в процессах 1 – А и А – 0, вычисляется как

$$l_{1-A-0} = (u_1 - u_0) - T_0(s_1 - s_0). \quad (9.13)$$

С учетом работы против сил внешнего давления, равной $p_0(v_0 - v_1)$, получаем зависимость для расчета максимального значения работоспособности, т. е. эксергии рабочего тела ex_{sub} :

$$\begin{aligned} ex_{sub} &= l_{max} = l_{1-A-0} - p_0(v_0 - v_1) = \\ &= (u_1 - T_0 s_1) - (u_0 - T_0 s_0) - p_0(v_0 - v_1). \end{aligned} \quad (9.14)$$

Из формулы (9.14) следует, что эксергия рабочего тела при заданных термодинамических параметрах T_0 , v_0 , p_0 , s_0 в окружающей среде однозначно определяется термодинамическими параметрами T_1 , v_1 , p_1 , s_1 рабочего тела.

Отметим, что при выводе формул (9.13) и (9.14) не были учтены тепловыделения из-за неравновесного протекания процессов $1 - A$ и $A - 0$, приводящего к увеличению энтропии рабочего тела. Пусть при необратимом переходе из состояния 1 в состояние 0 по описанной выше схеме энтропия рабочего тела из-за диссипативных эффектов увеличивается на величину Δs_{irr} . В этом случае изменение его энтропии составляет

$$s_0 - s_1 = \frac{q'_{T, \text{доп}}}{T_0} + \Delta s_{irr} \quad (9.15)$$

и вместо (9.14) имеем

$$l = (u_1 - u_0) - T_0(s_1 - s_0 + \Delta s_{irr}) - p_0(v_0 - v_1). \quad (9.16)$$

Сравнение формул (9.14) и (9.16) приводит к выводу о том, что при наличии диссипативных эффектов эксергия рабочего тела (его работоспособность) уменьшается на величину, равную

$$\Delta x_{sub} = \Delta l = l_{\max} - l = T_0 \Delta s_{irr}. \quad (9.17)$$

Нетрудно видеть, что к такому результату при расчете потерь работоспособности замкнутой системы приводит и применение формулы Гюи – Стодола (9.3), так как в рассматриваемом случае $\Delta s_{\Sigma} = \Delta s_{irr}$.

Естественным образом возникает понятие эксергетического КПД как количественной меры энергетического совершенства процесса перехода рабочего тела из состояния 1 в состояние 0, определяемого как

$$\eta_{ex} = l/l_{\max}. \quad (9.18)$$

Эксергия потока жидкости (газа).

Завершим изложение эксергетического анализа рассмотрением понятия эксергии потока и его приложением к процессу производства работы в подвижных элементах проточной части тепловых двигателей и холодильных установок.

На основании формулы (6.3^о) величина технической работы для $m = 1$ кг рассчитывается как

$$l_{\text{техн}} = -\Delta h(s, v) - \Delta \left(\frac{w^2}{2} \right) + q'_T - g \Delta z.$$

Пусть адиабатный процесс ($q'_T = 0$) переводит поток из состояния с параметрами p_1, T_1, s_1, w_1, z_1 в состояние равновесия с непод-

вижной окружающей средой с параметрами $p_0, T_0, s_0, w_0 = 0, z_0 = z_1$. Для достижения давления p_0 необходимо, как это показано выше на примере определения эксергии рабочего тела, дополнительно осуществить изотермический процесс, при котором рабочему телу будет передано от окружающей среды количество теплоты $q'_{T,доп} = T_0(s_0 - s_1)$, и тогда вместо (6.3") имеем

$$l_{\text{техн, макс}} = -\Delta h + q'_{T,доп} + w_1^2/2 = (h_1 - h_0) - T_0(s_1 - s_0) + w_1^2/2. \quad (9.19)$$

Эта техническая работа является максимально возможной в предположении обратимости процесса и вместе с тем может быть полностью использована, так как работа вытеснения окружающей среды (работа против сил внешнего давления) уже была учтена при выводе формулы (6.3"). Тогда для расчета эксергии потока ex_{str} получаем выражение

$$\begin{aligned} ex_{str} = l_{\text{техн, макс}} &= (h_1 - h_0) - T_0(s_1 - s_0) + w_1^2/2 = \\ &= (h_1 - T_0 s_1) - (h_0 - T_0 s_0) + w_1^2/2. \end{aligned} \quad (9.20)$$

Рассмотрение зависимости (9.20) показывает, что при заданных параметрах T_0, p_0, s_0, w_0, z_0 в окружающей среде эксергия потока определяется как функция параметров исходного состояния T_1, p_1, s_1, w_1, z_1 .

В том случае, когда можно пренебречь изменением кинетической энергии потока $w_1^2/2$, формула (9.20) принимает вид

$$ex_{str} = l_{\text{техн, макс}} = (h_1 - h_0) - T_0(s_1 - s_0). \quad (9.21)$$

Такая запись зависимости для расчета величины ex_{str} позволяет графически определять эксергию потока в координатах $h-s$ (рис. 9.2). Нетрудно видеть, что на рис. 9.2 длина отрезка $1A$ равна $h_1 - h_0$, а длина отрезка AC находится как

$$(s_0 - s_1) \operatorname{tg} \alpha = (s_0 - s_1) \left. \frac{\partial h}{\partial s} \right|_{p=p_0} = (s_0 - s_1) T_0.$$

Сумма длин отрезков $1A$ и AC численно равна эксергии потока в состоянии 1, определяемой по формуле (9.21).

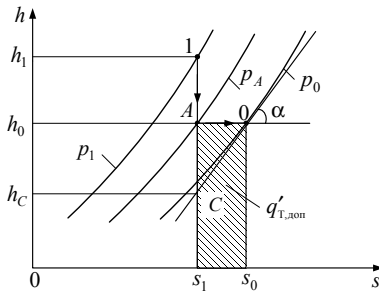


Рис. 9.2. Графическое определение эксергии потока в $h-s$ -диаграмме

Отметим также, что на рис. 9.1, a эксергии потока соответствует площадь, ограниченная ломаной $1-A-0-0'-1'-1$, так как именно она совпадает с максимальным значением его работоспособности.

Следует иметь в виду, что на рис. 9.2 изотермический процесс $A-0$ дополнительного подвода теплоты показан как совпадающий с изохорным процессом, что верно лишь для идеального газа (см. (4.28)). Для реального вещества этот процесс следует графически интерпретировать с использованием $h-s$ -диаграммы его состояния.

Формула (9.20) может быть использована и для учета влияния диссипативных эффектов в процессах $1-A$ и $A-C$ на величину эксергии потока, если в нее вместо разности энтропий s_0-s_1 ввести разность $s_0-s_1+\Delta s_{irr}$:

$$\begin{aligned} ex_{str} &= l_{техн, \max} = (h_1 - h_0) - T_0(s_1 - s_0 + \Delta s_{irr}) + w_1^2/2 = \\ &= (h_1 - T_0 s_1) - (h_0 - T_0 s_0) - T_0 \Delta s_{irr} + w_1^2/2. \end{aligned} \quad (9.22)$$

Сравнение соотношений (9.20) и (9.22) дает расчетную зависимость для определения потерь эксергии, обусловленных необратимым характером протекания термодинамических процессов в потоке, в виде

$$\Delta ex_{str} = T_0 \Delta s_{irr}. \quad (9.23)$$

К таким же выводам приводит и применение формулы Гюи – Стодолы (9.3) по расчету потерь работоспособности потока.

При значении технической работы $l_{техн}$ в реальных условиях ее потери $\Delta l_{техн}$ равны

$$\Delta l_{техн} = l_{техн, \max} - l_{техн}, \quad (9.24)$$

и тогда аналогично тому, как это сделано при рассмотрении эксергии рабочего тела, эксергетический КПД в проточной части элемента энергетической установки определяется как:

$$\eta_{ex} = l_{техн} / l_{техн, max} \quad (9.25)$$

В формуле (9.24) величина $\Delta l_{техн}$ включает в себя проявление эффектов различной природы: прямую диссипацию энергии, возрастание энтропии при неравновесном теплообмене, тепловые потери через элементы конструкции из-за несовершенства изоляции и др.

Важно отметить, что для определения величин, входящих в правую часть выражений (9.14) и (9.20), нет необходимости производить измерения внутри элемента (узла) энергетической установки.

В заключение перед проведением анализа обратимых циклов тепловых двигателей и компрессоров в пп. 10–12 укажем на то, что из-за отсутствия потерь работоспособности их эксергетический КПД тождественно равен единице: $\eta_{ex} \equiv 1$.

10. ОБРАТИМЫЕ ЦИКЛЫ ГАЗОВЫХ ТЕПЛОВЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

10.1. Индикаторная диаграмма поршневого теплового двигателя

При исследовании работы поршневого теплового двигателя в индикаторной диаграмме экспериментально устанавливается зависимость между изменением объема рабочего тела V и его давлением p . В ней выделяются следующие процессы: $A - B$ – процесс всасывания газа; $B - C$ – процесс сжатия; $C - D$ – процесс подвода теплоты; $D - F$ – процесс расширения; $F - B$ – процесс падения давления в объеме цилиндра из-за отвода продуктов сгорания в атмосферу; $B - A$ – процесс выталкивания в атмосферу продуктов сгорания, оставшихся в объеме цилиндра (рис. 10.1).

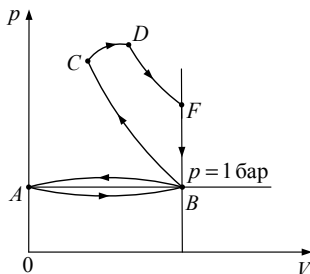


Рис. 10.1. Термодинамические процессы поршневого двигателя в индикаторной диаграмме (схематизация)

При этом выделяется совокупность следующих друг за другом термодинамических процессов, которые формируют цикл $B - C - D - F - B$ поршневого теплового двигателя.

Индикаторные диаграммы даже серийно выпускаемых двигателей отличаются друг от друга, так как протекание реальных процессов в них зависит от величины зазоров между деталями, интенсивности охлаждения цилиндра, степени износа, факторов эксплуатации и т. д. Поэтому теоретически изучаются не реальные, а обратимые циклы их работы. Они являются абстракцией, отражающей основные свойства реальных циклов.

10.2. Отличие действительных и обратимых циклов газовых тепловых двигателей

Действительные циклы газовых тепловых двигателей характеризуются следующими свойствами:

- отработавшие порции рабочего тела отводятся в атмосферу;
- в них изменяются не только термодинамические параметры p, v, T, s , но и химический состав рабочего тела;
- подвод теплоты осуществляется в объеме рабочего тела при сжигании топлива;
- отвод теплоты от рабочего тела осуществляется после его истечения в атмосферу;
- процесс сжатия рабочего тела перед подводом к нему теплоты происходит политропно с отводом теплоты в систему охлаждения (в поршневом двигателе);
- процесс расширения образовавшихся продуктов сгорания происходит политропно с отводом теплоты в систему охлаждения (в поршневом двигателе);
- все процессы протекают под действием больших разностей давлений и температур, т. е. нестатически.

Обратимые циклы тепловых двигателей характеризуются следующими свойствами:

- они замкнуты, и одна и та же порция рабочего тела совершает следующие друг за другом циклы;
- в них изменяются только термодинамические параметры p, v, T, s , химический состав рабочего тела неизменен;
- подвод теплоты осуществляется извне от нагревателей;
- отвод теплоты от рабочего тела осуществляется соединением его с внешними холодильниками;
- процесс сжатия рабочего тела перед подводом к нему теплоты происходит по обратимой адиабате;
- процесс расширения образовавшихся продуктов сгорания происходит по обратимой адиабате;
- все процессы протекают под действием бесконечно малых разностей давлений и температур, т. е. квазистатически.

При расчете цикла реального теплового двигателя всегда сначала рассчитывают соответствующий ему обратимый цикл, а полученные результаты (параметры узловых точек, количество подводимой и

отводимой теплоты, работа в процессе и в цикле и т. д.) корректируют за счет экспериментально установленных поправочных коэффициентов. Они приводят в основном к правильным значениям перечисленных выше характеристик реальных циклов.

10.3. Циклы поршневых двигателей внутреннего сгорания (циклы ДВС)

По виду используемого топлива различают поршневые ДВС бензиновые, дизели и современные дизели, работающие соответственно по циклу Н. Отто (с изохорным подводом теплоты), по циклу Р. Дизеля (с изобарным подводом теплоты) и по циклу Тринклера – Сабатэ (с изохорным, а затем с изобарным подводом теплоты).

10.3.1. Схема работы бензинового двигателя

В п. 1.1 на рис. 1.1 изображено сечение ДВС, а на рис. 10.2 – его принципиальная схема, из рассмотрения которой следует, что газ находится в вертикально расположенном цилиндре 1 над поршнем 2. На верхней крышке цилиндра 3 расположены впускной клапан 4 и выпускной клапан 5. Когда поршень 2 движется из верхней мертвой точки (ВМТ) вниз, с помощью распределительного вала принудительно открывается впускной клапан 4 на верхней крышке цилиндра 3 и в объем цилиндра поступает топливовоздушная смесь. Поршень приходит в нижнюю мертвую точку (НМТ) и принудительно закрывается впускной клапан 4. Двигателем совершен первый такт – всасывание, коленчатый вал двигателя повернулся на пол-оборота. Затем при закрытых клапанах на верхней крышке цилиндра 3 поршень 2 идет вверх и приходит в ВМТ. Двигателем совершен второй такт – сжатие топливовоздушной смеси, коленчатый вал двигателя повернулся еще на пол-оборота. Пространство между нижней плоскостью крышки цилиндра и верхней поверхностью поршня представляет собой камеру сгорания. С помощью электрического разряда от свечи топливовоздушная смесь поджигается и при этом происходит ее быстрое горение по типу взрыва. Из-за такого характера тепловыделения поршень вниз отойти не успевает и этот процесс полагают протекающим изохорно. Далее при закрытых клапанах поршень под давлением образовавшихся газов идет вниз и приходит в НМТ. Совершен третий такт –

расширение продуктов сгорания. Коленчатый вал двигателя повернулся на пол-оборота.

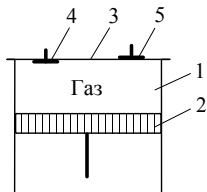


Рис. 10.2. Принципиальная схема поршневого двигателя:

- 1 – цилиндр; 2 – поршень; 3 – верхняя крышка цилиндра;
4 – впускной клапан; 5 – выпускной клапан.

Процессы сжатия топливовоздушной смеси и расширения образовавшихся продуктов сгорания (газов) при закрытых клапанах происходят с некоторым отводом теплоты от рабочего тела (водяное или воздушное охлаждение цилиндра). В теоретическом рассмотрении отводом теплоты в процессах сжатия и расширения будем пренебрегать и считать их протекающими по обратимой адиабате ($s = \text{const}$).

Когда поршень находится в НМТ, при закрытом впускном клапане принудительно открывается выпускной клапан и газы под действием разности давлений мгновенно уходят в атмосферу. В теоретическом рассмотрении считают, что изменение параметров в цилиндре происходит из-за того, что газ, находящийся в цилиндре, соединяют с внешними холодильниками и его термодинамические параметры при этом становятся такими же, как и в атмосфере. Такой процесс отвода теплоты является изохорным.

При открытом верхнем выпускном клапане на крышке цилиндра поршень идет вверх, выталкивает в атмосферу остатки продуктов сгорания и приходит в ВМТ. Принудительно закрывают выпускной клапан, а впускной открывают. Совершен четвертый такт – выталкивание остатков продуктов сгорания в атмосферу, коленчатый вал двигателя повернулся на пол-оборота.

По описанной схеме работают четырехтактные поршневые бензиновые двигатели.

10.3.2. Обратимый цикл ДВС с изохорным подводом теплоты (цикл Отто)

Он изображен на рис. 10.3 и состоит из следующих термодинамических процессов: 1 – 2 – обратимое адиабатное сжатие; 2 – 3 – изохорный подвод теплоты; 3 – 4 – обратимое адиабатное расширение продуктов сгорания; 4 – 1 – изохорный отвод теплоты в атмосферу.

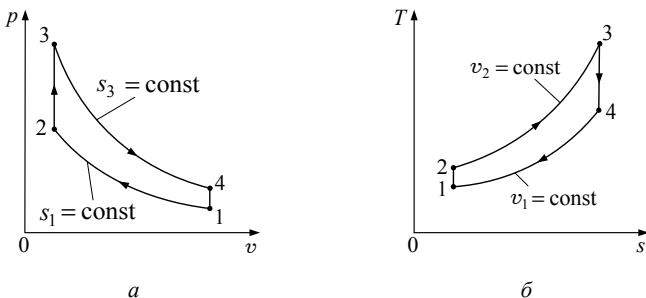


Рис. 10.3. Цикл Отто в $p-v$ -диаграмме (а) и $T-s$ -диаграмме (б)

При расчете цикла Н. Отто задаются параметрами p_1, v_1, T_1 в точке 1, соответствующей начальному состоянию рабочего тела (это параметры атмосферного воздуха), степенью сжатия $\epsilon = v_1/v_2$ (для бензинового двигателя степень сжатия выбирают из диапазона $\epsilon = 8-10,5$) и степенью изохорного повышения давления $\lambda = p_3/p_2$.

Определению подлежат следующие величины:

- параметры в узловых точках цикла 2, 3, 4;
- количество теплоты, подведенной в процессе 2 – 3 и отведенной в процессе 4 – 1;
- изменение внутренней энергии, энтальпии, энтропии в процессах;
- работа цикла;
- термический КПД цикла.

Количество подведенной и отведенной теплоты соответственно равно:

$$q'_T = c_{v,m}(T_3 - T_2) \quad (10.1)$$

и

$$q''_T = c_{v,m}(T_4 - T_1). \quad (10.2)$$

Работа цикла вычисляется как $l_{ц} = q'_T - |q''_T|$, так что термический КПД цикла Отто равен

$$\eta_t = 1 - \frac{|q''_T|}{q'_T} = 1 - \frac{c_{v,m}(T_4 - T_1)}{c_{v,m}(T_3 - T_2)} = 1 - \frac{T_1 \left(\frac{T_4}{T_1} - 1 \right)}{T_2 \left(\frac{T_3}{T_2} - 1 \right)} = 1 - \frac{T_1}{T_2}. \quad (10.3)$$

При выводе формулы (10.3) использовано предположение о совпадении величин $c_{v,m}$ на разных интервалах температур, т. е. изохорные теплоемкости считаем постоянными величинами. В этом случае в $T - s$ -диаграмме изохоры расположены конгруэнтно друг к другу, так что имеет место равенство $\frac{T_4}{T_1} = \frac{T_3}{T_2}$.

На линии обратимого адиабатного процесса с идеальным газом справедливо равенство (5.12) в виде

$$T_1 v_1^{k-1} = T_2 v_2^{k-1}$$

и соотношение

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{v_2}{v_1} \right)^{k-1} = \frac{1}{\varepsilon^{k-1}},$$

так что вместо (10.3) получаем формулу

$$\eta_t = 1 - \frac{1}{\varepsilon^{k-1}}, \quad (10.4)$$

где $k = \frac{c_p}{c_v} > 1$ – показатель обратимой адиабаты.

Из формулы (10.4) следует, что чем выше степень сжатия ε , тем больше термический КПД цикла Отто. Покажем это на примере, сравнив между собой два цикла бензиновых двигателей с разными степенями сжатия ε . Примем следующие условия их сопоставления:

- одинаковые параметры рабочего тела в состоянии 1;
- подводятся одинаковые количества теплоты, т. е. $q'_T = \text{idem}$;
- степень сжатия ε_1 в цикле № 1 больше, чем степень сжатия ε_2 в цикле № 2.

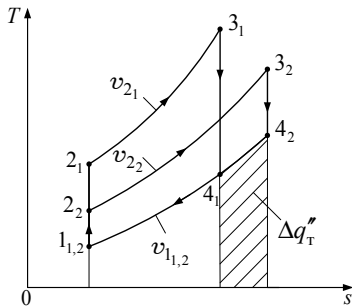


Рис. 10.4. Сравнение циклов Отто с различной степенью сжатия

Рассмотрение рис. 10.4 свидетельствует о том, что в цикле № 2 (цикл $1_{1,2} - 2_2 - 3_2 - 4_2 - 1_{1,2}$) в холодильники отводится теплоты больше на величину $\Delta q_T''$, чем в цикле № 1 (цикл $1_{1,2} - 2_1 - 3_1 - 4_1 - 1_{1,2}$). На столько же меньше производится работы в цикле № 2, и поэтому его термический КПД ниже, чем термический КПД цикла № 1. Этот же эффект усматривается сравнением средних температур подвода и отвода теплоты в цикле.

10.3.3. Обратимый цикл ДВС с изобарным подводом теплоты (цикл Дизеля)

В дизелях преодолевается основной недостаток бензинового двигателя – малая степень сжатия ϵ из-за опасности самовоспламенения (детонации) топливовоздушной смеси. В них высокие степени сжатия достигаются тем, что сжимают не топливовоздушную смесь, а воздух. По окончании его сжатия через форсунки впрыскивается дизельное топливо, которое воспламеняется в воздухе, имеющем высокую температуру.

В первых дизельных двигателях топливо распылялось форсунками при невысоком давлении. Из-за этого многие капли получались крупными и горели медленно, так что в процессе горения поршень успевал несколько переместиться вниз от верхней крышки цилиндра. Именно поэтому в цикле Дизеля и принимают, что процесс подвода теплоты к рабочему телу осуществляется в изобарном процессе $p = \text{const}$.

Обратимый цикл Дизеля изображен на рис. 10.5 и состоит из следующих термодинамических процессов: 1 – 2 – обратимое адиабатное сжатие; 2 – 3 – изобарный подвод теплоты; 3 – 4 – обратимое адиабатное расширение продуктов сгорания; 4 – 1 – изохорный отвод теплоты в атмосферу.

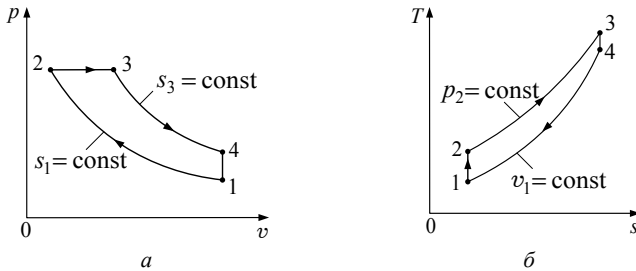


Рис. 10.5. Цикл Дизеля в $p-v$ -диаграмме (а) и в $T-s$ -диаграмме (б)

При расчете цикла Дизеля задаются параметрами p_1, v_1, T_1 в точке 1, соответствующей начальному состоянию рабочего тела (это параметры атмосферного воздуха), степенью сжатия $\varepsilon = \frac{v_1}{v_2}$ (ее выбирают равной $\varepsilon = 12-24$) и степенью предварительного изобарного расширения $\beta = \frac{v_3}{v_2}$ в процессе подвода теплоты 2 – 3.

Определению подлежат следующие величины:

- параметры рабочего тела в узловых точках цикла 2, 3, 4;
- количество теплоты, подведенной в процессе 2 – 3 и отведенной в процессе 4 – 1;
- изменение внутренней энергии, энтальпии, энтропии в процессах;
- работа цикла;
- термический КПД цикла.

Количество подведенной и отведенной теплоты соответственно равно:

$$q'_T = c_{p,m}(T_3 - T_2) \quad (10.5)$$

и

$$q''_T = c_{v,m}(T_4 - T_1). \quad (10.6)$$

Работа цикла вычисляется как $l_{ц} = q'_T - |q''_T|$, так что термический КПД цикла Дизеля определяется по формуле

$$\eta_t = \frac{q'_T - |q''_T|}{q'_T} = \frac{c_{p,m}(T_3 - T_2) - c_{v,m}(T_4 - T_1)}{c_{p,m}(T_3 - T_2)}. \quad (10.7)$$

Формуле (10.7) можно придать вид

$$\eta_t = 1 - \frac{\beta^k - 1}{k\epsilon^{k-1}(\beta - 1)}. \quad (10.7')$$

Анализ (10.7') приводит к выводу о том, что чем больше степень сжатия ϵ , тем больше термический КПД цикла Дизеля, а с ростом степени предварительного расширения β величина η_t уменьшается.

10.3.4. Обратимый цикл ДВС со смешанным подводом теплоты (цикл Тринклера – Сабатэ)

По этому циклу работают все современные дизельные двигатели. В них топливо распыляется форсунками при очень высоком давлении. Из-за этого многие капли получаются мелкими, они сгорают в предварительно сжатом воздухе очень быстро, взрывообразно, так что при этом поршень не успевает переместиться вниз от верхней крышки цилиндра. На этой стадии принимают, что процесс подвода теплоты к рабочему телу осуществляется в изохорном процессе $v = \text{const}$. Затем происходит горение более крупных капель дизельного топлива: они горят медленно, так что в процессе их горения поршень успевает несколько переместиться вниз от верхней крышки цилиндра. Именно поэтому полагают, что процесс подвода теплоты к рабочему телу на этой стадии происходит в изобарном процессе $p = \text{const}$.

Обратимый цикл Тринклера – Сабатэ изображен на рис. 10.6 и состоит из следующих термодинамических процессов: 1 – 2 – обратимое адиабатное сжатие; 2 – 3 – изохорный подвод теплоты; 3 – 4 – изобарный подвод теплоты; 4 – 5 – обратимое адиабатное расширение продуктов сгорания; 5 – 1 – изохорный отвод теплоты в атмосферу.

При расчете этого цикла задаются параметрами p_1, v_1, T_1 в точке 1, соответствующей начальному состоянию рабочего тела (это параметры атмосферного воздуха), степенью сжатия (ее выбирают из диапазона $\epsilon = 12\text{--}24$), степенью изохорного повышения давления $\lambda = p_3/p_2$ в процессе подвода теплоты 2 – 3, степенью

предварительного изобарного расширения $\beta = v_4/v_3$ в процессе подвода теплоты 3 – 4.

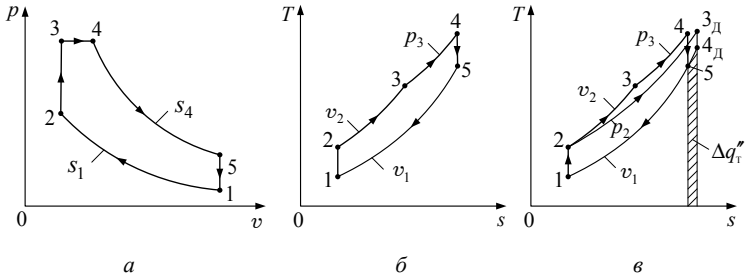


Рис. 10.6. Цикл ДВС со смешанным подводом теплоты в $p-v$ -диаграмме (а), в $T-s$ -диаграмме (б) и его сопоставление с циклом Отто (в)

На рис. 10.6, в приведено сравнение цикла Тринклера – Сабатэ 1 – 2 – 3 – 4 – 5 – 1 с циклом Р. Дизеля 1 – 2 – 3_Д – 4_Д – 1 при условии, что одинаковы термодинамические параметры в точке 1, степени сжатия и количества подведенной теплоты (площадь под линиями 2 – 3 и 3 – 4 равна площади под линией 2 – 3_Д). Из его рассмотрения следует, что смешанный подвод теплоты эффективнее, чем изобарный: в цикле Тринклера – Сабатэ меньше отводится теплоты в окружающую среду на величину заштрихованной площадки, равной $\Delta q_{Т}''$, и, следовательно, на столько же больше производится работы.

Термический КПД цикла со смешанным подводом теплоты рассчитывается по формуле

$$\eta_t = \frac{q'_{T,2-3} + q'_{T,3-4} - |q''_{T,5-1}|}{q'_{T,2-3} + q'_{T,3-4}} = \frac{c_{v,m}(T_3 - T_2) + c_{p,m}(T_4 - T_3) - c_{v,m}(T_5 - T_1)}{c_{v,m}(T_3 - T_2) + c_{p,m}(T_4 - T_3)}. \quad (10.8)$$

При постоянных теплоемкостях c_v и c_p и показателе обратимой адиабаты $k = c_p / c_v$ формуле (10.8) можно придать вид

$$\eta_t = 1 - \frac{\lambda \beta^k - 1}{\varepsilon^{k-1} [\lambda - 1 + k\lambda(\beta - 1)]}. \quad (10.8')$$

Следует отметить, что дальнейшее увеличение степени сжатия ϵ в современных дизельных двигателях ограничено резким ростом механических потерь, увеличением вредных выбросов в атмосферу и т. д.

10.4. Циклы газотурбинных установок (циклы ГТУ)

Газотурбинные установки используются в целом ряде автономных наземных энергетических установок, на речных и морских судах, в турбовинтовых авиационных двигателях и др.

10.4.1. Схема работы ГТУ

Газотурбинная установка (ГТУ), принципиальная схема которой приведена на рис. 10.7, работает следующим образом. В камеру сгорания 1 из компрессора 3 поступает сжатый воздух и в него из форсунок 2 подается топливо (чаще всего это керосин или природный газ). Специальными устройствами топливовоздушная смесь зажигается. Образовавшиеся продукты сгорания вытекают из КС в турбину 4, в которой они расширяются и, двигаясь в межлопаточном пространстве рабочих ступеней, совершают механическую работу, передаваемую ротору ГТУ. Часть этой работы отбирается на привод компрессора, а остальная часть расходуется на привод генератора электрического тока 5.

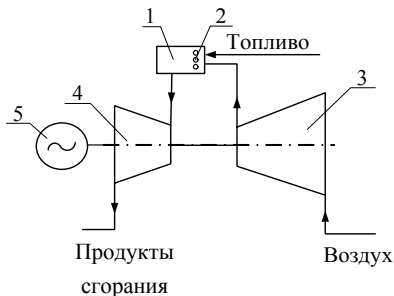


Рис. 10.7. Принципиальная схема газотурбинной установки:

- 1 – камера сгорания (КС); 2 – топливные форсунок;
- 3 – компрессор для сжатия воздуха; 4 – газовая турбина;
- 5 – генератор электрического тока.

Принято рассматривать расчетный режим работы ГТУ – это такой режим работы, когда давление продуктов сгорания на выходе из

турбины в точности равно атмосферному давлению. Тем самым получается, что от вытекающих в атмосферу продуктов сгорания теплота отводится в изобарном процессе.

Когда в КС нет клапанов на линии подачи воздуха из компрессора и на линии выхода продуктов сгорания в турбину, то процесс подвода теплоты к рабочему телу можно считать изобарным, так как длина КС мала, ее диаметр достаточно большой, а скорость потока невелика (до 20 м/с): по указанным причинам падение давления по длине КС невелико и в теоретическом рассмотрении работы ГТУ им пренебрегают.

При наличии в КС клапанов на линии подачи воздуха из компрессора и на линии выхода продуктов сгорания в турбину при закрытых клапанах подвод теплоты осуществляется изохорно. Поэтому различают циклы ГТУ с изобарным и изохорным подводом теплоты.

10.4.2. Обратимый цикл ГТУ с изобарным подводом теплоты

Графическое изображение этого цикла в $p-v$ - и $T-s$ -диаграммах приведено на рис. 10.8. На них обозначены следующие термодинамические процессы, составляющие цикл 1-2-3-4-1 для ГТУ: 1-2 – обратимое адиабатное сжатие воздуха в компрессоре; 2-3 – изобарный подвод теплоты в КС; 3-4 – обратимое адиабатное расширение продуктов сгорания в турбине; 4-1 – изобарный отвод теплоты от продуктов сгорания при атмосферном давлении.

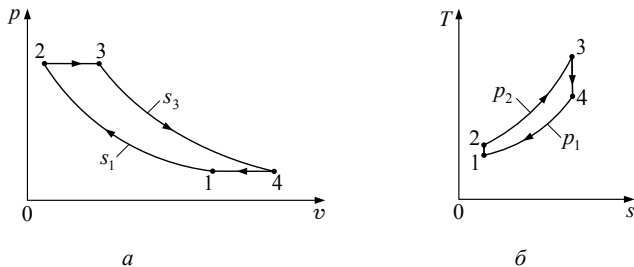


Рис. 10.8. Цикл ГТУ с изобарным подводом теплоты в $p-v$ -диаграмме (а) и в $T-s$ -диаграмме (б)

При расчете этого цикла ГТУ задаются параметрами p_1, v_1, T_1 в точке 1, соответствующей начальному состоянию рабочего тела (это

параметры атмосферного воздуха), степенью повышения давления в компрессоре $\pi_k = p_2/p_1$ и температурой газа T_3 перед турбиной.

Определению подлежат следующие величины:

- параметры рабочего тела в узловых точках цикла 2, 3, 4;
- количество теплоты, подведенной в процессе 2–3 и отведенной в процессе 4–1;
- изменение внутренней энергии, энтальпии и энтропии в процессах;
- работа цикла;
- термический КПД цикла.

Количество подведенной и отведенной теплоты соответственно равно:

$$q'_T = c_{p,m}(T_3 - T_2) \quad (10.9)$$

и

$$q''_T = c_{p,m}(T_4 - T_1). \quad (10.10)$$

Работа цикла вычисляется как $l_{ц} = q'_T - |q''_T|$, так что его термический КПД рассчитывается как

$$\eta_t = 1 - \frac{|q''_T|}{q'_T} = 1 - \frac{c_{p,m}(T_4 - T_1)}{c_{p,m}(T_3 - T_2)} = 1 - \frac{T_1 \left(\frac{T_4}{T_1} - 1 \right)}{T_2 \left(\frac{T_3}{T_2} - 1 \right)} = 1 - \frac{T_1}{T_2}. \quad (10.11)$$

При выводе формулы (10.11) используется предположение о совпадении величин $c_{p,m}$ на разных интервалах температур, т. е. изобарные теплоемкости считаются постоянными величинами. В этом случае в T - s -диаграмме изобары расположены конгруэнтно друг к другу:

имеет место равенство $\frac{T_4}{T_1} = \frac{T_3}{T_2}$.

На линии обратимого адиабатного процесса с идеальным газом справедливо равенство (5.13) в виде

$$T_1/T_2 = (p_2/p_1)^{(1-k)/k} = 1/\pi_k^{(k-1)/k}, \quad (10.12)$$

так что вместо (10.11) получаем формулу

$$\eta_t = 1 - \frac{1}{\pi_k^{(k-1)/k}}, \quad (10.13)$$

где $k = \frac{c_p}{c_v} > 1$ – показатель обратимой адиабаты.

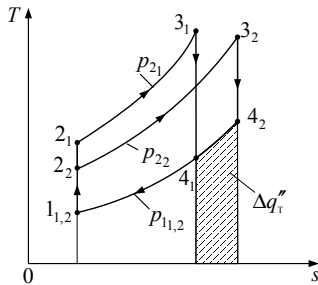


Рис. 10.9. Сравнение циклов ГТУ с изобарным подводом теплоты при различной степени повышения давления

Анализ формулы (10.13) свидетельствует о том, что чем выше степень повышения давления π_k (чем выше температура газа T_3 перед турбиной), тем больше термический КПД цикла ГТУ с изобарным подводом теплоты. Покажем это на примере, сравнив между собой два цикла ГТУ с разными степенями повышения давления π_k . Примем следующие условия их сопоставления:

- одинаковы параметры сравниваемых циклов в состоянии 1;
- подводятся одинаковые количества теплоты, т.е. $q_T' = \text{idem}$;
- степень повышения давления π_{k1} в цикле № 1 больше, чем степень повышения давления π_{k2} в цикле № 2.

Рассмотрение рис. 10.9 свидетельствует о том, что в цикле № 2 (цикл $1_{1,2}-2_2-3_2-4_2-1_{1,2}$) в холодильники отводится теплоты больше на величину $\Delta q_T''$, чем в цикле № 1 (цикл $1_{1,2}-2_1-3_1-4_1-1_{1,2}$). На столько же меньше производится работы в цикле № 2, и поэтому его термический КПД ниже, чем термический КПД цикла № 1.

10.4.3. Обратимый цикл ГТУ с изохорным подводом теплоты

Графическое изображение этого цикла в $p-v$ - и $T-s$ -диаграммах приведено на рис. 10.10.

Термодинамические процессы, составляющие цикл $1-2-3-4-1$, таковы: $1-2$ – обратимое адиабатное сжатие воздуха в компрессоре; $2-3$ – изохорный подвод теплоты в КС; $3-4$ – обра-

тимое адиабатное расширение продуктов сгорания в турбине; 4 – 1 – изобарный отвод теплоты от продуктов сгорания при атмосферном давлении.

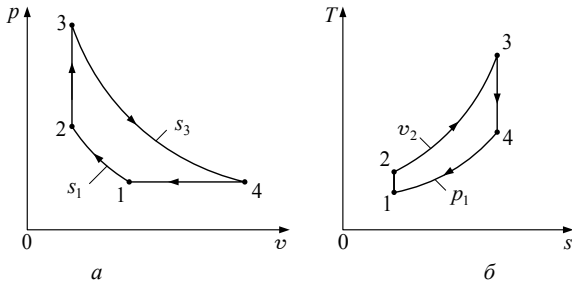


Рис. 10.10. Цикл ГТУ с изохорным подводом теплоты в $p-v$ -диаграмме (а) и в $T-s$ -диаграмме (б)

При расчете этого цикла ГТУ задаются параметрами p_1, v_1, T_1 в точке 1, соответствующей начальному состоянию рабочего тела (это параметры атмосферного воздуха), степенью повышения давления в компрессоре $\pi_k = p_2/p_1$ и температурой газа T_3 перед турбиной, что определяет и степень изохорного повышения давления в камере сгорания $\lambda = p_3/p_2 = T_3 \pi_k^{(1-k)/k} / T_1$.

Определению подлежат следующие величины:

- параметры в узловых точках цикла 2, 3, 4;
- количество теплоты, подведенной в процессе 2 – 3 и отведенной в процессе 4 – 1;
- изменение внутренней энергии, энтальпии и энтропии в процессах;
- работа цикла;
- термический КПД цикла.

Количество подведенной и отведенной теплоты соответственно равно:

$$q'_T = c_{v,m}(T_3 - T_2) \quad (10.14)$$

и

$$q''_T = c_{p,m}(T_4 - T_1). \quad (10.15)$$

Работа цикла вычисляется как $l_{ц} = q'_T - |q''_T|$, так что термический КПД рассмотренного цикла ГТУ становится равным

$$\eta_t = 1 - \frac{|q''_T|}{q'_T} = 1 - \frac{c_{v,m}(T_4 - T_1)}{c_{p,m}(T_3 - T_2)}. \quad (10.16)$$

Формуле (10.16) можно придать вид

$$\eta_t = 1 - \frac{k(\lambda^{1/k} - 1)}{(\lambda - 1)\pi_k^{(k-1)/k}}. \quad (10.16')$$

Ее анализ показывает, что для цикла ГТУ с изохорным подводом теплоты термический КПД η_t увеличивается с ростом степени повышения давления в компрессоре π_k , а следовательно, с ростом температуры газа перед турбиной T_3 .

На рис. 10.11 в $T-s$ -диаграмме графически проведено сравнение цикла $1_{1,2}-2_{1,2}-3_1-4_1-1_{1,2}$ с изохорным подводом теплоты и цикла $1_{1,2}-2_{1,2}-3_2-4_2-1_{1,2}$ с изобарным подводом теплоты. При этом приняты следующие условия их сопоставления:

- совпадают одноименные термодинамические параметры сравниваемых циклов в состоянии $1_{1,2}$;
- подводятся одинаковые количества теплоты, т.е. $q'_T = \text{idem}$;
- степень повышения давления π_{k1} в цикле № 1 такая же, как и степень повышения давления π_{k2} в цикле № 2.

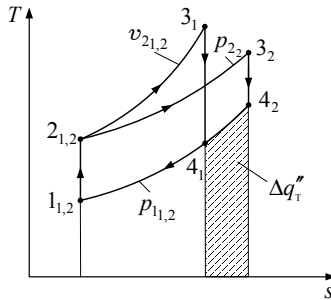


Рис. 10.11. Сравнение циклов ГТУ с изохорным и изобарным подводом теплоты

Рассмотрение рис. 10.11 свидетельствует о том, что в цикле № 2 (цикл $1_{1,2} - 2_2 - 3_2 - 4_2 - 1_{1,2}$) в холодильники отводится теплоты больше на величину $\Delta q_T''$, чем в цикле № 1 (цикл $1_{1,2} - 2_1 - 3_1 - 4_2 - 1_{1,2}$). На столько же меньше производится работы в цикле № 2 и поэтому его термический КПД ниже, чем термический КПД цикла № 1.

Таким образом, в сравниваемых условиях работы циклов ГТУ изохорный подвод теплоты оказывается выгоднее, чем изобарный подвод теплоты в камере сгорания. Однако изохорный подвод теплоты требует установки клапанов в конструкции КС. Эти клапаны закрываются и открываются с большой частотой и работают в высокотемпературных условиях, что снижает надежность работы ГТУ и ее ресурс.

10.4.4. Регенеративный цикл ГТУ

При определенных сочетаниях степени повышения давления в компрессоре π_k и температуры газа T_3 перед турбиной температура продуктов сгорания T_4 , отводимых в атмосферу из двигателя, может оказаться больше, чем температура T_2 воздуха, сжатого в компрессоре. В этом случае создается возможность хотя бы частично использовать теплоту отводимых в атмосферу продуктов сгорания. Для этих целей в схему двигателя вводится регенеративный теплообменник, в котором процессы подвода теплоты к воздуху, подаваемому из компрессора в КС, и отвода теплоты от продуктов сгорания полагают изобарными.

На рис. 10.12 в $p-v$ - и $T-s$ -диаграммах приведено графическое изображение цикла ГТУ с регенерацией теплоты при изобарном подводе теплоты в камере сгорания.

В них показаны следующие термодинамические процессы, составляющие цикл $1-2-a-3-4-b-1$ для ГТУ с регенерацией теплоты: $1-2$ – обратимое адиабатное сжатие воздуха в компрессоре; $2-a$ – изобарный подвод теплоты в теплообменнике; $a-3$ – изобарный подвод теплоты к воздуху в КС; $3-4$ – обратимое адиабатное расширение продуктов сгорания в турбине; $4-b$ – изобарный отвод теплоты от продуктов сгорания в регенеративном теплообменнике; $b-1$ – изобарный отвод теплоты от продуктов сгорания вне регенеративного теплообменника.

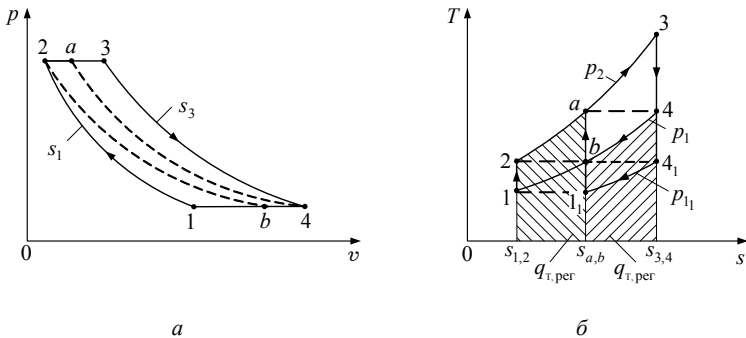


Рис. 10.12. Изображение цикла ГТУ с регенерацией теплоты в $p-v$ -диаграмме (а) и $T-s$ -диаграмме (б)

Эффективность утилизации теплоты уходящих продуктов сгорания определяются величиной степени регенерации теплоты, определяемой как

$$\sigma = \frac{T_a - T_2}{T_4 - T_2}.$$

Таким образом, на рис. 10.12 изображен цикл ГТУ с полной регенерацией теплоты (при $\sigma = 1$) для $c_p = \text{const}$.

Рассмотрение рис. 10.12 свидетельствует о том, что в регенеративном цикле ГТУ внешний подвод теплоты осуществляется в процессе $a-3$ при более высокой температуре, чем в процессе $2-3$ без регенерации теплоты. Далее, отвод теплоты внешним холодильником в этом цикле осуществляется в процессе $b-1$ при более низкой температуре, чем в процессе $4-1$ без регенерации теплоты. По этим двум причинам термический КПД цикла ГТУ с регенерацией теплоты больше, чем термический КПД цикла ГТУ без регенерации теплоты.

В $T-s$ -диаграмме площади под линиями $2-a$ и $4-b$ равны друг другу, так как они соответствуют количеству теплоты $q_{T,\text{per}}$, воспринятой воздухом и отданной уходящими продуктами сгорания в регенеративном теплообменнике. При этом криволинейные трапеции под линиями $2-a$ и $4-b$ конгруэнтны и вследствие этого $s_a = s_b$ и $\Delta s_{2-a} = \Delta s_{a-3}$, т.е. вертикальная прямая ab делит разность энтропий

$s_3 - s_2$ (или $s_4 - s_1$) пополам (рис. 10.12, б). Конгруэнтны и криволинейные трапеции под линиями $b-1$ и 1_1-4_1 . Тогда оказываются равными термические КПД циклов $1-2-a-3-4-b-1$ и $1_1-a-3-4_1-1_1$.

Однако в цикле $1_1-a-3-4_1-1_1$ степень повышения давления велика ($\pi_{1_1-a} > \pi_{1-2}$), что приводит к громоздкой конструкции ГТУ и к большим энергетическим потерям вследствие необратимостей.

10.5. Циклы воздушно-реактивных двигателей (циклы ВРД)

В турбовинтовых двигателях газотурбинная установка, установленная на летательном аппарате, приводит во вращение винты. С их помощью нельзя достичь звуковых и сверхзвуковых скоростей полета в атмосфере Земли. Для этих целей на летательных аппаратах устанавливают воздушно-реактивные двигатели (ВРД). Теория ВРД в нашей стране была развита акад. Б. С. Стечкиным, а за рубежом одновременно с ним Д. Брайтоном и А. Хемфри.

10.5.1. Схемы работы ВРД

Различают прямоточные ВРД (ПВРД) и турбореактивные ВРД (ТРД). Принципиальная схема ПВРД в сверхзвуковом режиме полета летательного аппарата (ЛА) приведена на рис. 10.13.

Работает ПВРД следующим образом. При полете ЛА воздух входит в диффузор 1, там его скорость падает, а статическое давление повышается. Затем он поступает в камеру сгорания 2, в которую форсунками 3 впрыскивается топливо. Топливовоздушная смесь загорается специальными устройствами и образовавшиеся продукты сгорания в реактивном сопле 4 расширяются, их скорость увеличивается и, вытекая в атмосферу, они создают полезный эффект тяги. Возможно устройство камеры сгорания ПВРД без клапанов на линии подачи воздуха в КС и на линии выхода продуктов сгорания в реактивное сопло – в этом случае мы имеем изобарный процесс подвода теплоты к рабочему телу (рис. 10.13, а). В противном случае, когда такие клапаны 5, периодически отсекающие потоки воздуха и продуктов сгорания, на КС установлены, имеем изохорный процесс подвода теплоты к рабочему телу (рис. 10.13, б). В расчетном режиме работы ПВРД давление продуктов сгорания на срезе сопла в точности равно давлению

нию высоты полета ЛА, так что отвод теплоты в окружающую среду происходит в изобарном процессе.

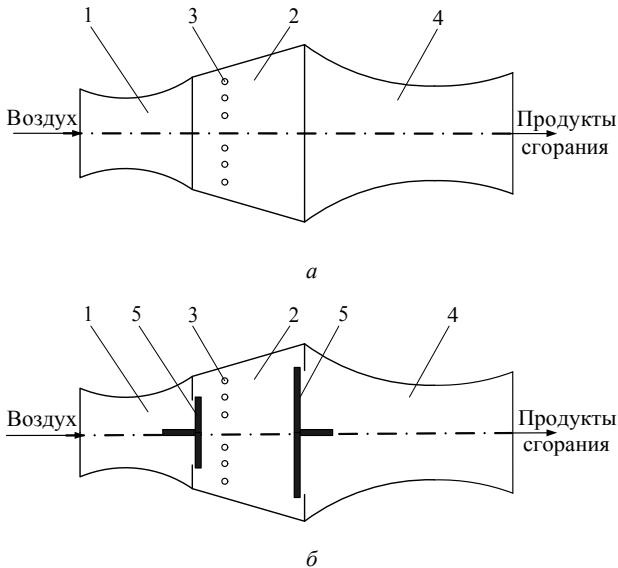


Рис. 10.13. Принципиальная схема проточной части ПВРД
(*a* – с изобарным подводом теплоты; *б* – с изохорным подводом теплоты):
1 – входное устройство ЛА (диффузор); 2 – камера сгорания; 3 – топливные форсунки;
4 – реактивное сопло; 5 – клапаны.

При малых скоростях полета ЛА с ПВРД степени повышения давления невелики и термический КПД цикла их работы низок. Поэтому для повышения эффективности работы двигателя ЛА на всех скоростях полета используются турбореактивные двигатели.

Продольное сечение ТРД показано в п. 1 на рис. 1.2, а его принципиальная схема приведена на рис. 10.14.

Работает ТРД следующим образом. При полете ЛА воздух входит в диффузор 1, там его скорость падает, а статическое давление повышается. Затем он сжимается компрессором 2 и поступает в камеру сгорания 4, в которую форсунками 3 впрыскивается топливо. Топливовоздушная смесь зажигается специальными устройствами и об-

разовавшиеся продукты сгорания расширяются сначала в газовой турбине 5 и затем в реактивном сопле 6.

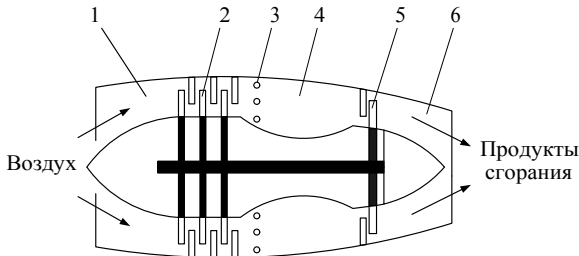


Рис. 10.14. Принципиальная схема ТРД:
1 – входное устройство ЛА (диффузор); 2 – компрессор;
3 – топливные форсунки; 4 – камера сгорания;
5 – газовая турбина; 6 – реактивное сопло.

Получаемая в турбине 5 работа в основном расходуется на привод компрессора 2: лишь незначительная ее часть идет на привод вспомогательных устройств ЛА.

Как и в случае ПВРД, возможно устройство камеры сгорания ТРД без клапанов и с клапанами на линии подачи воздуха в КС и на линии выхода продуктов сгорания в реактивное сопло.

В расчетном режиме работы ТРД давление продуктов сгорания на срезе сопла полагают равным давлению воздуха на высоте полета ЛА, так что отвод теплоты в окружающую среду и в этом случае происходит в изобарном процессе.

10.5.2. Обратимый цикл прямоточного ВРД с изобарным подводом теплоты

Графическое изображение этого цикла в $p-v$ - и $T-s$ -диаграммах приведено на рис. 10.15. В них показаны следующие термодинамические процессы, составляющие цикл 1–2–3–4–1 для ПВРД с изобарным подводом теплоты: 1–2 – обратимое адиабатное сжатие воздуха во входном устройстве двигателя (ВУ); 2–3 – изобарный подвод теплоты в КС; 3–4 – обратимое адиабатное расширение продуктов сгорания в реактивном сопле; 4–1 – изобарный отвод теплоты от продуктов сгорания при давлении воздуха на высоте полета.

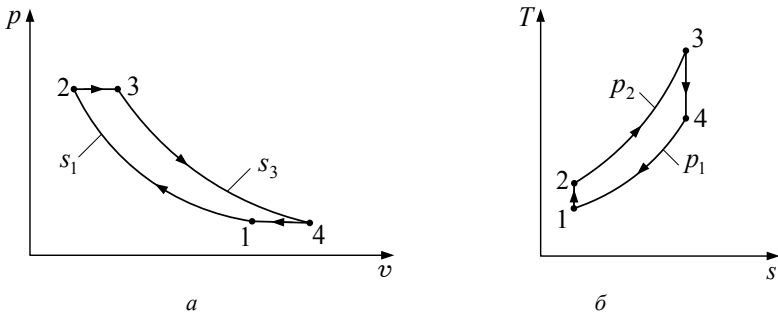


Рис. 10.15. Цикл ПВРД с изобарным подводом теплоты в $p-v$ -диаграмме (а) и в $T-s$ -диаграмме (б)

При расчете этого цикла ВРД задаются параметрами p_1 , v_1 , T_1 в точке 1, соответствующей начальному состоянию рабочего тела (это параметры воздуха на высоте полета), степенью повышения давления в диффузоре $\pi_{\text{ВУ}} = p_2/p_1$ и температурой газа T_3 перед турбиной.

Определению подлежат следующие величины:

- параметры в узловых точках цикла 2, 3, 4;
- количество теплоты, подведенной в процессе 2 – 3 и отведенной в процессе 4 – 1;
- изменение внутренней энергии, энтальпии и энтропии в процессах;
- работа цикла;
- термический КПД цикла.

Термический КПД рассматриваемого цикла в соответствии с (10.13) равен

$$\eta_t = 1 - \frac{1}{\pi_{\text{ВУ}}^{(k-1)/k}}.$$

Чем больше степень повышения давления $\pi_{\text{ВУ}}$ (чем выше температура газа T_3 перед турбиной), тем больше термический КПД цикла ПВРД с изобарным подводом теплоты (как и в цикле ГТУ с изобарным подводом теплоты).

10.5.3. Обратимый цикл ПВРД с изохорным подводом теплоты

Графическое изображение этого цикла в $p-v$ - и $T-s$ -диаграммах приведено на рис. 10.16. В них показаны следующие термодинамические процессы, составляющие цикл 1–2–3–4–1 для ПВРД с изохорным подводом теплоты: 1–2 – обратимое адиабатное сжатие воздуха в диффузоре; 2–3 – изохорный подвод теплоты в КС; 3–4 – обратимое адиабатное расширение продуктов сгорания в реактивном сопле; 4–1 – изобарный отвод теплоты от продуктов сгорания при давлении воздуха на высоте полета.

При расчете этого цикла ПВРД задаются параметрами p_1 , v_1 , T_1 в точке 1, соответствующей начальному состоянию рабочего тела (это параметры воздуха на высоте полета), степенью повышения давления в диффузоре $\pi_{\text{ВУ}} = p_2/p_1$ и температурой газа T_3 перед турбиной.

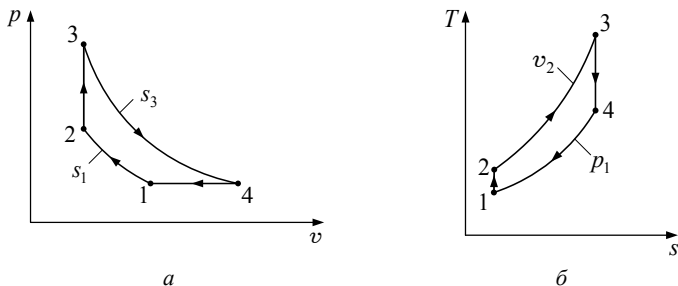


Рис. 10.16. Цикл ПВРД с изохорным подводом теплоты в $p-v$ -диаграмме (а) и в $T-s$ -диаграмме (б)

Определению подлежат следующие величины:

- параметры рабочего тела в узловых точках цикла 2, 3, 4;
- количество теплоты, подведенной в процессе 2–3 и отведенной в процессе 4–1;
- изменение внутренней энергии, энтальпии и энтропии в процессах;
- работа цикла;
- термический КПД цикла.

С ростом давления $\pi_{\text{ВУ}}$ увеличивается температура газа T_3 перед турбиной и термический КПД цикла ПВРД с изохорным подводом теплоты (как и в цикле ГТУ с изохорным подводом теплоты).

Сравнение циклов ПВРД с изохорным и изобарным подводом теплоты, проведенное аналогично п. 10.4.2, показывает, что изохорный подвод теплоты оказывается выгоднее, чем изобарный подвод теплоты в камере сгорания. Однако изохорный подвод теплоты требует установки клапанов в конструкции КС.

10.5.4. Обратимый цикл ТРД с изобарным подводом теплоты (цикл Брайтона)

Графическое изображение этого цикла в $p-v$ - и $T-s$ -диаграммах приведено на рис. 10.17. В них показаны следующие термодинамические процессы, составляющие цикл $1-a-2-3-b-4-1$ для ТРД с изобарным подводом теплоты: $1-a$ – обратимое адиабатное сжатие воздуха в диффузоре (в ВУ); $a-2$ – обратимое адиабатное сжатие воздуха в компрессоре; $2-3$ – изобарный подвод теплоты в КС; $3-b$ – обратимое адиабатное расширение продуктов сгорания в турбине; $b-4$ – обратимое адиабатное расширение продуктов сгорания в реактивном сопле; $4-1$ – изобарный отвод теплоты от продуктов сгорания при давлении воздуха на высоте полета.

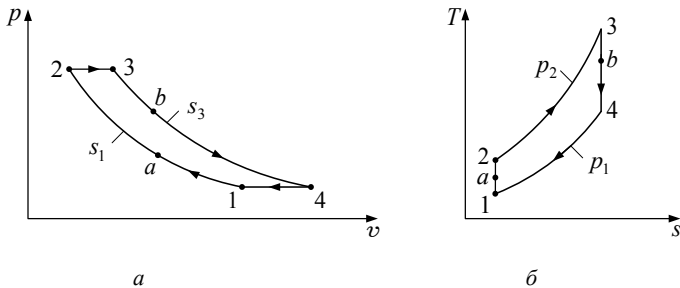


Рис. 10.17. Цикл ТРД с изобарным подводом теплоты в $p-v$ -диаграмме (а) и $T-s$ -диаграмме (б)

При расчете этого цикла ТРД задаются параметрами p_1 , v_1 , T_1 в точке 1, соответствующей начальному состоянию рабочего тела (это параметры воздуха на высоте полета), суммарной степенью повышения давления в диффузоре и в компрессоре $\pi_{\Sigma} = p_2/p_1$ и темпе-

ратурой газа T_3 перед турбиной. Нетрудно показать, что суммарная степень повышения давления равна

$$\pi_{\Sigma} = p_2/p_1 = (p_a/p_1)(p_2/p_a) = \pi_{\text{БУ}}\pi_{\text{к}}.$$

Определению подлежат следующие величины:

- параметры в узловых точках цикла $a, 2, 3, b, 4$;
- количество теплоты, подведенной в процессе $2-3$ и отведенной в процессе $4-1$;
- изменение внутренней энергии, энтальпии и энтропии в процессах и в цикле;
- работа цикла;
- термический КПД цикла.

Термический КПД рассматриваемого цикла согласно (10.13) равен

$$\eta_t = 1 - \frac{1}{\pi_{\Sigma}^{(k-1)/k}}.$$

Чем больше степень повышения давления π_{Σ} , тем выше температура газа T_3 перед турбиной и термический КПД цикла ТРД с изобарным подводом теплоты (как и в соответствующем цикле ГТУ).

При расчете этого цикла ТРД задаются параметрами p_1, v_1, T_1 в точке 1, соответствующей начальному состоянию рабочего тела (это параметры атмосферного воздуха), суммарной степени повышения давления в диффузоре и в компрессоре $\pi_{\Sigma} = p_2/p_1$ и температурой газа T_3 перед турбиной.

10.5.5. Обратимый цикл ТРД с изохорным подводом теплоты (цикл Хамфри)

Графическое изображение этого цикла в $p-v$ - и $T-s$ -диаграммах приведено на рис. 10.18. В них показаны следующие термодинамические процессы, составляющие цикл $1-a-2-3-b-4-1$ для ТРД с изобарным подводом теплоты: $1-a$ – обратимое адиабатное сжатие воздуха в диффузоре; $a-2$ – обратимое адиабатное сжатие воздуха в компрессоре; $2-3$ – изохорный подвод теплоты в КС; $3-b$ – обратимое адиабатное расширение продуктов сгорания в турбине; $b-4$ – обратимое адиабатное расширение продуктов сгорания в реактивном сопле; $4-1$ – изобарный отвод теплоты от продуктов сгорания при давлении воздуха на высоте полета.

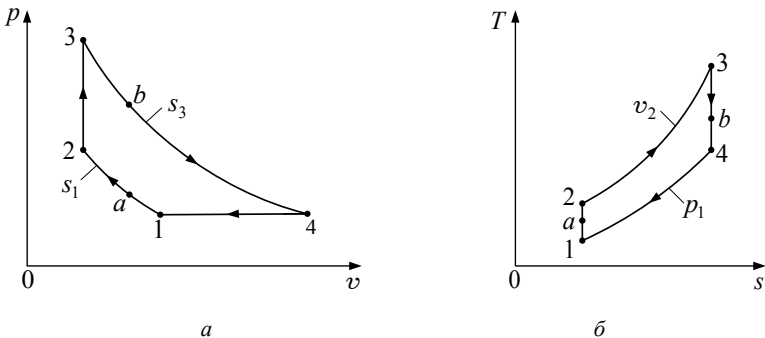


Рис. 10.18. Цикл ТРД с изохорным подводом теплоты в $p-v$ -диаграмме (а) и в $T-s$ -диаграмме (б)

Определению подлежат следующие величины:

- параметры в узловых точках цикла $a, 2, 3, b, 4$;
- количество теплоты, подведенной в процессе $2-3$ и отведенной в процессе $4-1$;
- изменение внутренней энергии, энтальпии и энтропии в процессах;
- работа цикла;
- термический КПД цикла.

Термический КПД рассматриваемого цикла в соответствии с (10.16') равен

$$\eta_t = 1 - \frac{k(\lambda^{1/k} - 1)}{(\lambda - 1)\pi_\Sigma^{(k-1)/k}}$$

Чем больше степень повышения давления π_Σ , тем выше температура газа T_3 перед турбиной и термический КПД цикла ТРД с изохорным подводом теплоты (как и в цикле ГТУ с изохорным подводом теплоты). Сравнение циклов ТРД с изохорным и изобарным подводом теплоты, проведенное аналогично п. 10.4.2, показывает, что изохорный подвод теплоты в камере сгорания выгоднее изобарного подвода теплоты. Однако для осуществления изохорного подвода теплоты КС устанавливаются клапаны, которые закрываются и открываются с большой частотой, работая в высокотемпературных условиях, что снижает надежность работы ТРД и его ресурс.

10.5.6. Цикл ТРД с дополнительным подводом теплоты (с форсажем)

Для увеличения мощности ТРД (например, при взлете самолета с короткой полосы) используется дополнительный подвод теплоты после расширения продуктов сгорания в турбине. С этой целью в схему ТРД вводится еще одна камера сгорания (форсажная камера) и в реактивное сопло поступает дополнительное количество продуктов сгорания с высокой температурой (с высокой энтальпией), что дает увеличение тяги двигателя.

Графическое изображение этого цикла при изобарном подводе теплоты в КС и форсажной камере в $p-v$ - и $T-s$ -диаграммах приведено на рис. 10.19. В них показаны следующие термодинамические процессы, составляющие цикл $1-a-2-3-b-4-5-1$: $1-a$ – обратимое адиабатное сжатие воздуха в диффузоре; $a-2$ – обратимое адиабатное сжатие воздуха в компрессоре; $2-3$ – изобарный подвод теплоты в КС; $3-b$ – обратимое адиабатное расширение продуктов сгорания в турбине; $b-4$ – изобарный подвод теплоты в форсажной камере; $4-5$ – обратимое адиабатное расширение продуктов сгорания в реактивном сопле; $5-1$ – изобарный отвод теплоты от продуктов сгорания при давлении воздуха на высоте полета. Нетрудно видеть, что дополнительный подвод теплоты $\Delta q'_T$ в форсажной камере, которому в $T-s$ -диаграмме соответствует площадь под линией $b-4$, происходит при значительно меньшей средней температуре рабочего тела в цикле $1-a-2-3-b-4-5-1$, чем при ее подводе в процессе $3-3'$ в камере сгорания для цикла $1-a-2-3-3'-4'-1$.

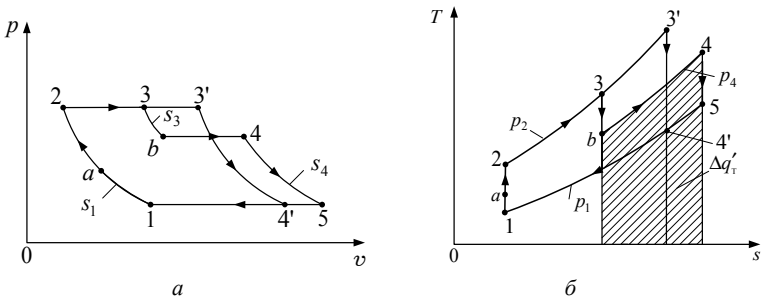


Рис. 10.19. Цикл ТРД с форсажем в $p-v$ -диаграмме (а) и $T-s$ -диаграмме (б)

По этой причине в той части цикла $1-a-2-3-b-4-5-1$, которой соответствует процесс $b-4$, в окружающую среду отводится относительно большее количество теплоты. Это приводит к снижению термического КПД рассмотренного цикла ТРД.

10.5.7. Обратимый цикл ракетного двигателя

Ракетный двигатель обеспечивает полет в безвоздушном пространстве. Поэтому на его борту находится не только горючее, но и окислитель.

Существуют ракетные двигатели на твердом топливе (РДТТ) и ракетные двигатели на жидком топливе (ЖРД).

Принципиальная схема ЖРД для известной ракеты «Фая-2» приведена на рис. 10.20.

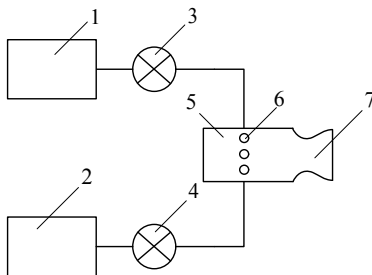


Рис. 10.20. Принципиальная схема ЖРД:

1 и 2 – емкости для горючего и для окислителя; 3 и 4 – насосы для горючего и для окислителя; 5 – камера сгорания; 6 – топливные форсунки; 7 – ракетное сопло.

Работал такой ЖРД следующим образом. При полете ракеты в камеру сгорания 5 из баков 1 и 2 насосами 3 и 4 через форсунки 6 впрыскивались горючее и окислитель. При контакте они воспламенялись и образовавшиеся продукты сгорания расширялись в ракетном сопле 7, создавая полезный эффект тяги.

В ЖРД используются различные топлива: так, например, для двигателя ракеты «Фая-2» в качестве горючего использовался 75%-ный раствор этилового спирта, а окислителем служил жидкий кислород. Они подавались к форсункам насосами, которые приводились во вращение паровой турбиной, работавшей на смеси паров воды и кислорода, которая получалась при разложении перекиси водорода в присутствии катализатора – перманганата калия.

В современных ЖРД горючее и окислитель вытесняются из баков при их наддуве инертным газом, чаще всего азотом.

На рис. 10.21 показаны следующие термодинамические процессы, составляющие цикл ЖРД с изобарным подводом теплоты $1-2-3-4-1$: $1-2$ – повышение давления топлива и окислителя; $2-3$ – изобарный подвод теплоты в КС; $3-4$ – обратимое адиабатное расширение продуктов сгорания в ракетном сопле; $4-1$ – изобарный отвод теплоты от продуктов сгорания. Следует отметить, что процесс $1-2$ повышения давления топлива и окислителя в насосах обычно считают адиабатным, хотя правомерно было бы рассматривать его и как изохорный, так как жидкости практически несжимаемы, или как

изотермический вследствие незначительного повышения в нем температуры.

Из рассмотрения рис. 10.21 следует также, что с набором высоты работа цикла ЖРД возрастает на величину заштрихованной площади цикла $1'-2-3-4'-1'$ (в окружающую среду теплоты отводится меньше на величину $\Delta q_T''$).

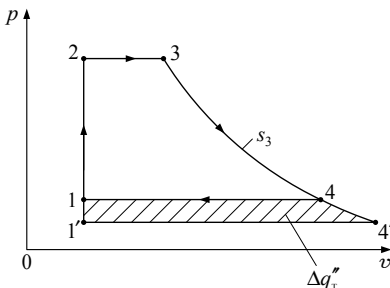


Рис. 10.21. Цикл ЖРД в $p-v$ -диаграмме

11. ОБРАТИМЫЙ ЦИКЛ КОМПРЕССОРА

Компрессор – это техническое устройство, предназначенное для повышения давления газа. Применяются компрессоры различного конструктивного оформления: поршневые, винтовые и лопаточные (осевые и центробежные).

В поршневом компрессоре имеется так называемое вредное пространство между поршнем 2 в его крайнем верхнем положении в цилиндре 1 и верхней крышкой цилиндра 3, на которой расположены всасывающие и нагнетательные клапаны 4 (рис. 11.1).

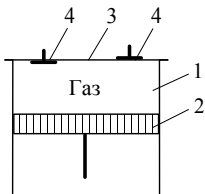


Рис. 11.1. Схема поперечного сечения поршневого компрессора:
1 – цилиндр; 2 – поршень; 3 – верхняя крышка цилиндра; 4 – клапаны

На диаграмме $p-V$ работы поршневого компрессора можно выделить следующие процессы: $A-B$ – процесс всасывания газа из ресивера низкого давления (в частности, из атмосферы); $B-C$ – политропный процесс его сжатия; $C-D$ – процесс выталкивания сжатого газа в ресивер высокого давления; $D-A$ – процесс его расширения из объема вредного пространства (рис. 11.2).

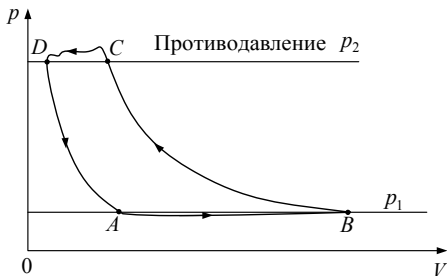


Рис. 11.2. Диаграмма $p-V$ работы поршневого компрессора

Процесс всасывания происходит при ходе поршня вниз после расширения до давления p_1 той части сжатого газа, которая не была вытеснена в ресивер высокого давления из вредного пространства компрессора. Кроме того, всасывание газа начинается после того, как давление газа в цилиндре становится ниже, чем давление p_1 , на величину, достаточную для самопроизвольного открывания всасывающего клапана на верхней крышке цилиндра. Далее, выталкивание сжатого газа в ресивер высокого давления p_2 начинается, когда давление газа в цилиндре становится выше на величину, достаточную для самопроизвольного открывания нагнетательного клапана на его верхней крышке.

11.1. Обратимый цикл одноступенчатого поршневого компрессора

Приведем традиционное описание обратимого цикла одноступенчатого поршневого компрессора. При этом влияние вредного пространства не учитывают и, кроме того, считают, что процессы всасывания $A-B$ и выталкивания $C-D$, происходящие с переменной массой газа, представляют собой соответственно изобарные процессы расширения и сжатия. Таким образом, приходим к обратимому циклу поршневого компрессора $A-1-2-B-A$, изображенному в $p-V$ -диаграмме на рис. 11.3.

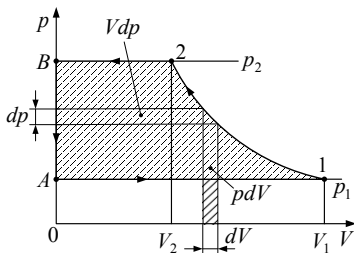


Рис. 11.3. Обратимый цикл поршневого компрессора

На рис. 11.3 показаны следующие термодинамические процессы, составляющие цикл поршневого компрессора $A-1-2-B-A$: $A-1$ – изобарное расширение газа из ресивера низкого давления;

1 – 2 – политропное сжатие газа; 2 – B – изобарное сжатие; B – A – условное замыкание цикла (падение давления от p_B до p_A).

Для лучшего понимания этих процессов, на наш взгляд, следовало бы рассматривать всасывание газа как процесс его расширения от значения объема ресивера низкого давления (им может являться и атмосфера Земли) на величину объема цилиндра, а выталкивание газа – как изобарный процесс уменьшения объема газа, занимавшего суммарный объем ресивера высокого давления и сжатого в цилиндре газа, до объема ресивера высокого давления.

Работа, затрачиваемая компрессором для повышения давления газа, в обратимом цикле равна

$$L_k = L_{A-1} + L_{1-2} + L_{2-B} < 0, \quad (11.1)$$

где $L_{A-1} > 0$, $L_{1-2} < 0$ и $L_{2-B} < 0$ – соответственно механические работы расширения газа в изобарном процессе A – 1 и его сжатия в политропном процессе 1 – 2 и изобарном процессе 2 – B.

Каждая из них соответственно вычисляется по формулам:

$$L_{A-1} = p_1(V_1 - V_A) = p_1(V_1 - 0), \quad (11.2)$$

$$L_{1-2} = \int_{V_1}^{V_2} p dV, \quad (11.3)$$

$$L_{2-B} = p_2(V_B - V_2) = p_2(0 - V_2). \quad (11.4)$$

Тогда с учетом элементарного преобразования

$$\int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{p_1 V_1}^{p_2 V_2} d(pV) - \int_{p_1}^{p_2} V dp = p_2 V_2 - p_1 V_1 - \int_{p_1}^{p_2} V dp \quad (11.5)$$

получаем

$$L_k = p_1 V_1 + p_2 V_2 - p_1 V_1 - \int_{p_1}^{p_2} V dp - p_2 V_2 = - \int_{p_1}^{p_2} V dp < 0. \quad (11.6)$$

В формулах (11.2)–(11.6) обозначены: V_1 и V_2 – объем газа, поступившего в цилиндр компрессора, и его значение после сжатия; p_1 и p_2 – начальное и конечное давление газа.

Рассмотрение рис. 11.3 свидетельствует о том, что величина L_k по модулю совпадает с площадью, ограниченной в $p - V$ -диаграмме линией цикла A – 1 – 2 – B – A.

Согласно формуле (5.3), показатель политропы в процессе сжатия 1 – 2 равен

$$n = -\frac{Vdp}{pdV},$$

так что вместо (11.6) имеем следующую формулу для расчета работы компрессора:

$$L_{\text{к}} = L_{\text{техн}} = n \int_{V_1}^{V_2} pdV = nL_{1-2} = nL_{\text{сж}}. \quad (11.7)$$

Нетрудно видеть, что работа компрессора $L_{\text{к}}$, называемая технической работой и обозначаемая $L_{\text{техн}}$, в n раз больше механической работы $L_{\text{сж}} = L_{1-2}$, затрачиваемой в политропном процессе сжатия 1–2. Зависимость для расчета $L_{\text{сж}} = L_{1-2}$ дается, в частности, формулой (5.21):

$$L_{1-2} = \frac{p_1 V_1}{n-1} \left(1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} \right) = \frac{p_1 V_1}{n-1} \left(1 - \pi^{\frac{n-1}{n}} \right)$$

и тогда формула (11.7) принимает вид

$$L_{\text{к}} = \frac{np_1 V_1}{n-1} \left(1 - \pi^{\frac{n-1}{n}} \right). \quad (11.7')$$

В поршневом компрессоре во избежание высоких температур конца сжатия газа, из-за которых возникает опасность воспламенения масла и взрыва цилиндра, применяется воздушное и водяное охлаждение. Если пренебрегать количеством отводимой при этом теплоты, то процесс сжатия можно с определенным допущением считать изэнтропическим ($S = \text{const}$). Тогда в дифференциале энтальпии газа

$$dH = TdS + Vdp$$

имеем:

$$TdS = 0 \quad \text{и} \quad Vdp = dH. \quad (11.8)$$

Использование (11.6) и (11.8) дает следующую формулу для расчета работы поршневого компрессора через разности энтальпий на линиях всасывания и нагнетания газа:

$$L_{\text{к}} = - \int_{p_1}^{p_2} Vdp = - \int_{H_1}^{H_2} dH = H_1 - H_2. \quad (11.9)$$

Для единичной массы газа (например, для $m=1$ кг) вместо (11.9) можно записать

$$l_k = h_1 - h_2. \quad (11.9')$$

11.2. Обратимый цикл многоступенчатого поршневого компрессора

В одноступенчатом поршневом компрессоре невозможно достичь больших значений степени повышения давления из-за наличия вредного пространства, расширение газа из которого может привести поршень в нижнюю мертвую точку, так что компрессор не сможет всасывать газ из окружающей среды. Кроме того, при больших степенях повышения давления в одном цилиндре имеется опасность воспламенения смазки. Как будет показано ниже, это приводит также к большим затратам технической работы. Таким образом, целесообразно проводить сжатие газа не в одной, а в нескольких ступенях. На рис. 11.4 приведена схема трехступенчатого поршневого компрессора (не показаны ресиверы, в которые из промежуточных теплообменников выталкивается газ, сжатый в каждой ступени компрессора).

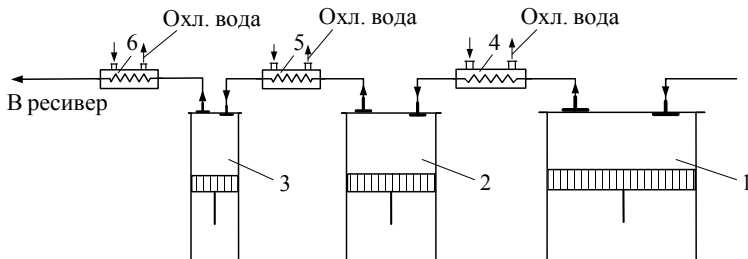


Рис. 11.4. Схема трехступенчатого компрессора:
1, 2 и 3 – цилиндры первой, второй и третьей ступеней компрессора;
4, 5 и 6 – промежуточные теплообменники-холодильники
между ступенями компрессора.

Работает многоступенчатый поршневой компрессор следующим образом. Газ всасывается в цилиндр 1 первой ступени, сжимается и поступает в промежуточный холодильник 4, в котором он охлаждается проточной водой. Из промежуточного теплообменника 4 газ поступает в ресивер между первой и второй ступенями компрессора и

из него всасывается в цилиндр 2 второй ступени, сжимается и поступает в промежуточный теплообменник 5, где также охлаждается проточной водой. Затем газ поступает в ресивер между второй и третьей ступенями компрессора и всасывается в цилиндр 3 последней, третьей ступени компрессора, сжимается и, пройдя промежуточный теплообменник, выталкивается в последний по ходу газа ресивер.

В теоретическом рассмотрении полагают, что процесс охлаждения газа в промежуточных теплообменниках является изобарным, т. е. пренебрегают падением давления в них. Кроме того, на выходе из теплообменников температура газа становится такой же, какой она была на всасывании в компрессор.

На рис. 11.5 приведены $p - V$ - и $T - S$ -диаграммы цикла многоступенчатого компрессора. Составляющие его процессы таковы: $A-1$ – изобарное расширение газа при давлении всасывания; $1-2$ – политропное сжатие газа в цилиндре первой ступени; $2-3$ – изобарный отвод теплоты в первом промежуточном теплообменнике; $3-4$ – политропное сжатие газа в цилиндре второй ступени; $4-5$ – изобарный отвод теплоты во втором промежуточном теплообменнике; $5-6$ – политропное сжатие газа в цилиндре третьей ступени; $6-7$ – изобарный отвод теплоты в третьем теплообменнике-холодильнике; $7-B$ – изобарное сжатие газа при давлении выталкивания в ресивер; $B-A$ – условное замыкание цикла (условное падение давления). В $T - S$ -диаграмме процессы $A-1$, $7-B$ и $B-A$ не показаны. Следует обратить внимание на то, что температуры после сжатия газа в цилиндрах всех ступеней компрессора показаны одинаковыми величинами: $T_2=T_4=T_6$ на рис. 11.5, б, что при одинаковых температурах на всасывании ($T_1=T_3=T_5$) возможно при совпадении величин показателя политропы и степени повышения давления во всех цилиндрах. Именно одинаковыми и выбирают степени повышения давления в цилиндрах многоступенчатого компрессора по правилу

$$\frac{p_{i+1}}{p_i} = m \sqrt[m]{\frac{p_{m+1}}{p_1}}, \quad (11.10)$$

где m – число ступеней; p_1 и p_{m+1} – давления на линиях всасывания газа в компрессор и его выталкивания в ресивер.

Можно показать, что именно такой выбор отношения давлений газа в каждой ступени обеспечивает максимальное уменьшение технической работы компрессора на величину ΔL .

Учитывая соотношение $T_{i+1}/T_i = (p_{i+1}/p_i)^{(n-1)/n}$ (см. (5.13)) для политропного процесса с идеальным газом, получаем для каждой ступени компрессора одинаковыми количества теплоты, отведенные при сжатии в i -й ступени и в следующем за ней промежуточном теплообменнике.

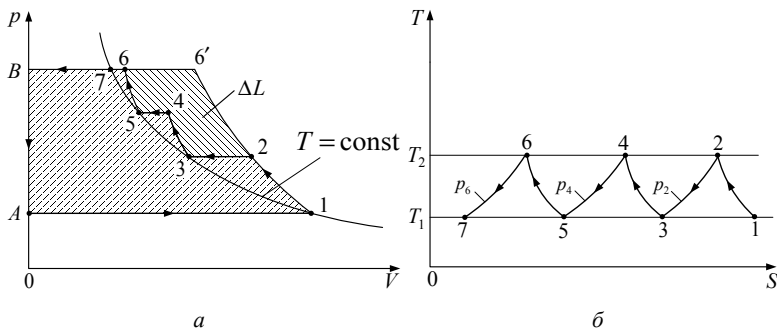


Рис. 11.5. Цикл трехступенчатого компрессора в $p-V$ -диаграмме (а) и $T-S$ -диаграмме (б)

Нетрудно видеть, что при одинаковой степени повышения давления затрачиваемая работа в цикле многоступенчатого компрессора $A-1-2-3-4-5-6-7-B-A$ меньше, чем в цикле одноступенчатого компрессора $A-1-6'-B-A$, на величину ΔL , показанную графически на рис. 11.5, а. Рассмотрение рис. 11.5 свидетельствует о том, что это достигнуто за счет приближения процесса $1-2-3-4-5-6-7$ сжатия газа в многоступенчатом компрессоре к изотермическому процессу $T_1 = \text{const}$. Чем больше количество ступеней в компрессоре, тем более эффективна его работа с термодинамической точки зрения, так как при этом процесс сжатия приближается к изотермическому. Таким образом, наименьшая работа сжатия и, следовательно, наименьшая техническая работа затрачиваются в многоступенчатом компрессоре.

11.3. Влияние вредного пространства на работу поршневого компрессора

Во избежание разрушения поршневого компрессора, прежде всего из-за термического расширения деталей его конструкции, между поршнем и верхней крышкой цилиндра оставляют так называемое *вредное* пространство объемом $V_{\text{вр}}$. Вследствие этого в ресивер повышенного давления удастся вытолкнуть меньший объем сжатого газа на величину $V_{\text{вр}}$. Кроме того, газ высокого давления в объеме $V_{\text{вр}}$ препятствует началу процесса всасывания газа низкого давления в цилиндр: это становится возможным лишь после расширения газа из вредного пространства до этого низкого давления. По указанной причине теоретический цикл $A' - 1 - 2 - B' - A'$ поршневого компрессора при наличии вредного пространства, показанный на рис. 11.6, существенно отличается от теоретического цикла $A - 1 - 2 - B - A$ при отсутствии вредного пространства, изображенного на рис. 11.3.

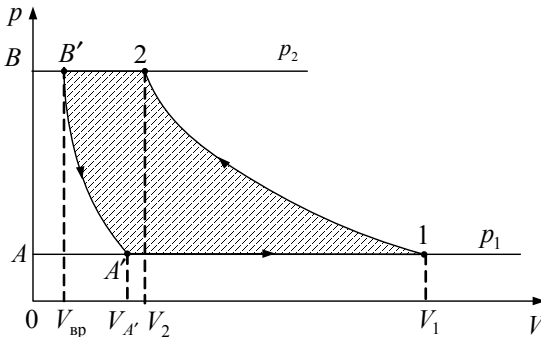


Рис. 11.6. Диаграмма p - V работы поршневого компрессора при наличии вредного пространства

В теоретическом рассмотрении он состоит из следующих термодинамических процессов: $A' - 1$ – изобарное расширение газа при низком давлении p_1 ; $1 - 2$ – политропное сжатие газа; $2 - B'$ – изобарное сжатие при высоком давлении p_2 ; $B' - A'$ – политропный процесс расширения газа из вредного пространства.

Работа, затрачиваемая таким компрессором для повышения давления газа, в обратимом цикле равна

$$L_{к,вр} = L_{A'-1} + L_{1-2} + L_{2-B'} + L_{B'-A'} < 0, \quad (11.11)$$

где $L_{A'-1} > 0$, $L_{1-2} < 0$, $L_{2-B'} < 0$ и $L_{B'-A'} > 0$ – соответственно механические работы в перечисленных выше процессах.

Технической работе в теоретическом цикле компрессора с вредным пространством $L_{к,вр}$ в $p - V$ -диаграмме на рис. 11.6 соответствует площадь заштрихованной области, ограниченной линией цикла. Нетрудно видеть, что она равна разности площадей плоских фигур, каждая из которых ограничена линиями $A12BA$ и $A'12B'A'$, соответствующих техническим работам компрессора без вредного пространства и при его наличии. В итоге искомая величина $L_{к,вр}$ получается равной

$$\begin{aligned} L_{к,вр} &= L_{к} - L_{к,AA'BB'A} = \frac{np_1V_1}{n-1} \left(1 - \pi^{\frac{n-1}{n}} \right) - \frac{np_1V_{A'}}{n-1} \left(1 - \pi^{\frac{n-1}{n}} \right) = \\ &= \frac{np_1V_1}{n-1} \left(1 - \pi^{\frac{n-1}{n}} \right) - \frac{np_1V_{вр}\pi^{\frac{1}{n}}}{n-1} \left(1 - \pi^{\frac{n-1}{n}} \right) = L_{к} \left(1 - \bar{V}_{вр}\pi^{\frac{1}{n}} \right), \end{aligned} \quad (11.12)$$

где $\bar{V}_{вр} = V_{вр}/V_1$ – относительный объем вредного пространства. При этом учтено, что на линии политропного процесса $B'-A'$ соотношение между параметрами узловых точек, в частности, таково:

$$V_{A'} = V_{B'}\pi^{\frac{1}{n}} = V_{вр}\pi^{\frac{1}{n}}.$$

За один цикл компрессор с вредным пространством подает в ресивер высокого давления сжатого газа меньше на величину $V_{вр}$, нежели при отсутствии его. На единицу объема сжатого газа затрачиваемая техническая работа соответственно равна

$$L_{к}^{(1)} = \frac{L_{к}}{V_2} = \frac{L_{к}}{V_1\pi^{\frac{1}{n}}}, \quad (11.13)$$

$$\begin{aligned}
L_{\kappa, \text{вр}}^{(1)} &= \frac{L_{\kappa, \text{вр}}}{V_2 - V_{\text{вр}}} = \frac{L_{\kappa} \left(1 - \bar{V}_{\text{вр}} \pi^{\frac{1}{n}} \right)}{V_2 - V_{\text{вр}}} = \frac{L_{\kappa} \left(1 - \bar{V}_{\text{вр}} \pi^{\frac{1}{n}} \right)}{V_1 \pi^{-\frac{1}{n}} - V_{\text{вр}}} = \\
&= \frac{L_{\kappa} \left(1 - \bar{V}_{\text{вр}} \pi^{\frac{1}{n}} \right)}{V_1 \pi^{-\frac{1}{n}} \left(1 - \bar{V}_{\text{вр}} \pi^{\frac{1}{n}} \right)} = \frac{L_{\kappa}}{V_1 \pi^{-\frac{1}{n}}}. \quad (11.14)
\end{aligned}$$

Из сравнения формул (11.13) и (11.14) видно, что техническая работа, затрачиваемая на производство единицы объема сжатого газа, для сравниваемых компрессоров одинакова. Следует, однако, учесть, что на получение одинакового объема сжатого газа V_{Σ} компрессор с вредным пространством должен совершить большее количество циклов, так как очевидна справедливость неравенства

$$\frac{V_{\Sigma}}{V_2 - V_{\text{вр}}} > \frac{V_{\Sigma}}{V_2}.$$

Вследствие этого при работе такого компрессора с учетом реального протекания процессов в нем потери энергии значительно превышают их величину в компрессоре без вредного пространства из-за необратимостей, обусловленных трением, возникновением завихрений газа в объеме цилиндра и др.

При известных значениях объемов V_1 и $V_{\text{вр}}$ и при соотношении между ними на линии $1 - B'$ воображаемого политропного процесса

$$V_1 = V_{B'} \pi^{\frac{1}{n}} = V_{\text{вр}} \pi^{\frac{1}{n}} \text{ определяется степень изменения давления}$$

$$\pi_0 = p_{B'}/p_1 = p_2/p_1 = (V_1/V_{\text{вр}})^n = \bar{V}_{\text{вр}}^{-n}, \quad (11.15)$$

при которой после расширения газа из вредного пространства поршень приходит в нижнюю мертвую точку. Следовательно, при таком значении π_0 всасывание газа в компрессор из ресивера низкого давления становится невозможным.

Отметим, что в процессе всасывания воздуха в цилиндр одноступенчатого компрессора происходит сжатие такого же объема поверхностью поршня, обращенной во внутреннюю полость картера.

При этом давление воздуха в этой полости можно положить равным атмосферному, так как при его превышении воздух отводится в атмосферу через техническое устройство, называемое *сапуном*.

В этом случае следует считать процесс $A' - 1$ условно замыкающим цикл $A' - 1 - 2 - B' - A'$ без производства работы расширения при всасывании (см. рис. 11.6). Тогда уточненная техническая работа поршневого компрессора без вредного пространства и при его наличии должна рассчитываться по следующим формулам:

$$L_k^{\text{уточ}} = L_k - L_{A-1} = \frac{np_1 V_1}{n-1} (1 - \pi^{(n-1)/n}) - p_1 V_1, \quad (11.16)$$

$$\begin{aligned} L_{k,\text{вр}}^{\text{уточ}} &= L_{k,\text{вр}} - L_{A'-1} = \frac{np_1 V_1}{n-1} (1 - \pi^{(n-1)/n}) (1 - \bar{V}_{\text{вр}} \pi^{1/n}) - p_1 (V_1 - V_{A'}) = \\ &= \frac{np_1 V_1}{n-1} (1 - \pi^{(n-1)/n}) (1 - \bar{V}_{\text{вр}} \pi^{1/n}) - p_1 V_1 (1 - \bar{V}_{\text{вр}} \pi^{1/n}). \end{aligned} \quad (11.17)$$

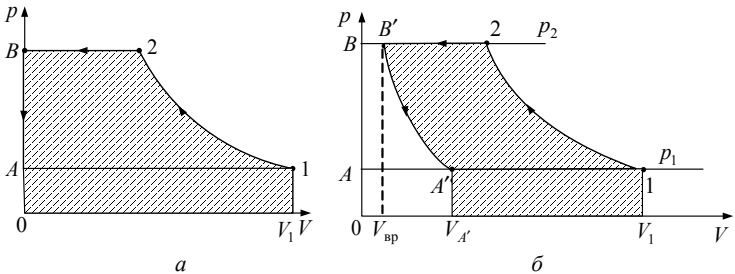


Рис. 11.7. Графическое изображение в $p - V$ -координатах уточненной технической работы компрессора без вредного пространства (а) и при его наличии (б)

На рис. 11.7 площади заштрихованных областей в $p - V$ -координатах соответствуют значениям технической работы компрессора $L_k^{\text{уточ}}$ и $L_{k,\text{вр}}^{\text{уточ}}$.

В заключение отметим, что формулы в п. 11.3 получены в предположении того, что одинаковы показатели политропы n в процессах сжатия $1 - 2$ и расширения из вредного пространства $B' - A'$.

12. ЦИКЛЫ ПАРОСИЛОВЫХ УСТАНОВОК

12.1. Фазовые состояния однокомпонентных веществ

В п. 7 на рис. 7.6 уже была приведена $p - t$ -диаграмма фазовых состояний воды как для однокомпонентного вещества. Для таких веществ на рис. 12.1, *a* в $p - v$ -диаграмме представлены следующие области состояния: I – однофазная (пар); II – двухфазная (жидкость + пар); III – однофазная (жидкость), IV – двухфазная (жидкость + лед); V – однофазная (лед); VI – двухфазная (лед + пар), VII – сверхкритический флюид.

Линии TB и CD ограничивают двухфазную область для находящихся в равновесии твердой фазы и жидкости. Линии CK и FK ограничивают область равновесного состояния кипящей жидкости и сухого насыщенного пара. Линии AT и EF являются пограничными линиями двухфазной области для находящихся в равновесии твердой фазы и пара. В линию TF развернута тройная точка, в которой состояние вещества соответствует равновесию всех трех фаз: в этой точке давление и температура фаз совпадают, но удельные объемы у них разные. Линия LK представляет собой часть критической изотермы при сверхкритических давлениях.

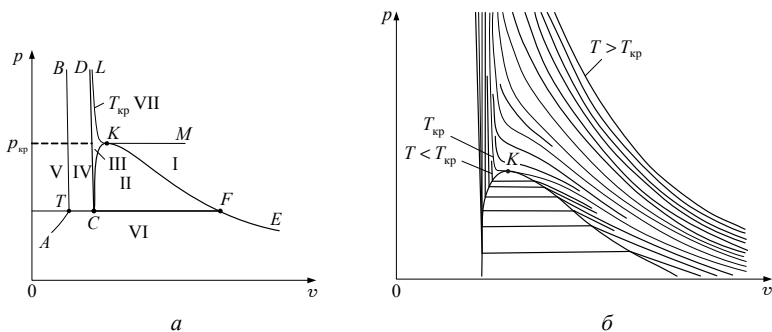


Рис. 12.1. Фазовая диаграмма однокомпонентных веществ (*a*) и ход изотерм (*б*) в $p - v$ -координатах

Отметим, что на фазовой диаграмме (рис. 12.1, *a*) область жидкого состояния заключена между линиями CD , LK и CK . В области

состояний VII при температурах и давлениях больше критических (они находятся правее линии LK и выше линии KM) вещество, названное сверхкритическим флюидом, обладает промежуточными свойствами между паровой и жидкой фазами. Правее линии KE при давлении ниже критического находится перегретый пар.

В двухфазной области II (жидкость + пар), ограниченной линиями CK , FK , CF , и ниже CF изотермическое изменение объема не приводит к изменению давления, что показано на рис. 12.1, б.

Критическая точка K на рис. 12.1 характеризует предельный случай сосуществования паровой и жидкой фаз. В ней (в общей точке пограничных кривых CK и KF) имеется горизонтальная касательная и перегиб, так как выполняются соотношения (см. п. 7.4):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T_{кр}} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{T_{кр}} = 0 \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial^3 p}{\partial v^3}\right)_{T_{кр}} \neq 0.$$

12.2. Построение диаграмм состояния для воды и водяного пара

Для графического анализа процессов с водой и водяным паром необходимо располагать $p-v$ -, $T-s$ - и $h-s$ -диаграммами их состояния, которые можно построить на основании данных, устанавливаемых опытным путем. Научные основы проведения экспериментов и интерпретации получаемых результатов для различных фазовых состояний вещества в широком диапазоне изменения давления и температуры во многом были созданы отечественной научной школой Московского энергетического института (Национального исследовательского университета). С привлечением опытных данных были получены обширные таблицы состояния воды и водяного пара и установлены соответствующие уравнения состояния [15, 16].

12.2.1. Построение диаграммы состояния воды и водяного пара в $p-v$ -координатах

Для получения данных, необходимых для ее построения, в эксперименте в сосуд определенного объема помещают известную массу исследуемого вещества и затем при подводе теплоты измеряют p и t параметры. Для их уточнения используются также измерения

скорости звука в жидкости и паре, дифференциального дроссель-эффекта Джоуля – Томсона и значения теплоемкостей.

Приведенная на рис. 12.2 диаграмма состояния воды и водяного пара в $p-v$ -координатах построена на основании опытных данных и показана для давлений p больших, чем $p_{\text{тр}} = p_0 = 611,7$ Па в тройной точке.

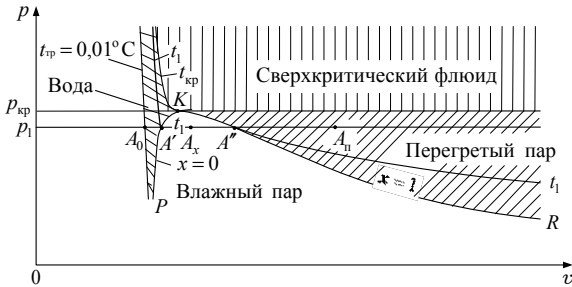


Рис. 12.2. К построению $p-v$ -диаграммы для воды и водяного пара

Состояния воды при давлениях $p > p_0$ и при температуре $0,01^\circ\text{C}$ находятся на изотерме, соответствующей температуре тройной точки $t_{\text{тр}} = t_0$. Состояниям кипящей воды при докритических давлениях ($p_0 < p < p_{\text{кр}}$) соответствуют точки на так называемой левой пограничной кривой PK , а состояния образующегося из нее сухого насыщенного пара находятся на правой пограничной кривой KR . Внутри области, ограниченной указанными пограничными кривыми, точкам соответствуют состояния влажного пара, представляющего собой равновесную смесь кипящей воды и образующегося из нее сухого насыщенного пара.

Таким образом, точкам A_0, A', A_x, A'' и $A_{\text{н}}$ соответствуют состояния воды при температуре $t_0 = 0,01^\circ\text{C}$, кипящей воды, влажного пара, сухого насыщенного и перегретого пара при давлении $p_1 = \text{const}$. Состояния, отмеченные точками A', A_x и A'' , характеризуются одинаковой температурой насыщения $t_s = t_1 = \text{const}$ и отличаются так называемой степенью сухости x , численно равной отношению массовому содержанию пара в смеси, определяемому как

$$x = \frac{m''}{m' + m''}, \quad (12.1)$$

где m' и m'' – масса кипящей жидкости и сухого насыщенного пара, так что на левой пограничной кривой и слева от нее находятся состояния со степенью сухости $x = 0$, а на правой пограничной кривой и справа от нее – состояния со степенью сухости $x = 1$.

Исходя из свойства аддитивности объема, его значения для влажного пара находятся по формуле

$$v_x = (1 - x)v' + xv''.$$

Для степени сухости $x = 0$ и $x = 1$ имеем соответственно удельные объемы кипящей жидкости и сухого насыщенного пара, находящегося с ней в равновесии.

Состояния перегретого пара характеризуются не только давлением p , но и величиной перегрева, под которой понимается превышение его температуры $T_{\text{п}}$ над температурой сухого насыщенного пара T'' при том же давлении, т. е. разность температур $\Delta T = T_{\text{п}} - T''$.

Соединив между собой полученные на основании опытных данных состояния с равными значениями температуры t , давления p , удельного объема v и степени сухости x , получают линии, называемые изотермами, изобарами, изохорами и линиями равной степени сухости соответственно.

Обращаем внимание на то, что для воды в диапазоне ее аномального поведения при температурах от 0 до 3,98°C нижняя часть левой пограничной кривой в $p - v$ -координатах должна быть показана отклоняющейся вправо.

Левая и правая пограничные кривые имеют общую точку K , соответствующую критическому состоянию вещества, параметры которого, по современным данным Международной ассоциации по свойствам воды и водяного пара (IAPWS), таковы: $p_{\text{кр}} = 22,064$ МПа, $t_{\text{кр}} = 373,946^\circ \text{C}$, $v_{\text{кр}} = 0,003106 \text{ м}^3/\text{кг}$.

12.2.2. Построение диаграмм состояния для воды и водяного пара в $t - s$ - и $h - s$ -координатах

Для этих целей используются не только экспериментально определенные значения параметров p , v , t , но и приращения энтальпии Δh , совпадающие в изобарном процессе с количеством подведенной

теплоты. С их использованием рассчитываются приращения энтропии Δs и теплоемкости воды и перегретого пара.

При построении диаграмм состояния в $t-s$ - и $h-s$ -координатах полагают равными нулю энтальпию h_0 и энтропию s_0 в тройной точке: при $t_0 = 0,01^\circ\text{C}$ и $p_0 = 611,7$ Па. Отметим, что выбор этой точки отсчета энтальпии и энтропии не имеет принципиального значения, так как в технических приложениях чаще всего интересуются их изменениями, а не абсолютными значениями.

Энтальпия h и энтропия s жидкости при давлении p и температуре T соответственно определяются с привлечением формул (4.32) и (5.41):

$$h(p, T) - h_0(p, T_0) = \int_{273,16}^T c_{p,ж} dT = c_{p,ж,m} (T - 273,16) \quad (12.2)$$

и

$$s(p, T) - s_0(p, T_0) = \int_{273,16}^T c_{p,ж} \frac{dT}{T} = c_{p,ж,m} \ln \frac{T}{273,16}. \quad (12.3)$$

В (12.2) и (12.3) обозначены: $c_{p,ж}$ и $c_{p,ж,m}$ – удельная изобарная истинная и средняя теплоемкости жидкости в диапазоне изменения температуры от 273,16 К до T .

Величины энтальпии h' и энтропии s' на линии насыщения воды и на линии сухого насыщенного пара s'' и h'' связаны формулами:

$$s'' = s' + r/T'', \quad (12.4)$$

$$h'' = h' + r, \quad (12.5)$$

где r – разность энтальпий сосуществующих фаз (теплота фазового перехода «жидкость – пар»).

Исходя из свойства аддитивности энтропии и энтальпии, находим их значения для влажного пара соответственно как:

$$s_x = (1-x)s' + xs'', \quad (12.6)$$

$$h_x = (1-x)h' + xh''. \quad (12.7)$$

В области перегретого пара (при температуре $T_{п} > T''$) параметры s и h могут быть вычислены по отношению к значениям s'' и h'' , взятым при одинаковых давлениях, по формулам:

$$s = s'' + \int_{T''}^{T_{п}} c_{p,п} \frac{dT}{T} = c_{p,п,m} \ln \frac{T_{п}}{T''} \quad (12.8)$$

и

$$h = h'' + \int_{T''}^{T_{\text{п}}} c_{p,\text{п}} dT = c_{p,\text{п},m} (T_{\text{п}} - T''), \quad (12.9)$$

где $c_{p,\text{п}}$ и $c_{p,\text{п},m}$ – удельная изобарная истинная теплоемкость перегретого пара и ее среднее значение.

Результаты прямых измерений термодинамических свойств воды и водяного пара и выполненных на их основе вычислений приведены в таблицах прил. 1 (табл. П. 1.10–П. 1.12). С их использованием могут быть построены изолинии $x = \text{const}$ в $p-v$ -диаграмме; изобары, изохоры, изолинии $h = \text{const}$ и $x = \text{const}$ в $T-s$ -диаграмме, а также изотермы, изобары, изохоры и изолинии $x = \text{const}$ в $h-s$ -диаграмме состояния (рис. 12.3, 12.4).

Обсудим вопрос о ходе левой пограничной кривой для кипящей жидкости в $T-s$ - и $h-s$ -диаграммах.

С учетом того, что дифференциал энтропии равен

$$ds = \left(\frac{\delta q_{\text{T}}}{T} \right)_{x=0} = \frac{c'_{\text{ж}} dT}{T},$$

получаем

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s} \right)_{x=0} = \frac{T_{x=0}}{c'_{\text{ж}}}. \quad (12.10)$$

В формуле (12.10) величина $c'_{\text{ж}}$ – это теплоемкость кипящей воды вдоль левой пограничной кривой.

Для определения хода левой пограничной кривой в $h-s$ -координатах из формулы (4.31) имеем

$$ds = \left(\frac{\delta q_{\text{T}}}{T} \right)_{x=0} = \left(\frac{dh - v dp}{T} \right)_{x=0},$$

откуда следует

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s} \right)_{x=0} = \left[T + v \left(\frac{\partial p}{\partial s} \right) \right]_{x=0} \approx T_{x=0}. \quad (12.11)$$

Последнее допущение вполне приемлемо, так как удельный объем жидкости v очень мал, а производная $\left(\frac{\partial p}{\partial s} \right)_{x=0}$ ограничена.

Таким образом, из рассмотрения формул (12.10) и (12.11) тангенсы угла наклона касательной к линии кипящей жидкости ($x = 0$) в

точках с одинаковым давлением ($p = \text{idem}$) в $T-s$ - и $h-s$ -диаграммах отличаются в $c'_ж$ раз.

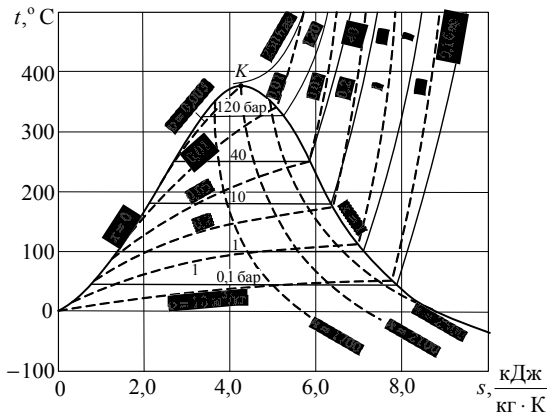


Рис. 12.3. Диаграмма $t-s$ для воды и водяного пара

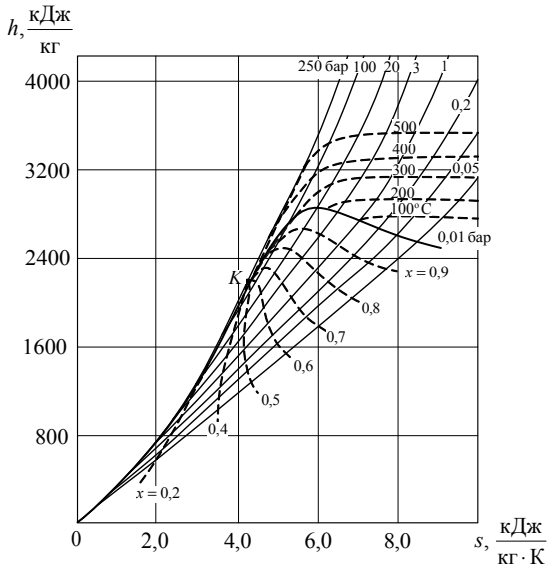


Рис. 12.4. Диаграмма $h-s$ для воды и водяного пара

Резкое отличие хода линий, соответствующих состояниям кипящей жидкости (левая пограничная кривая в $T-s$ -диаграмме, называемая также нижней пограничной кривой в $h-s$ -диаграмме), наблюдается лишь вблизи критической точки K в связи с резким нарастанием в ее окрестности теплоемкости c_p : там $c_p \rightarrow \infty$.

Заметим, что рис. 12.3 и 12.4 представляют собой не схематическое изображение $T-s$ - и $h-s$ -диаграмм состояния воды и водяного пара, при котором выделяют и изобары нагреваемой воды: они построены в таком масштабе, что эти изобары практически неотделимы от левой пограничной кривой вследствие пренебрежимо малого увеличения температуры и энтальпии в процессе адиабатного повышения давления воды.

Поскольку парообразование одновременно является и изобарным и изотермическим процессом, то согласно (12.11) в диаграмме $h-s$ линии $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$ – это прямые, идущие в двухфазной области под углом, тангенс которого равен T . Они веером расходятся от нижней пограничной кривой, образуя практически семейство касательных к ней (см. рис. 12.4). Длина отрезков изобар (изотерм), заключенных между нижней и верхней пограничными кривыми, определяется тем, что их проекции на оси h и s соответственно равны $h'' - h' = r$ и $s'' - s' = r/T''$. Предельная изобара (изотерма) в $h-s$ -диаграмме проходит так, что в точке K тангенс угла наклона касательной к ней равен

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s} \right)_{\text{кр}} = T_{\text{кр}}$$

и имеет длину, стремящуюся к нулю, так что точка K в $h-s$ -диаграмме находится на ее левом «склоне», а не в ее вершине.

На основании (12.6), (12.7) линии степени постоянной сухости x строятся в $h-s$ -диаграмме таким же образом, как и в координатах $p-v$ и $T-s$, т. е. согласно равенству

$$x = \frac{h(x) - h'}{h'' - h'} = \frac{s(x) - s'}{s'' - s'}. \quad (12.12)$$

При этом в указанной пропорции должна делиться и длина наклонных прямых линий-изобар (изотерм).

В области перегретого пара, начиная от верхней пограничной кривой, изобары в $h-s$ -диаграмме постепенно отклоняются кверху от прямолинейного направления во влажной области, так как по

окончании парообразования при подводе теплоты в изобарном процессе температура пара растет. При этом согласно формуле (4.31) растут энтропия и энтальпия перегретого пара. При переходе через верхнюю пограничную кривую тангенс угла наклона касательной к изотермам в $h-s$ -диаграмме терпит разрыв и затем по мере удаления от нее изотермы асимптотически приближаются к горизонтальным линиям. Это объясняется тем, что по мере перегрева пара его термодинамические свойства начинают мало отличаться от свойств идеального газа, для которого согласно (4.28''):

$$dh = c_p dT$$

и, следовательно, условие $T = \text{const}$ совпадает с условием $h = \text{const}$, так как для него изобарная теплоемкость c_p является постоянной величиной.

Необходимо обратить внимание на то, что приведенные в п. 4.3 теплоемкости газа для состояний, удаленных от насыщения, увеличиваются с ростом температуры. В состояниях, близких к насыщению, теплоемкость пара c_p более сложным образом зависит от температуры. В качестве примера на рис. 12.5 показана зависимость изобарной теплоемкости перегретого водяного пара от температуры и давления. Из его рассмотрения видно, что во всем диапазоне роста температуры возрастает теплоемкость при небольших давлениях. Для давлений $p > 1$ бар теплоемкость перегретого пара с ростом температуры сначала уменьшается и затем начинает возрастать. Это объясняется тем, что в состоянии, близком к насыщению, перегретый водяной пар не мономолекулярен, а представляет собой достаточно крупные ассоциации (кластеры) молекул, объединенные действием межмолекулярных сил, не вызывающим, однако, изменения химической природы вещества. Для их разрушения требуется дополнительный подвод теплоты.

Сложная температурная зависимость теплоемкости пара в состояниях, близких к правой пограничной кривой, приводит к необходимости приближения с высокой точностью аналитическими функциями соответствующих экспериментальных данных для достоверного определения средних значений теплоемкости $c_{p,p,m}$, используемых в формулах (12.8) и (12.9).

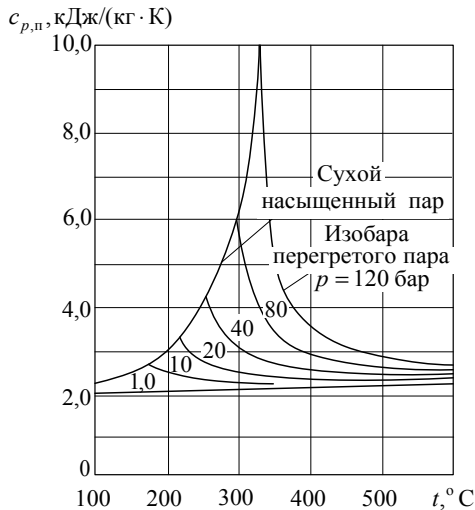


Рис. 12.5. Зависимость изобарной теплоемкости водяного пара от температуры и давления

В заключение отметим, что в прил. 2, 3 (рис. П. 2.1 и П. 3.1) дополнительно приведены $t-s$ - и $h-s$ -диаграммы состояния воды, сухого насыщенного и перегретого пара, более подробные, нежели на рис. 12.3 и 12.4.

12.3. Паросиловой цикл Карно

На рис. 12.6 показана схема паросиловой установки, в которой осуществляется цикл Карно.

В котле 1 подвод теплоты осуществляется в изобарно-изотермическом процессе к воде с начальным давлением p_1 и температурой T_1 . При этом образуется сухой насыщенный пар с давлением p_2 и температурой T_2 , который по обратимой адиабате расширяется до давления p_3 и температуры T_3 в паровой турбине 2, вращающей генератор электрического тока 3. Таким образом, в турбине часть внутренней энергии пара превращается в кинетическую энергию

вращения ее вала. Далее влажный пар поступает в теплообменник – конденсатор 4, где с помощью охлаждающей воды от него в изобарно-изотермическом процессе конденсации отводится теплота. Степень сухости пара в конденсаторе уменьшается, после чего он от давления p_3 сжимается по обратимой адиабате в компрессоре 5 до давления p_1 в котле: при этом степень сухости влажного пара уменьшается до нуля, так что в котел поступает вода, кипящая при давлении p_1 .

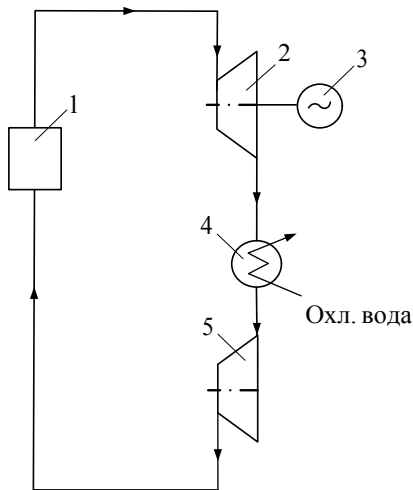


Рис. 12.6. Принципиальная схема установки для реализации паросилового цикла Карно:

- 1 – паровой котел; 2 – паровая турбина; 3 – генератор электрического тока;
4 – конденсатор; 5 – компрессор.

В диаграммах $p-v$ и $T-s$ (рис. 12.7) приведены следующие термодинамические процессы, составляющие цикл Карно: 1 – 2 – изобарно-изотермический подвод теплоты; 2 – 3 – обратимое адиабатное расширение сухого насыщенного пара; 3 – 4 – изобарно-изотермический отвод теплоты; 4 – 1 – обратимое адиабатное сжатие влажного пара.

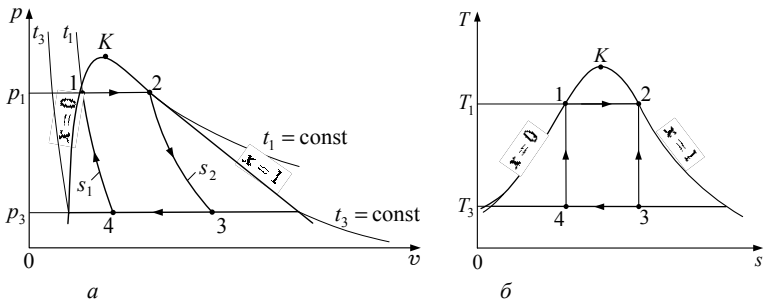


Рис. 12.7. Цикл Карно в $p-v$ -диаграмме (а) и в $T-s$ -диаграмме (б)

Рассмотренный цикл Карно не нашел практического применения, так как компрессор 5 для сжатия влажного пара, отработавшего в турбине 2, представлял бы собой слишком громоздкое устройство с большими затратами работы на привод. Кроме того, при этом осложнялась бы работа турбины из-за эрозии ее лопаток каплями воды, содержащимися в высокоскоростном потоке влажного пара.

Термический КПД цикла Карно 1–2–3–4–1, естественно, равен

$$\eta_{t,K} = 1 - \frac{T_3}{T_2} = 1 - \frac{T_4}{T_1}. \quad (12.13)$$

12.4. Паросиловой цикл Ренкина

Недостатки, присущие паросиловым установкам, которые работали бы по циклу Карно, в значительной мере могут быть устранены, если в конденсаторе полностью сконденсировать пар, отработавший в турбине. В этом случае приходится сжимать от давления p_3 до давления p_1 уже не влажный пар большого удельного объема, а воду, которая имеет малый удельный объем и является практически несжимаемой. В этом случае компрессор заменяется на насос 5, у которого меньше габариты и расход работы на повышение давления (рис. 12.8).

Такая схема паросиловой установки была предложена в середине XIX в. шотландским инженером У. Ренкином, а термодинамический цикл, по которому она работает, носит его имя.

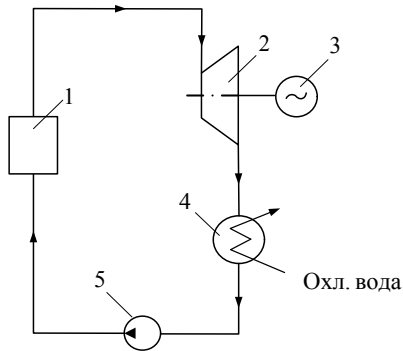


Рис. 12.8. Схема паросиловой установки, работающей по циклу Ренкина:
 1 – паровой котел; 2 – паровая турбина; 3 – генератор электрического тока;
 4 – конденсатор; 5 – насос.

В диаграммах $p-v$, $T-s$ и $h-s$ (рис. 12.9) приведены следующие термодинамические процессы, составляющие цикл Ренкина: 1 – 2 – изобарно-изотермический подвод теплоты к кипящей воде в котле; 2 – 3 – обратимое адиабатное расширение сухого насыщенного пара в турбине; 3 – 4 – изобарно-изотермический отвод теплоты в конденсаторе (конденсация пара); 4 – 5 – обратимое адиабатное повышение давления воды в насосе до давления в котле; 5 – 1 – изобарный подвод теплоты в котле для нагревания конденсата до кипения.

Процессы расширения пара в турбине и повышения давления воды в питательном насосе являются адиабатными, а процессы нагревания воды, кипения и конденсации протекают изобарно (напомним, что в двухфазной области они являются изобарно-изотермическими). Поэтому количество теплоты q'_T , подведенной к жидкости и пару, количество теплоты q''_T , отданной в конденсаторе, техническая работа турбины l_T и питательного насоса l_H в циклах Ренкина могут быть рассчитаны с использованием разности энтальпий воды или водяного пара в соответствующем процессе. При этом определяются работа цикла $l_{ц} = q'_T - |q''_T|$ или $l_{ц} = l_T - |l_H|$, а также термический КПД цикла по формуле $\eta_t = \frac{l_{ц}}{q'_T}$.

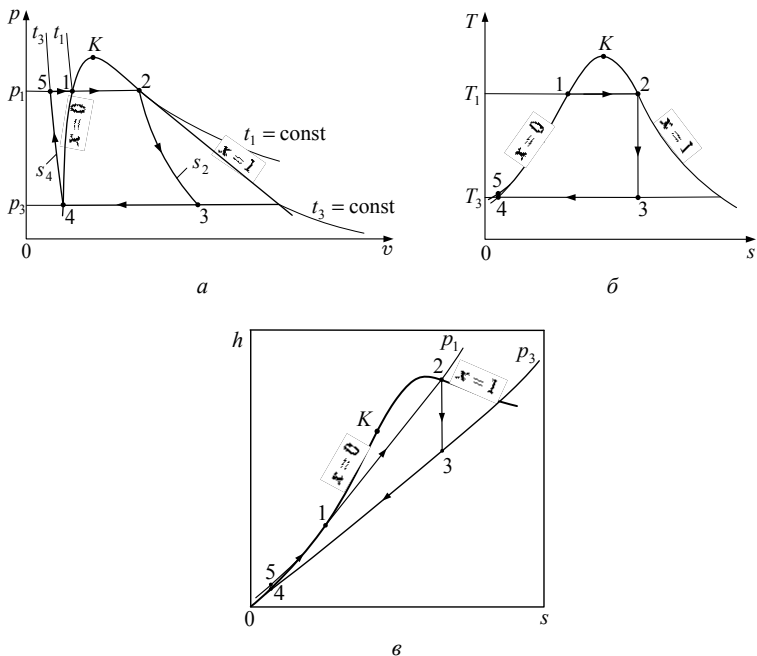


Рис. 12.9. Цикл Ренкина в $p-v$ -диаграмме (а), в $T-s$ -диаграмме (б) и $h-s$ -диаграмме (в)

Тогда для цикла Ренкина (рис. 12.9) получаем:

$$\begin{aligned}
 q'_T &= h_2 - h_5; \quad |q''_T| = h_3 - h_4, \quad l_{ц} = q'_T - |q''_T| + l_H = (h_2 - h_5) - (h_3 - h_4) + l_H, \\
 l_T &= h_2 - h_3, \\
 l_H &= h_4 - h_5, \quad \eta_t = l_{ц} / q'_T.
 \end{aligned}
 \tag{12.14}$$

Использование сухого насыщенного водяного пара в описанном выше цикле Ренкина, как правило, на практике не применяется по той причине, что в этом случае пар в процессе расширения в турбине становится влажным, а это приводит к эрозии проточной части и снижению ее внутреннего относительного КПД, под которым понимается отношение реального перепада энтальпий в турбине к перепаду в обратимом адиабатном процессе расширения в ней. Во избежание

этого в современных паросиловых установках для повышения средней температуры подвода теплоты, а значит, и термического КПД цикла производят перегрев сухого насыщенного пара, полученного в паровом котле, перед его расширением в турбине. С этой целью перед входом пара в турбину в котле устанавливается пароперегреватель (рис. 12.10).

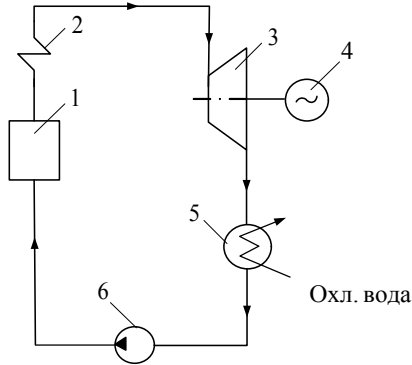


Рис. 12.10. Принципиальная схема паросиловой установки с перегревом пара:

- 1 – паровой котел; 2 – пароперегреватель; 3 – паровая турбина;
4 – генератор электрического тока; 5 – конденсатор; 6 – насос.

Естественно, что в этом случае за процессом изобарно-изотермического подвода теплоты в котле следует изобарный процесс подвода теплоты в пароперегревателе 2, так что цикл действующих паросиловых установок 1–2–3–4–5–6–1 состоит из следующих термодинамических процессов: 1–2 – изобарно-изотермический подвод теплоты к кипящей воде в котле; 2–3 – изобарный процесс подвода теплоты в пароперегревателе; 3–4 – обратимое адиабатное расширение перегретого пара в турбине; 4–5 – изобарно-изотермический отвод теплоты в конденсаторе до полной конденсации пара; 5–6 – обратимое адиабатное повышение давления воды в насосе до давления в котле; 6–1 – изобарный подвод теплоты в котле для нагревания воды до кипения (рис. 12.11).

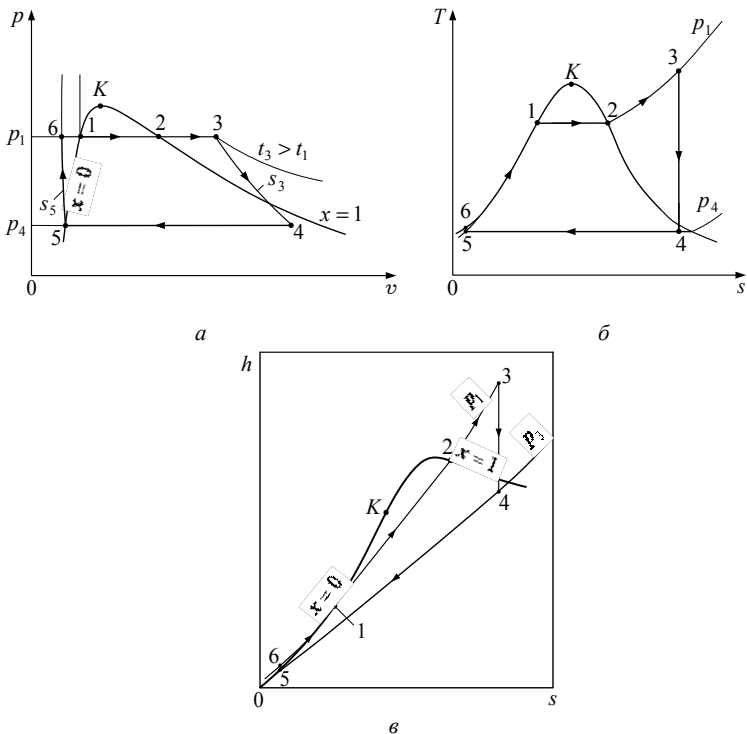


Рис. 12.11. Цикл паросиловой установки с перегревом пара
 в $p-v$ -диаграмме (а), в $T-s$ -диаграмме (б) и в $h-s$ -диаграмме (в)

С учетом того, что процесс 2–3 является изобарным, для цикла в области перегретого пара имеем следующие количества теплоты, работы и значение термического КПД:

$$q'_T = h_3 - h_6; \quad |q''_T| = h_4 - h_5, \quad l_{ц} = q'_T - |q''_T| = (h_3 - h_6) - (h_4 - h_5) = l_T + l_H,$$

$$l_T = h_2 - h_3, \quad l_H = h_5 - h_6, \quad \eta_t = 1 - (h_4 - h_5)/(h_3 - h_6). \quad (12.15)$$

В целом ряде паротурбинных установок для повышения термического КПД цикла перегретый пар после его расширения в части высокого давления (ЧВД) турбины до промежуточного давления

$p_{\text{пром}}$ направляют в так называемый промежуточный пароперегреватель. На рис. 12.12 изображена принципиальная тепловая схема паротурбинной установки с промежуточным перегревом пара.

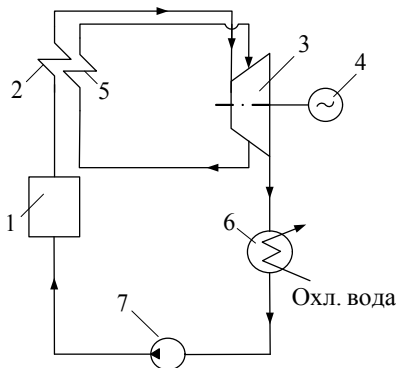


Рис. 12.12. Принципиальная схема паросиловой установки с промежуточным перегревом пара: 1 – паровой котел; 2 – пароперегреватель; 3 – паровая турбина; 4 – генератор электрического тока; 5 – промежуточный пароперегреватель; 6 – конденсатор; 7 – питательный насос.

По сравнению с принципиальной схемой паросиловой установки, изображенной на рис. 12.12, в этом случае добавляется промежуточный пароперегреватель. Цикл действующей таким образом паросиловой установки изображен на рис. 12.13. Он состоит из следующих термодинамических процессов: 1 – 2 – изобарно-изотермический подвод теплоты к кипящей воде в котле; 2 – 3 – изобарный процесс подвода теплоты в пароперегревателе; 3 – 4 – обратимое адиабатное частичное расширение перегретого пара в турбине; 4 – 5 – изобарный процесс подвода теплоты в промежуточном пароперегревателе; 5 – 6 – обратимое адиабатное окончательное расширение перегретого пара в турбине; 6 – 7 – изобарно-изотермический отвод теплоты в конденсаторе до полной конденсации влажного пара; 7 – 8 – обратимое адиабатное повышение давления в питательном насосе до давления в котле; 8 – 1 – изобарный подвод теплоты в котле для нагревания конденсата до кипения.

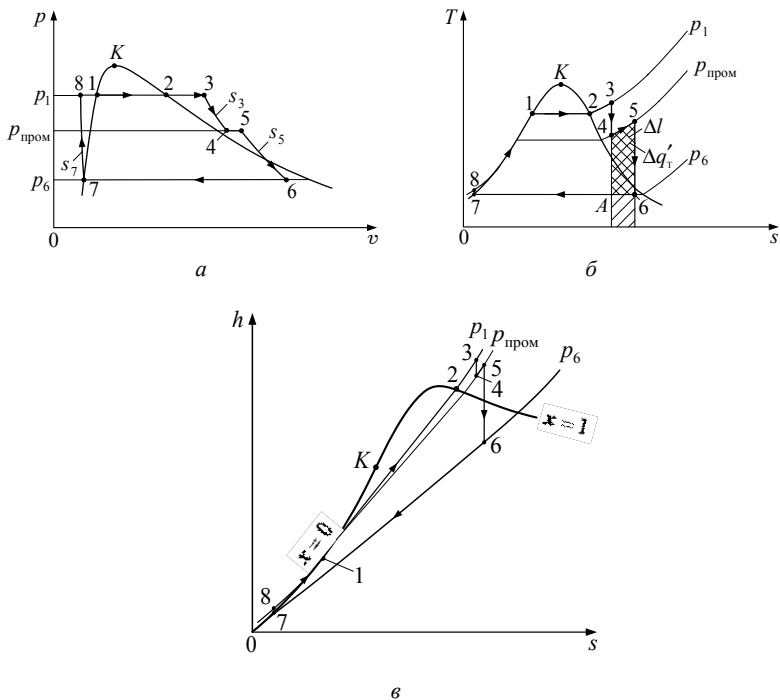


Рис. 12.13. Цикл паросиловой установки с промежуточным перегревом пара в $p-v$ -диаграмме (а) и в $T-s$ -диаграмме (б) и $h-s$ -диаграмме (в)

Рассмотрение $T-s$ -диаграммы свидетельствует о том, что в цикле 1-2-3-4-5-6-7-8-1 подводится дополнительное количество теплоты $\Delta q'_T$, определяемое как площадь криволинейной трапеции под линией 4-5, и производится дополнительная работа Δl , численно равная разности площади криволинейной трапеции под линией 4-5 и площади под линией 6-А.

Для цикла с промежуточным перегревом с учетом того, что процессы 3-4 и 5-6 протекают по обратимым адиабатам, а процесс 4-5 является изобарным, получаем величины теплоты, работы и термического КПД равными:

$$\begin{aligned}
q'_T &= (h_3 - h_8) + (h_5 - h_4); \quad |q''_T| = h_6 - h_7, \\
l_{ц} &= q'_T - |q''_T| + l_{н} = (h_3 - h_9) + (h_5 - h_4) - (h_6 - h_8) = l_T + l_{н}, \\
l_T &= (h_3 - h_4) + (h_5 - h_6), \\
l_{н} &= h_7 - h_8, \quad \eta_l = l_{ц} / q'_T.
\end{aligned}
\tag{12.16}$$

12.5. Регенеративный цикл паротурбинных установок

В современных паротурбинных установках с целью повышения термического КПД обязательно вводится регенерация теплоты. При этом часть пара, отработавшего в части высокого давления турбины (ЧВД), отбирается в подогреватели высокого давления для нагревания основного конденсата, направляемого в котел. Для этих же целей осуществляют отборы пара из части среднего давления (ЧСД) и части низкого давления (ЧНД) турбины в подогреватели низкого давления. Схематически такие отборы показаны на рис. 12.14, который заимствован из монографии Э. Шмидта [4] и несколько изменен нами.

Работает паротурбинная установка по регенеративному циклу следующим образом. В паровом котле 1 образуется сухой насыщенный пар, который поступает сначала в пароперегреватель 2, а затем в паровую турбину. В ней он расширяется последовательно в части высокого давления 3, затем в части среднего давления 4 и, наконец, в части низкого давления 5. Вал турбины приводит во вращение генератор электрического тока 6, а отработавший в турбине пар поступает в конденсатор 7, из которого конденсационным насосом 8 подается по трубопроводу последовательно через регенеративные подогреватели низкого давления (ПНД) 9, среднего давления (ПСД) 10 и высокого давления (ПВД) 11 в паровой котел 1. Подогреватели низкого, среднего и высокого давления называются регенеративными подогревателями, так как в ПНД, ПСД и ПВД питательная вода нагревается отборами пара из ЧНД, ЧСД и ЧВД соответственно, т. е. происходит теплообмен между расширяющимся паром и жидкостью внутри паротурбинной установки. На схеме показаны эти отборы пара и перепробы каскадными насосами образовавшегося из них конденсата из ПВД в паровое пространство ПСД. Суммарный конденсат из ПВД и ПСД поступает в ПНД и оттуда конденсат всех подогревателей через смеситель (на схеме не показан) соединяется с конденсатом из кон-

денсатора. Вся масса жидкости, направляемая в котел, называется питательной водой.

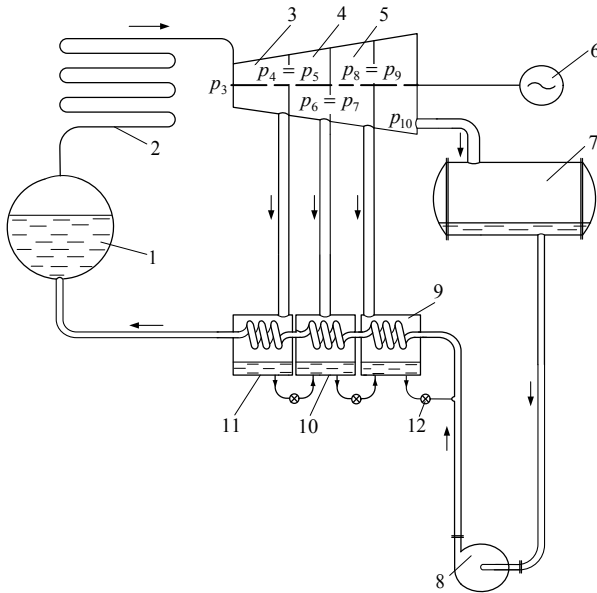


Рис. 12.14. Схема паротурбинной установки с регенерацией теплоты:
 1 – паровой котел; 2 – пароперегреватель; 3, 4 и 5 – части высокого, среднего и низкого давления паровой турбины; 6 – генератор электрического тока;
 7 – конденсатор; 8 – насос; 9–11 – регенеративные подогреватели воды; 12 – каскадный насос.

Термодинамические процессы в цикле 1–2–3–4–5–6–7–8–9–1 с регенерацией теплоты показаны на рис. 12.15: 1–2 – изобарно-изотермический процесс парообразования в котле; 2–3 – изобарный процесс подвода теплоты в пароперегревателе; 3–4 – обратимый адиабатный процесс расширения пара в турбине от давления $p_1 = p_3$ до давления p_4 отбора пара в ПВД; 4–5 – обратимый адиабатный процесс расширения пара в турбине от давления p_4 до давления p_5 отбора пара в ПСД; 5–6 – обратимый адиабатный процесс расширения пара в турбине в ЧНД от давления p_5 до давле-

ния p_6 отбора пара в ПНД; 6 – 7 – обратимый адиабатный процесс расширения пара в турбине в ЧНД до давления p_7 выхлопа в конденсатор; 7 – 8 – изобарно-изотермический процесс конденсации пара; 8 – 9 – обратимый адиабатный процесс повышения давления воды в насосе до давления в котле; 9 – 1 – подвод теплоты к конденсату до достижения температуры кипения в котле.

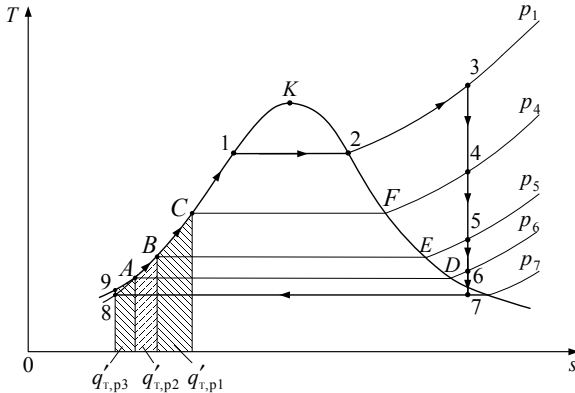


Рис. 12.15. Диаграмма $T-s$ рабочего процесса в паротурбинной установке с регенерацией теплоты

Регенеративный подвод теплоты к конденсату в процессах 9 – A , A – B , B – C происходит в регенеративных теплообменниках-подогревателях ПНД, ПСД и ПВД за счет отбора пара в состоянии 4, 5 и 6 соответственно. При этом отводится теплота перегрева отборного пара в процессах 6 – D , 5 – E , 4 – F и осуществляется его конденсация в процессах D – A , E – B и F – C .

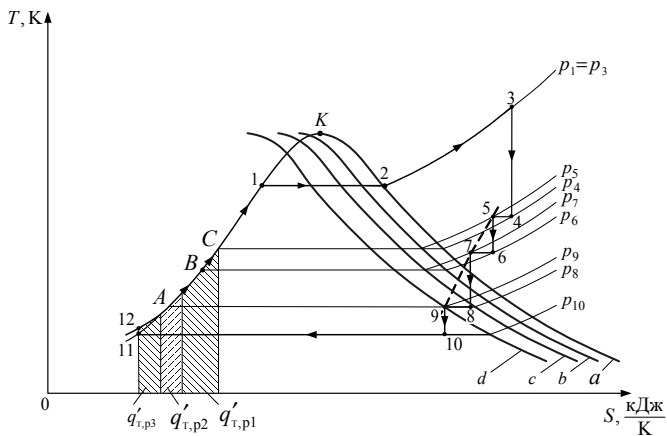
Следует отметить всю условность изображения регенеративных циклов паротурбинных установок в диаграммах состояния воды и водяного пара, так как они построены для массы, равной одному килограмму вещества. В этих циклах из-за отборов в регенеративные теплообменники-подогреватели количество рабочего тела (пара) оказывается различным по длине проточной части турбины. Если доля от-

бираемого пара в ЧВД составляет α_1 от одного килограмма на входе в турбину, то в ЧСД расширяется $(1 - \alpha_1)$ килограммов пара, а при доле отбора α_2 из ЧСД в ЧНД расширяется $(1 - \alpha_1 - \alpha_2)$ килограммов пара. Если из ЧНД отбирается доля α_3 , то в конденсатор поступает $(1 - \alpha_1 - \alpha_2 - \alpha_3)$ килограммов пара.

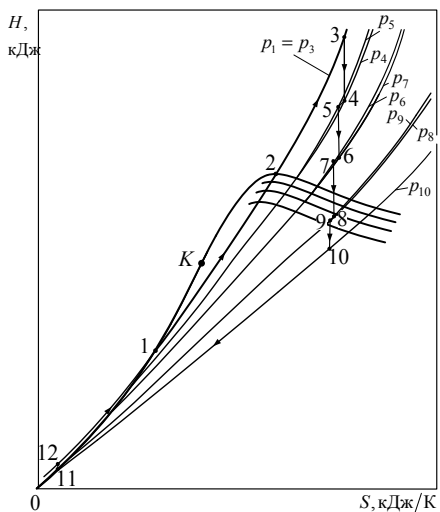
Тогда получается, что в $T-s$ -диаграмме площадь криволинейной трапеции под линией $9-A$, соответствующая количеству теплоты $Q'_{T,p3}$, переданной от пара к питательной воде в ПНД, численно равна площади под линией $6-D-A$, умноженной на величину α_3 . Площадь криволинейной трапеции под линией $A-B$, соответствующая количеству теплоты $Q'_{T,p2}$, переданной от пара к питательной воде в ПСД, численно равна площади под линией $5-E-B$, умноженной на величину α_2 . Площадь криволинейной трапеции под линией $B-C$, соответствующая количеству теплоты $Q'_{T,p1}$, переданной от пара к конденсату в ПВД, численно равна площади под линией $4-F-C$, умноженной на величину α_1 .

Возможно графическое изображение на плоскости цикла паротурбинной установки с регенерацией теплоты при переменной массе рабочего тела, если ввести в рассмотрение не только традиционную $T-s$ -диаграмму, построенную для одного килограмма вещества, но и серию совмещенных друг с другом $T-S$ -диаграмм для масс, соответствующих отборам пара. Для упрощения полагаем, что после отбора части пара из турбины его давление не изменяется. Тогда цикл паротурбинной установки с регенерацией теплоты имеет вид, приведенный на рис. 12.16.

Необходимо отметить, что диаграмма $T-S$ на рис. 12.16 дана для регенеративного подогрева одного килограмма питательной воды. При изменяющейся массе питательной воды в диаграмме $T-S$ должна быть изображена соответствующая им серия пограничных кривых.



a



б

Рис. 12.16. Регенеративный цикл паротурбинной установки в $T-S$ -диаграмме (*a*) и $H-S$ -диаграмме (*б*): *a, b, c* и *d* – правые пограничные кривые ($x=1$) для $m=1$ кг, $m_1 < 1$ кг, $m_2 < m_1$ и $m_3 < m_2$.

Термодинамические процессы в цикле с регенерацией теплоты в $T-S$ - и $H-S$ -диаграммах на рис. 12.16 таковы: 1–2 – изобарно-изотермический процесс парообразования в котле; 2–3 – изобарный процесс подвода теплоты в пароперегревателе; 3–4 – обратимый адиабатный процесс расширения пара в турбине от давления p_1 до давления p_4 отбора пара в ПВД; 4–5 – процесс, связанный с отбором пара в ПВД; 5–6 – обратимый адиабатный процесс расширения пара в турбине от давления $p_5 = p_4$ до давления p_6 отбора пара в ПСД; 6–7 – процесс, связанный с отбором пара в ПСД; 7–8 – обратимый адиабатный процесс расширения пара на турбине в ЧНД от давления $p_7 = p_6$ до давления p_8 отбора пара в ПНД; 8–9 – процесс, связанный с отбором пара в ПНД; 9–10 – обратимый адиабатный процесс расширения пара на турбине в ЧНД до давления p_{10} выхлопа в конденсатор; 10–11 – изобарно-изотермический процесс конденсации пара; 11–12 – обратимый адиабатный процесс повышения давления воды в насосе до давления в котле; 12–1 – подвод теплоты к конденсату до достижения температуры кипения в котле. Отметим, что в $T-S$ -диаграмме процессы 4–5, 6–7 и 8–9 показаны горизонтальными линиями, так как принимаем, что $T_4 = T_5$, $T_6 = T_7$ и $T_8 = T_9$, а в $H-S$ -диаграмме эти процессы идут с убылью не только энтропии S , но и энтальпии H .

Обратим внимание на то, что равны попарно друг другу давления p_4 и p_5 , p_6 и p_7 , p_8 и p_9 .

Регенеративный подвод теплоты к питательной воде в процессах 12– A , A – B , B – C осуществляется в теплообменниках-подогревателях ПНД, ПСД и ПВД за счет отборов пара в состояниях 4, 6 и 8 соответственно. При этом снимается перегрев отборного пара в процессах 4–5, 6–7, 8–9. В $T-S$ -диаграмме попарно совпадают друг с другом площади криволинейных трапеций под линиями 4–5 и B – C , 6–7 и A – B , 8–9 и 12– A .

Рассмотрение диаграммы $T-S$ на рис. 12.16 свидетельствует о том, что в цикле с регенерацией теплоты становятся почти конгруэнтными линия 12– A – B – C и показанная пунктиром линия 5–7–9, так что имеет место карнотизация цикла. Количество регенеративных отборов может быть равно шести и семи и это приводит к еще большим значениям термического КПД.

Для цикла паротурбинной установки с регенерацией теплоты имеем следующие зависимости для расчета подведенной и отведенной теплоты, работы турбины, насоса и цикла, а также термического КПД:

$$\begin{aligned}
 q'_T &= (h_3 - h_1) + (h_1 - h_C); \quad |q''_T| = h_{10} - h_{11}, \\
 l_{\text{ц}} &= q'_T - |q''_T| + l_{\text{н}} = (h_3 - h_1) + (h_1 - h_C) - (h_{10} - h_{11}) = l_T + l_{\text{н}}, \\
 l_T &= (h_3 - h_4) + (1 - \alpha_1)(h_5 - h_6) + (1 - \alpha_1 - \alpha_2)(h_7 - h_8) + \\
 &\quad + (1 - \alpha_1 - \alpha_2 - \alpha_3)(h_9 - h_{10}), \\
 l_{\text{н}} &= h_{11} - h_{12}, \quad \eta_t = l_{\text{ц}} / q'_T.
 \end{aligned} \tag{12.17}$$

Необходимо обратить внимание на то, что техническую работу насоса $l_{\text{н}}$ рассчитывают и в соответствии с формулой (11.6):

$$l_{\text{н}} = -v\Delta p,$$

где v и Δp – удельный объем воды и повышение давления.

12.6. Бинарный цикл паросиловой установки

В п. 12.5 было показано, что регенерация теплоты приводит к карнотизации цикла паросиловой установки, так как при этом увеличивается ее термический КПД. Следует обратить внимание на то, что при этом конфигурация цикла в $T-S$ -координатах (см. рис. 12.16, *а*) приближается к конфигурации цикла Стирлинга (см. рис. 8.15, *б*), имеющего тот же термический КПД, что и цикл Карно в заданном диапазоне изменения температуры нагревателя и холодильника.

К сближению конфигураций цикла паросиловой установки и цикла Карно можно было бы прийти и без регенерации теплоты. Это представляется возможным для цикла Ренкина при уменьшении температуры подвода теплоты.

На рис. 12.17 в $t-s$ -координатах показаны циклы Ренкина $1_1-2_1-3_1-4-5-1_1$ (цикл № 1) и $1_2-2_2-3_2-4-5-1_2$ (цикл № 2). Они построены при выборе одинаковым типичного давления в конденсаторе паротурбинной установки $p_4 = 0,04$ бар, которому соответствует температура насыщения $t''_4 = 28,98^\circ\text{C}$. Параметры сухого насыщенного пара на входе в турбину принимались различными: для цикла № 1 $p_{1_1} = 40$ бар и $t''_{1_1} = 250,33^\circ\text{C}$ и для цикла № 2 $p_{1_2} = 120$ бар и $t''_{1_2} = 324,63^\circ\text{C}$. Проведенные нами расчеты этих циклов с использо-

ванием данных приложения 1 (табл. П. 1.10–П. 1.12) приводят к выводу о том, что повышение давления p_1 (и соответственно температуры насыщения t_1'') не дает существенного роста термического КПД: для сравниваемых циклов они оказались равными $\eta_{t, №1} = 0,359$ и $\eta_{t, №2} = 0,406$. При этом несомненно, что техническая реализация цикла № 2 усложняет паротурбинную установку. Причиной такого соотношения между значениями $\eta_{t, №1}$ и $\eta_{t, №2}$ в рассмотренном нами примере является то, что при превышении роста среднеинтегральной температуры нагреваемой воды до температуры кипения воды в цикле № 2 по сравнению с циклом № 1 теплота фазового перехода в последнем значительно превышает теплоту фазового перехода в цикле № 2: $r_{№1} = 1713$ кДж/кг и $r_{№2} = 1193,5$ кДж/кг. Это обусловлено термодинамическими свойствами воды и водяного пара: с ростом давления насыщения существенно уменьшается теплота фазового перехода.

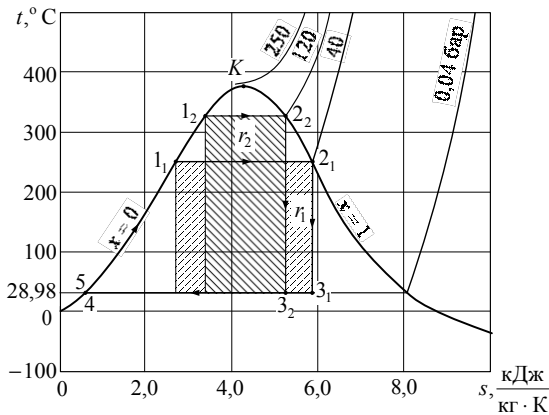


Рис. 12.17. Цикл Ренкина для давления сухого насыщенного пара $p = 40$ бар и $p = 120$ бар в $t-s$ -координатах для воды и водяного пара

Тогда естественным образом возникает идея повысить термодинамическую эффективность производства работы при невысоких давлениях сухого насыщенного водяного пара перед турбиной.

При этом снижение термического КПД цикла Ренкина и уменьшение мощности паротурбинной установки можно компенсировать в так называемом бинарном цикле. Для его осуществления над паротурбинной установкой (назовем *нижним* реализуемый в ней цикл) делается надстройка в виде паротурбинной установки с другим рабочим телом (назовем *верхним* реализуемый в ней цикл). В энергетической надстройке термодинамические параметры пара рабочего тела перед ее турбиной должны быть высокими, что приводило бы к большим значениям термического КПД реализуемого в ней цикла и, кроме того, теплота фазового перехода паров рабочего тела в верхнем цикле и их масса должны быть достаточными для производства водяного пара в нижнем цикле. Для повышения термического КПД бинарного цикла необходимо также, чтобы в верхнем цикле теплота нагревания жидкости была пренебрежимо мала по сравнению с теплотой парообразования. Это возможно для таких рабочих веществ, у которых в $T-s$ -координатах левая и правая пограничные кривые идут практически вертикально. Рабочее тело с такими свойствами нашлось – им оказалась ртуть.

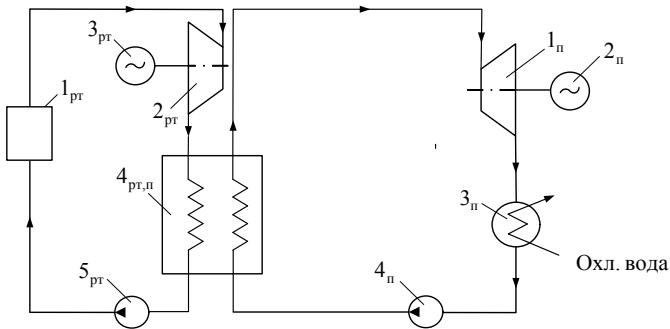


Рис. 12.18. Схема паросиловой установки, работающей по бинарному циклу

На рис. 12.18 приведена схема паросиловой установки, работающей по бинарному циклу, на которой показаны паровый котел 1_{рт}; паровая турбина 2_{рт}; генератор электрического тока 3_{рт}; испаритель-конденсатор 4_{рт,п}; насос 5_{рт} для цикла с ртутью в качестве рабочего тела и паровая турбина 1_п; генератор электрического тока 2_п; кон-

денсатор $3_{\text{п}}$; насос $4_{\text{п}}$ и испаритель-конденсатор $4_{\text{рт,п}}$ для пароводяного цикла.

Работает установка по бинарному циклу таким образом, что отработавшие в турбине $2_{\text{рт}}$ пары ртути поступают в испаритель-конденсатор $4_{\text{рт,п}}$, в котором они конденсируются, а из воды получается сухой насыщенный водяной пар. Его перегрев осуществляется в пароперегревателе, расположенном в экономайзерной части топки ртутного котла $1_{\text{рт}}$, уходящими топочными газами (на рис. 12.18 не показано). Отработавшие в паровой турбине $1_{\text{п}}$ водяные пары конденсируются в конденсаторе $3_{\text{п}}$ и после повышения давления в водяном насосе $4_{\text{п}}$ направляются в испаритель-конденсатор $4_{\text{рт,п}}$.

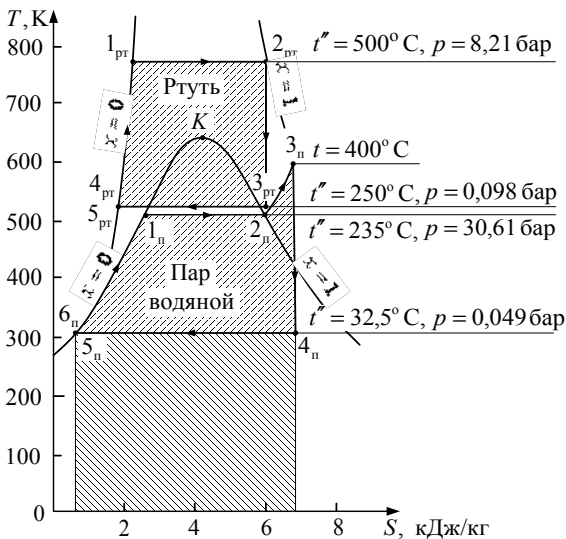


Рис. 12.19. Диаграмма $T-S$ процессов ртутно-водяной бинарной установки

На рис. 12.19 изображены верхний цикл $1_{\text{рт}}-2_{\text{рт}}-3_{\text{рт}}-4_{\text{рт}}-5_{\text{рт}}-1_{\text{рт}}$, состоящий из следующих термодинамических процессов с ртутью в качестве рабочего тела: $1_{\text{рт}}-2_{\text{рт}}$ – изобарно-

изотермический процесс подвода теплоты в котле; $2_{\text{рт}} - 3_{\text{рт}}$ – обратимый адиабатный процесс расширения в турбине; $3_{\text{рт}} - 4_{\text{рт}}$ – изобарно-изотермический процесс конденсации с отводом теплоты в испарителе-конденсаторе; $4_{\text{рт}} - 5_{\text{рт}}$ – повышение давления в ртутном насосе; $5_{\text{рт}} - 1_{\text{рт}}$ – подвод теплоты к ртути в котле до начала кипения.

Нижний цикл $1_{\text{н}} - 2_{\text{н}} - 3_{\text{н}} - 4_{\text{н}} - 5_{\text{н}} - 6_{\text{н}} - 1_{\text{н}}$ состоит из следующих термодинамических процессов с водой и водяным паром в качестве рабочего тела: $1_{\text{н}} - 2_{\text{н}}$ – изобарно-изотермический процесс подвода теплоты в испарителе-конденсаторе; $2_{\text{н}} - 3_{\text{н}}$ – изобарный перегрев пара вне испарителя-конденсатора; $3_{\text{н}} - 4_{\text{н}}$ – обратимый адиабатный процесс расширения в турбине; $4_{\text{н}} - 5_{\text{н}}$ – изобарно-изотермический процесс отвода теплоты в конденсаторе; $5_{\text{н}} - 6_{\text{н}}$ – повышение давления воды; $6_{\text{н}} - 1_{\text{н}}$ – подвод теплоты к воде в испарителе-конденсаторе до начала кипения.

Если котел выдает сухой насыщенный ртутный пар при температуре $t_{\text{рт}}'' = 500^\circ\text{C}$, то его давление равно $p_{1_{\text{рт}}} = 8,21$ бар. В турбине пар может «срабатываться», например, до температуры $t_{2_{\text{рт}}}'' = 250^\circ\text{C}$, которой соответствует давление насыщения $p_{3_{\text{рт}}} = 0,0981$ бар. Расчеты показывают, что теплоту фазового перехода в ртутном конденсаторе при столь высокой температуре, можно использовать для парообразования воды при давлении порядка $p_1 = 30,61$ бар, чему соответствует температура насыщения $t_1'' = 235^\circ\text{C}$, так что конденсатор в ртутном цикле можно использовать и как испаритель в водяном цикле.

Для указанных термодинамических параметров приведенная на рис. 12.19 диаграмма $T - S$ бинарного ртутно-водяного цикла построена для 1 кг воды и 9,37 кг ртути. Именно таким получается соотношение между массами обоих рабочих тел, чтобы теплоты фазового перехода при конденсации ртути было достаточно для нагревания воды и ее превращения в сухой насыщенный пар при температуре на $10\text{--}15^\circ\text{C}$ меньшей, чем температура конденсирующихся паров ртути. При этом в верхнем и нижнем цикле в работу превращается соответственно 0,274 и 0,294 введенной теплоты, а 0,432 от ее количества отводится в окружающую среду в испарителе-конденсаторе от

расширившихся в турбине паров воды. В итоге получаем термический КПД бинарного цикла, вычисляемый как

$$\eta_{t,\text{бин}} = (m_{\text{рт}} l_{\text{ц,рт}} + l_{\text{ц,п}}) / (m_{\text{рт}} q'_{\text{т,рт}}),$$

где $l_{\text{ц,рт}}$ и $q'_{\text{т,рт}}$, $l_{\text{ц,п}}$ и $m_{\text{рт}}$ – работа и подведенная теплота в верхнем цикле, работа нижнего цикла и расход ртути на 1 кг воды.

В нашем примере он оказался равным $\eta_{t,\text{бин}} = 0,568$, что значительно превышает термический КПД пароводяного цикла.

12.7. Парогазовые циклы

Описанный в п. 12.6 бинарный цикл не нашел широкого применения в теплоэнергетике из-за трудностей технического характера при использовании в качестве рабочего вещества в верхнем цикле ртути, крайне опасной для эксплуатирующего персонала и окружающей среды. Всего в 1920–1930-х гг. было сооружено несколько энергоблоков мощностью от 1,8 до 20 МВт.

В настоящее время высокий термический КПД достигается в так называемых комбинированных парогазовых установках (ПГУ), в которых совмещены возможности паротурбинных (ПТУ) и газотурбинных установок (ГТУ). При этом в терминах п. 12.7 цикл ГТУ является верхним, в нем теплота подводится в камере сгорания при постоянном давлении, что соответствует циклу Брайтона. В цикле ПТУ (назовем его нижним), являющимся циклом Ренкина с перегревом водяного пара, теплота подводится в паровом котле при средних температурах до 565°C. Максимальные температуры рабочего тела-газа в современных ГТУ высоки (до 1350–1500°C) относительно его температуры в паротурбинных установках (до 550–600°C). Поэтому создается возможность использовать теплоту уходящих продуктов сгорания (газов) ГТУ, имеющих температуру $\approx 400\text{--}600^\circ\text{C}$, в паротурбинном цикле вместо их выброса в атмосферу. Отметим также, что при этом в цикле паротурбинной установки осуществляется энергетически выгодный изобарно-изотермический отвод теплоты от конденсирующихся паров при температуре, близкой к температуре окружающей среды.

Возможны различные комбинации верхнего и нижнего циклов при сохранении приведенного выше качественного обоснования эффективности ПГУ.

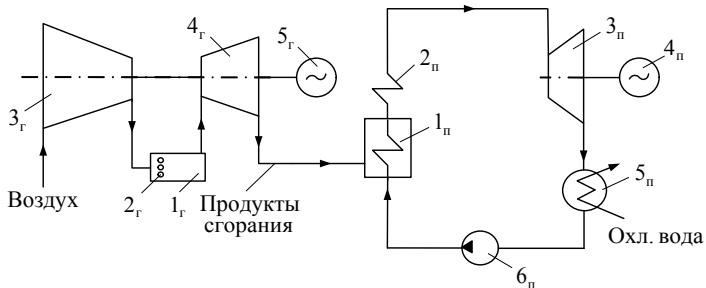


Рис. 12.20. Принципиальная схема парогазовой установки

Наиболее эффективной оказалась парогазовая установка с котлом-утилизатором, принципиальная схема которой приведена на рис. 12.20. На рисунке в газовой части показаны: $1_{г}$ – камера сгорания (КС); $2_{г}$ – топливные форсунки; $3_{г}$ – компрессор для сжатия воздуха; $4_{г}$ – газовая турбина; $5_{г}$ – генератор электрического тока, а в паровой части – $1_{п}$ – паровой котел; $2_{п}$ – пароперегреватель; $3_{п}$ – паровая турбина; $4_{п}$ – генератор электрического тока; $5_{п}$ – конденсатор; $6_{п}$ – насос.

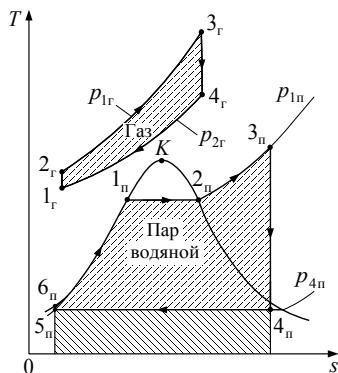


Рис. 12.21. Термодинамические процессы парогазовой установки в $T-s$ -диаграмме

Работает парогазовая установка таким образом, что после расширения в турбине $4_{г}$ продукты сгорания из газотурбинной установки поступают в топку паротурбинной установки, в котле которой $1_{п}$ по-

лучается сухой насыщенный водяной пар. Его перегрев осуществляется в пароперегревателе $1_{\text{п}}$, расположенном в экономайзерной части топки. Отработанные в паровой турбине $3_{\text{п}}$ водяные пары конденсируются в конденсаторе $5_{\text{п}}$ и после повышения давления в водяном насосе $6_{\text{п}}$ направляются в котел $1_{\text{п}}$.

На рис. 12.21 в $T-s$ -диаграмме изображен цикл Брайтона $1_{\text{г}}-2_{\text{г}}-3_{\text{г}}-4_{\text{г}}-1_{\text{г}}$ для газотурбинной установки, состоящий из следующих термодинамических процессов для воздуха и продуктов сгорания в нем топлива в качестве рабочего тела: $1_{\text{г}}-2_{\text{г}}$ – сжатие воздуха в компрессоре по обратимой адиабате; $2_{\text{г}}-3_{\text{г}}$ – изобарный процесс подвода теплоты в камере сгорания; $3_{\text{г}}-4_{\text{г}}$ – расширение продуктов сгорания в газовой турбине до атмосферного давления (до давления в топке парового котла); $4_{\text{г}}-1_{\text{г}}$ – отвод теплоты от продуктов сгорания к воде в топке парового котла.

На этом же рисунке в $T-s$ -диаграмме изображен цикл $1_{\text{п}}-2_{\text{п}}-3_{\text{п}}-4_{\text{п}}-5_{\text{п}}-6_{\text{п}}-1_{\text{п}}$ паротурбинной установки, состоящий из следующих термодинамических процессов для воды и водяного пара в качестве рабочего тела: $1_{\text{п}}-2_{\text{п}}$ – изобарно-изотермический подвод теплоты в паровом котле; $2_{\text{п}}-3_{\text{п}}$ – изобарный процесс подвода теплоты в пароперегревателе; $3_{\text{п}}-4_{\text{п}}$ – изэнтропическое расширение пара в паровой турбине до давления в конденсаторе; $4_{\text{п}}-5_{\text{п}}$ – изобарно-изотермический отвод теплоты в конденсаторе; $5_{\text{п}}-6_{\text{п}}$ – изэнтропическое повышение давления в водяном насосе; $6_{\text{п}}-1_{\text{п}}$ – изобарный подвод теплоты к воде в паровом котле до температуры ее кипения.

Мощность рассмотренной комбинированной паротурбинной установки складывается из мощности ее газотурбинной и паротурбинной частей.

В итоге получаем термический КПД парогазового цикла равным

$$\eta_{\text{т,ПГУ}} = (m_{\text{г}} l_{\text{ц,ГТУ}} + l_{\text{ц,ПТУ}}) / (m_{\text{г}} q'_{\text{т,ГТУ}}),$$

где $l_{\text{ц,ГТУ}}$ и $q'_{\text{т,ГТУ}}$, $l_{\text{ц,ПТУ}}$ и $m_{\text{г}}$ – работа цикла ГТУ и подведенная в нем теплота, работа цикла ПТУ и расход продуктов сгорания ГТУ на 1 кг воды в ПТУ.

Расчеты показывают, что значения $\eta_{\text{т,ПГУ}}$ принадлежат диапазону $\eta_{\text{т,ПГУ}} \in (0,50 \dots 0,56)$, что существенно больше термического КПД пароводяного цикла: как правило, для сравнительно низких температур работы ПТУ имеем $\eta_{\text{т,ПТУ}} \leq 0,30$.

13. ОБРАТНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ЦИКЛЫ

Работа авиационной и ракетно-космической техники связана с использованием водорода, кислорода и азота соответственно в качестве горючего, окислителя и для наддува содержащих их баков для ЖРД с малой тягой, смеси гелия с кислородом для систем жизнеобеспечения с поддержанием в них теплового режима с помощью охлаждающих установок и др.

Производственным (искусственным) холодом называется теплота, отбираемая у тел, находящихся при низкой температуре T_x , и отдаваемая окружающей среде с температурой T_0 большей, чем T_x : $T_0 > T_x$. Перевод теплоты с низкого на более высокий температурный уровень в соответствии со вторым законом термодинамики возможен лишь при наличии компенсационного эффекта: при заимствовании из окружающей среды работы в газовых и парокompрессионных холодильных машинах или теплоты в абсорбционных холодильных машинах. В этом и состоит основное отличие работы холодильных машин от тепловых двигателей, с помощью которых работа производится. Именно по этому признаку разделяют циклы холодильных машин и тепловых двигателей на обратные и прямые соответственно.

13.1. Рабочие вещества холодильных машин (хладагенты)

Холодильными агентами (хладагентами) являются рабочие вещества холодильных машин, которые в процессе расширения газа в изобарном процессе или при кипении жидкости отнимают теплоту от охлаждаемого объекта (производят холод) в количестве q_x и затем после сжатия передают ее в сумме с количеством теплоты, эквивалентной затраченной работе в цикле $|l_{ц}|$, т. е. в количестве $q_x + |l_{ц}|$, окружающей среде.

Холодильные агенты должны иметь низкую температуру кипения при давлениях выше атмосферного во избежание подсосывания воздуха, иметь умеренные давление и температуру конденсации, низкую температуру затвердевания и высокую критическую температуру, большую теплоту парообразования при малых удельных объемах паров. Хладагенты должны быть взрывобезопасными, нетоксичными, негорючими, хорошо совместимыми с конструкцион-

ными материалами, со смазкой и т. д. Они не должны наносить вред окружающей среде и, в частности, не разрушать озоновый слой атмосферы Земли.

В газовых холодильных машинах в основном используются воздух, азот, водород и гелий.

В парокомпрессионных холодильных машинах в зависимости от температуры кипения t'' при атмосферном давлении используются высокотемпературные ($t'' \geq -10^\circ\text{C}$), умеренные ($t'' \in -150^\circ\text{C}; -10^\circ\text{C}$) и низкотемпературные ($t'' < -150^\circ\text{C}$) хладагенты.

К высокотемпературным хладагентам относится прежде всего вода, применяемая главным образом в установках кондиционирования воздуха, где обычно $t'' > 0^\circ\text{C}$.

К группе умеренных хладагентов относятся аммиак, многие фреоны (хладоны) и некоторые углеводороды. Широкое распространение в качестве хладагента нашел аммиак. Однако он токсичен, взрывоопасен, разрушительно действует на медь и ее сплавы и др.

Хладоны были синтезированы в 1930-х гг. в США и представляют собой, чаще всего, химические соединения фтора с хлором и другими веществами. Из семейства фреонового ряда наиболее широко используются умеренные хладоны фреон-12, фреон-22, фреон-134а: в большинстве случаев они безвредны для человека и негорючи. Однако на основании некоторых исследований полагают, что фреоны разрушают озоновый слой атмосферы Земли и их производство должно быть прекращено.

К низкотемпературным хладагентам относятся фреон-13, этан, пропан, этилен, воздух, азот, водород, гелий и др.

Согласно международному стандарту, вода, аммиак, фреон-12, фреон-22 и фреон-13 условно обозначаются как R 718, R 717, R 12, R 22 и R 13 соответственно (символ R от латинского слова «*refrigeratorius*» – охлаждающий).

В табл. П. 1.16 прил. 1 приведены основные свойства некоторых рабочих тел (рабочих веществ), а в прил. 2 (рис. П. 2.1–П. 2.7) и прил. 3 (рис. П. 3.1–П. 3.6) даны диаграммы $t-s$ и $h-s$ для хладагентов, наиболее часто используемых в производстве умеренного и глубокого холода.

13.2. Цикл Карно для холодильных машин

На рис. 13.1, *a* графически изображен обратный цикл Карно для идеального газа (линии 2 – 3, 4 – 1 и 1 – 2, 3 – 4 представляют собой равнобокие и неравнобокие гиперболы соответственно в диаграмме $p - v$) и для любого вещества в диаграмме $T - s$ на рис. 13.1, *б*.

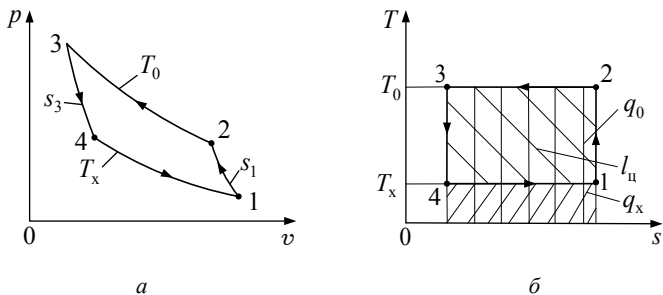


Рис. 13.1. Обратный цикл Карно в $p - v$ -диаграмме (*a*) и $T - s$ -диаграмме (*б*)

Этот цикл состоит из следующих процессов: 1 – 2 – обратимое адиабатное сжатие холодильного агента (хладагента) с повышением температуры от T_x до T_0 ; 2 – 3 – изотермический отвод количества теплоты q_0 в окружающую среду; 3 – 4 – обратимое адиабатное расширение хладагента от температуры окружающей среды T_0 до температуры холодильной камеры T_x ; 4 – 1 – изотермический подвод теплоты в количестве q_x к хладагенту от охлаждаемых тел. Из рассмотрения рис. 13.1 видно, что работа, затрачиваемая в обратном цикле Карно, равна

$$|l_{ц}| = |q_0| - q_x. \quad (13.1)$$

Полезным результатом действия холодильной машины является произведенный холод в количестве q_x , а в качестве затрат выступает работа цикла $l_{ц}$. Поэтому естественным образом появляется безразмерная характеристика эффективности обратного цикла в виде холодильного коэффициента ε :

$$\varepsilon = \frac{q_x}{|l_{ц}|} = \frac{q_x}{|q_0| - q_x} = \frac{1}{|q_0|/q_x - 1} \quad (13.2)$$

или

$$\varepsilon = \frac{T_x \Delta s_{1-4}}{T_0 |\Delta s_{3-2}| - T_x \Delta s_{1-4}} = \frac{T_x}{T_0 - T_x} = \frac{1}{T_0/T_x - 1}. \quad (13.2')$$

Из формул (13.2), (13.2') следует, что чем выше температура T_x при производстве умеренного холода, тем больше холодильный коэффициент цикла Карно. И наоборот, чем ниже температура T_x , что имеет место в области криогенных температур, тем меньше величина ε , т. е. больше работы надо затрачивать для производства глубокого холода.

13.3. Обратимый цикл газовой холодильной машины

На рис. 13.2 приведена схема поршневой газовой холодильной машины, которая работает следующим образом.

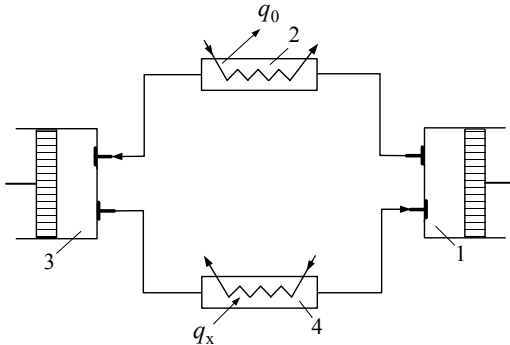


Рис. 13.2. Схема газовой холодильной установки:
1 – компрессор; 2 – охладитель сжатого газа; 3 – расширитель газа (детандер);
4 – холодильная камера.

Компрессор 1, затрачивая работу в количестве l_k , всасывает холодный газ из холодильной камеры 4, сжимает его и подает внутрь охладителя газа 2. Он представляет собой теплообменный аппарат, в котором окружающей среде, например сетевой воде, отдается теплота в количестве q_0 . Охлажденный газ расширяется в детандере 3, произ-

вода работу в количестве l_d , и при этом его температура снижается до температуры входа в холодильную камеру 4. В ней теплота в количестве q_x воспринимается газом от находящихся при низкой температуре тел. Затем газ возвращается на всасывание.

Нетрудно видеть, что в холодильной машине имеет место следующий энергетический баланс:

$$|l_{ц}| = |l_k| - l_d = |q_0| - q_x, \quad (13.3)$$

где затраченная работа $l_{ц}$ и отведенная теплота q_0 приведены взятыми по модулю.

На рис. 13.3 изображен обратимый цикл газовой холодильной машины.

В диаграммах $p-v$ и $T-s$ обозначены: 1–2 – обратимое адиабатное сжатие газа; 2–3 – изобарный отвод теплоты в окружающую среду; 3–4 – обратимое адиабатное расширение газа; 4–1 – изобарный подвод теплоты к газу (производство холода).

Процессы 2–3 и 4–1 в теплообменных аппаратах считаем близкими к изобарным, так как пренебрегаем потерей давления газа в них.

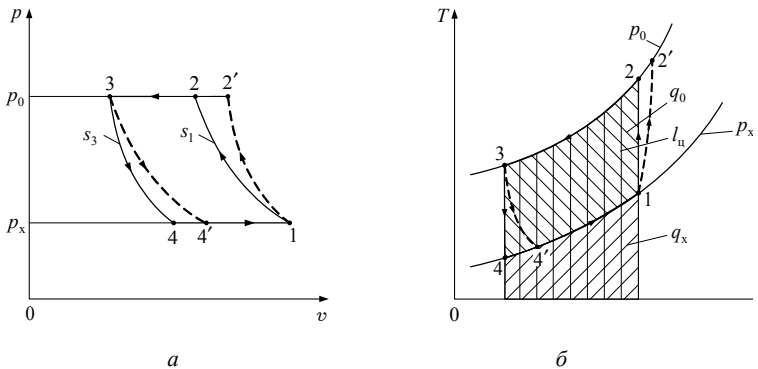


Рис. 13.3. Цикл газовой холодильной машины в $p-v$ -диаграмме (а) и в $T-s$ -диаграмме (б)

Рассчитаем холодильный коэффициент ϵ при использовании идеального газа в качестве рабочего вещества.

Количество отданной q_0 и воспринятой q_x теплоты при постоянной теплоемкости равно соответственно:

$$q_0 = c_p(T_3 - T_2), \quad (13.4)$$

$$q_x = c_p(T_1 - T_4) \quad (13.5)$$

и тогда искомый ε таков:

$$\varepsilon = \frac{q_x}{|l_{ц}|} = \frac{T_1 - T_4}{T_2 - T_3 - (T_1 - T_4)} = \frac{1}{\frac{T_2 - T_3}{T_1 - T_4} - 1} = \frac{1}{\frac{T_2}{T_1} \left(\frac{1 - T_3/T_2}{1 - T_4/T_1} \right) - 1}. \quad (13.6)$$

Здесь учтено, что в $T-s$ -диаграмме на изобарах $p_0 = p_2 = \text{const}$ и $p_x = p_1 = \text{const}$ выполняется равенство

$$\frac{T_3}{T_2} = \frac{T_4}{T_1}.$$

На линии обратимого адиабатного процесса 1–2 справедливо соотношение

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} = \pi^{\frac{k-1}{k}} \quad (13.7)$$

и вместо (13.6) с использованием понятия степени повышения давления $\pi = p_2/p_1$ имеем формулу

$$\varepsilon = \left(\pi^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right)^{-1}. \quad (13.8)$$

Реальное протекание обратного цикла газовой холодильной машины таково, что имеются большие необратимости в процессах сжатия и расширения. Вместо обратимого цикла 1–2–3–4–1 получаем цикл 1–2'–3–4'–1, холодильный коэффициент которого намного меньше теоретического значения. В самом деле, работа компрессора увеличивается ($|l_{к,1-2}| < |l_{к,1-2'}|$), работа детандера уменьшается ($l_{д,3-4} > l_{д,3-4'}$), а количество произведенного холода, которому в $T-s$ -диаграмме соответствуют площади под линиями 4–1 и 4'–1 в обратимом и реальном циклах соответственно, уменьшается.

Для улучшения показателей работы газовой холодильной машины целесообразно использовать регенерацию теплоты в цикле. При

этом следует, как и ранее, осуществлять сначала отвод теплоты от сжатого хладагента в окружающую среду, а затем завершить его в регенеративном теплообменнике, отдавая теплоту газу, уже воспринявшему теплоту от тел с низкой температурой при производстве холода.

Обратимый цикл газовой холодильной машины с полной регенерацией теплоты показан в $T-s$ -диаграмме на рис. 13.4.

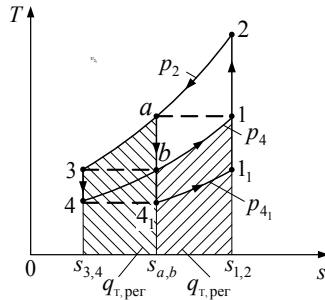


Рис. 13.4. Цикл газовой холодильной машины с регенерацией теплоты

В процессе $2-a$ теплота отводится в окружающую среду, а в процессе $a-3$ отвод теплоты завершается внутри цикла в регенеративном теплообменнике: в процессе $b-1$ часть теплоты в количестве $q_{T,per}$ передается газу, воспринявшему теплоту от тел с низкой температурой в процессе $4-b$.

Холодильный коэффициент регенеративного цикла равен

$$\varepsilon_p = \frac{q_{x,4-b}}{|q_{0,2-a}| - q_{x,4-b}}. \quad (13.9)$$

Основываясь на результатах п. 10.4.4, можно показать, что холодильный коэффициент ε одинаков в теоретическом цикле $1-2-3-4-1$ с полной регенерацией и в теоретическом цикле $1_1-2-a-4_1-1_1$ без регенерации теплоты. Однако последний цикл осуществляется с большей степенью повышения давления: $\pi_{1_1-2} > \pi_{1-2}$. Из-за этого при его реализации на практике велики потери работы вследствие необратимости. Меньшая степень повышения

давления в регенеративных циклах позволяет применять турбокомпрессоры и турбодетандеры, что обеспечивает большие расходы газа и, следовательно, большие холодопроизводительности.

13.4. Цикл парокомпрессионной холодильной машины

Основным недостатком при использовании газа в качестве хладагента является небольшая теплоемкость и, как следствие этого, низкая удельная холодопроизводительность. Поэтому в холодильной технике умеренных отрицательных температур (до -150°C) используются жидкости, способные кипеть при низких температурах и давлениях выше атмосферного. Большое значение теплоты фазового перехода обеспечивает высокую удельную холодопроизводительность, что при подводе и отводе теплоты в процессах кипения и конденсации приводит к компактным конструкциям компрессоров и теплообменных аппаратов.

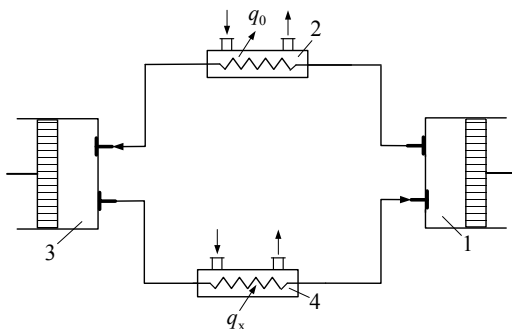


Рис. 13.5. Схема парокомпрессионной холодильной установки, работающей по циклу Карно:

1 – компрессор; 2 – конденсатор; 3 – расширитель газа (детандер); 4 – испаритель.

На рис. 13.5 приведена схема поршневой парокомпрессионной холодильной машины, которая работает следующим образом. Компрессор 1 всасывает пары хладагента из испарителя 4, сжимает его и, затрачивая работу в количестве l_k , подает внутрь конденсатора 2, который представляет собой теплообменный аппарат, в котором окружающей среде, например сетевой воде, отдается теплота в количестве q_0 . Полученная жидкость расширяется и становится влажным паром в

детандере 3, производя работу в количестве l_d . При этом его температура снижается до температуры входа в испаритель 4. Он представляет собой теплообменный аппарат, в котором теплота в количестве q_x воспринимается кипящим хладагентом от тел, находящихся при низкой температуре в холодильной камере. Образовавшиеся пары хладагента снова поступают на всасывание компрессора 1.

Рассмотрим в $T-s$ -диаграмме цикл Карно для парокомпрессионной холодильной машины (рис. 13.6).

Он составлен из следующих термодинамических процессов: 1–2 – обратимое адиабатное сжатие влажного пара от давления кипения p_x до давления конденсации p_0 ; 2–3 – изобарно-изотермическая конденсация сухого насыщенного пара; 3–4 – обратимое адиабатное расширение; 4–1 – изобарно-изотермическое кипение жидкости.

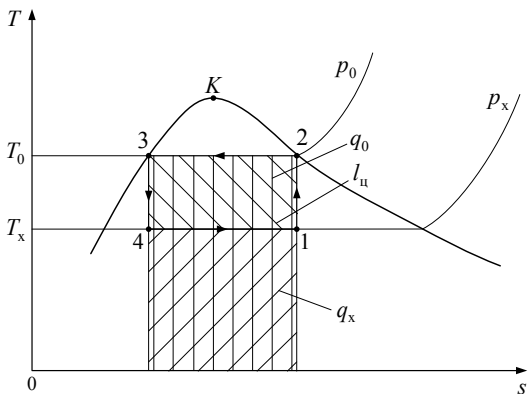


Рис. 13.6. Цикл Карно в $T-s$ -диаграмме для парокомпрессионной холодильной машины

Отметим, что обратимое адиабатное расширение 3–4 в поршневом детандере требует больших габаритов цилиндра, а при использовании турбодетандера возникает опасность истирания лопаток ступеней выпадающими каплями конденсата. Поэтому процесс обратимого адиабатного расширения 3–4 заменяется на предельно необра-

тимый процесс дросселирования $3-4_n$, так что имеем обратный цикл $1-2-3-4_n-1$, изображенный в $T-s$ -диаграмме на рис. 13.7.

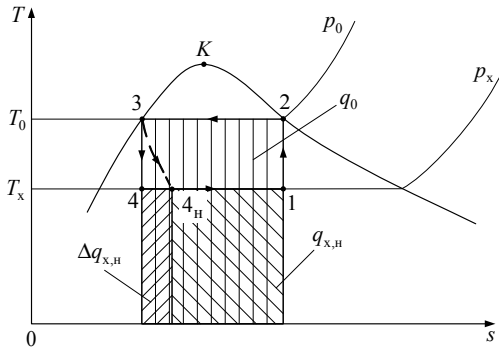


Рис. 13.7. Цикл парокompрессионной холодильной машины с дросселированием в $T-s$ -диаграмме

Из сравнения описанных циклов парокompрессионной холодильной машины видно, что замена обратимого процесса расширения $3-4$ на необратимый процесс дросселирования в регулирующем вентиле $3-4_n$ снижает эффективность получения холода: уменьшается количество произведенного холода на величину $\Delta q_{x,n}$ и из-за отсутствия детандера на величину l_d возрастает затраченная в цикле работа, рассчитываемая в этом случае как

$$|l_{ц,n}| = |l_k|. \quad (13.10)$$

В полностью обратимом цикле $1-2-3-4-1$ и в цикле $1-2-3-4_n-1$ с необратимым процессом $3-4_n$ соответственно имеем:

$$\varepsilon = \frac{q_x}{|l_{ц}|} = \frac{q_x}{|l_k| - l_d}, \quad (13.11)$$

$$\varepsilon_n = \frac{q_{x,n}}{|l_{ц,n}|} = \frac{q_x - \Delta q_{x,n}}{|l_k|}. \quad (13.12)$$

В формулах (13.10) – (13.12) обозначены: l_k и l_d – удельная работа компрессора и детандера; q_x и $q_{x,n}$, $\Delta q_{x,n}$ – удельная холодопро-

изводительность в обратимом цикле парокомпрессионной холодильной установки и ее значение в цикле с дросселированием жидкости, потери холодопроизводительности.

Из сравнения формул (13.11) и (13.12) следует

$$\varepsilon > \varepsilon_{\text{н}}.$$

На рис. 13.8 приведена схема современной парокомпрессионной холодильной машины с дросселированием жидкости, которая работает следующим образом. Компрессор 1 всасывает хладагент из испарителя (рефрижератора) 4, сжимает и подает его в конденсатор 2, в котором теплота в количестве q_0 отдается в окружающую среду.

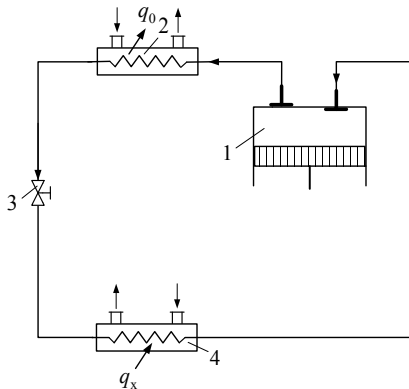


Рис. 13.8. Принципиальная схема парокомпрессионной холодильной машины с дросселированием:

1 – компрессор; 2 – конденсатор; 3 – дроссельный (регулирующий) вентиль; 4 – испаритель.

В общем случае в конденсаторе осуществляется снятие теплоты перегрева пара, его полная конденсация и переохлаждение жидкости. В дроссельном (регулирующем) вентиле давление хладагента падает от давления p_0 в конденсаторе до давления p_x в рефрижераторе, где жидкость кипит с производством холода, становясь сухим насыщенным, а затем и перегретым паром.

Обратимый цикл современной парокомпрессионной холодильной машины с дросселированием приведен в $p-v$ - и $T-s$ -диаграммах на рис. 13.9.

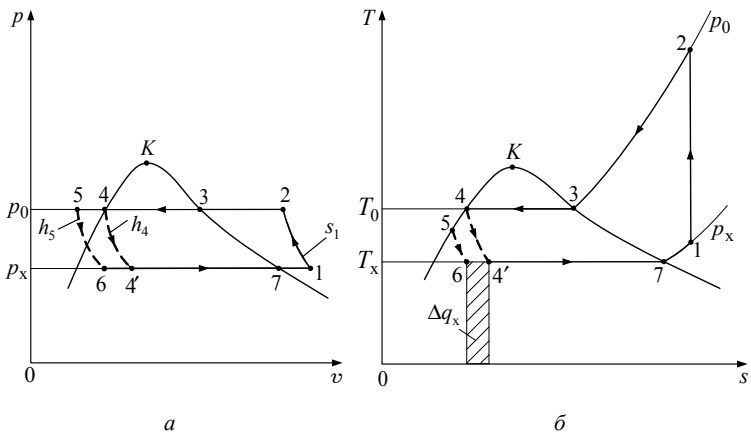


Рис. 13.9. Цикл парокомпрессионной холодильной установки с дросселированием переохлажденной жидкости в $p-v$ -диаграмме (а) и в $T-s$ -диаграмме (б)

Цикл 1–2–3–4–5–6–7–1 состоит из следующих процессов: 1–2 – обратимое адиабатное сжатие; 2–3 – изобарное охлаждение перегретого пара до состояния сухого насыщенного; 3–4 – конденсация; 4–5 – переохлаждение жидкости; 5–6 – дросселирование; 6–7 – кипение жидкости; 7–1 – перегрев пара.

Отметим, что переохлаждение жидкости приводит к росту холодопроизводительности на величину Δq_x по сравнению с циклом, в котором дросселируется жидкость, имеющая температуру конденсации.

Совершенствование циклов парокомпрессионных холодильных машин диктуется необходимостью повышения эффективности за счет уменьшения величины работы компрессора и т.д. К числу мероприятий, направленных на это, относятся уже рассмотренное переохлаждение жидкого хладагента, которое осуществляют не только в конденсаторах, но и в специальных теплообменниках с использованием регенеративных процессов внутри цикла; применение многоступенчатого сжатия с промежуточным охлаждением пара сетевой водой в теплообменниках между ступенями, эффективность которого показана в п. 11.2; применение промежуточного отбора пара, образующего-

ся в процессе каскадного дросселирования в промежуточные сосуды, с его последующим сжатием от давления отбора до конечного давления за соответствующей ступенью компрессора.

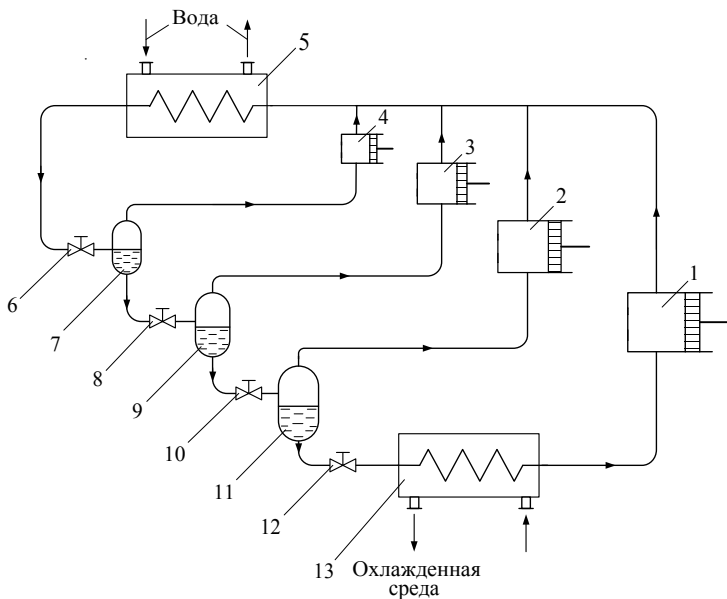


Рис. 13.10. Принципиальная схема холодильной установки с трехкратным дросселированием хладагента в промежуточные сосуды:

- 1–4 – компрессоры; 5 – конденсатор;
- 6, 8, 10, 12 – дроссельные (регулирующие) вентили;
- 7, 9, 11 – промежуточные сосуды; 13 – испаритель (рефрижератор).

На рис. 13.10 изображена схема холодильной установки с трехкратным дросселированием хладагента в промежуточные сосуды и отбором пара из них, которая работает следующим образом. Компрессор 1 сжимает пар из рефрижератора 13 и подает его в конденсатор 5. В него подается пар и из промежуточных сосудов 7, 9, 11 компрессорами 4, 3, 2. Образовавшийся конденсат дросселируется регулирующими вентилями 6, 8, 10, 12 соответственно в промежуточные сосуды 7, 9, 11 и рефрижератор 13.

Процессы сжатия и дросселирования протекают с переменной массой, и поэтому цикл, по которому работает установка, изображен на рис. 13.11 в $T-s$ -диаграмме условно. В ней показаны следующие процессы: $1-2, 1'-2', 1''-2'', 1'''-2'''$ – обратимые адиабатные процессы сжатия в компрессорах; $2-3, 2'-3, 2''-3, 2'''-3$ – изобарное снятие перегрева пара; $3-4$ – изобарно-изотермическая конденсация; $4-5', 6'-5'', 6''-5''', 6'''-5^{IV}$ – дросселирование в промежуточные сосуды и рефрижератор; $5^{IV}-1$ – изобарно-изотермическое испарение в рефрижераторе с производством холода.

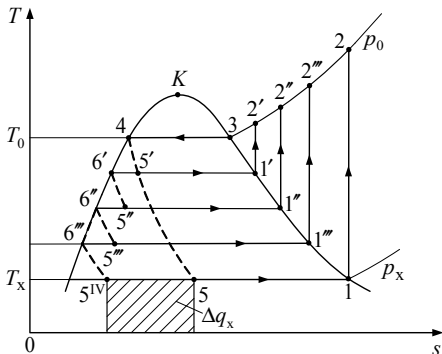


Рис. 13.11. Цикл холодильной установки с дросселированием в промежуточные сосуды и отбором пара из них в $T-s$ -диаграмме

Заштрихованная площадь под линией $5^{IV}-5$ графически соответствует увеличению удельной холодопроизводительности на величину Δq_x в цикле с дросселированием хладагента в промежуточные сосуды по сравнению с циклом $1-2-3-4-5-1$ без этого процесса.

В заключение отметим, что сжатие в компрессоре в обратимом цикле пароконденсационной холодильной машины происходит по обратимой адиабате, а процессы кипения, конденсации, снятия перегрева пара и переохлаждения жидкости протекают изобарно (напомним, что в двухфазной области они являются изобарно-изотермическими). Поэтому работа компрессора l_k , количество теплоты q_0 , отданной в окружающую среду, и количество произведенного холода q_x могут быть рассчитаны с использованием значений энтальпий конечного и

начального состояния хладагента в соответствующем процессе. Так, например, для цикла 1 – 2 – 3 – 4 – 5 – 6 – 7 – 1, изображенного на рис. 13.9, имеем:

1) техническая работа компрессора

$$l_{\text{к}} = h_1 - h_2;$$

2) теплота перегрева

$$q_{\text{перегр}} = h_3 - h_2;$$

3) теплота конденсации

$$q_{\text{конд}} = h_4 - h_3;$$

4) теплота переохлаждения жидкости

$$q_{\text{переохл}} = h_5 - h_4;$$

5) общее количество теплоты, отданной в окружающую среду,

$$q_0 = q_{\text{перегр}} + q_{\text{конд}} + q_{\text{переохл}} = h_5 - h_2;$$

6) количество холода, произведенного в процессе кипения хладагента,

$$q_{\text{х,1}} = h_7 - h_6;$$

7) количество холода, произведенного в процессе перегрева выкипевшего хладагента

$$q_{\text{х,2}} = h_1 - h_7;$$

8) общее количество произведенного холода

$$q_{\text{х}} = q_{\text{х,1}} + q_{\text{х,2}} = h_1 - h_6;$$

9) холодильный коэффициент

$$\varepsilon = \frac{q_{\text{х}}}{|l_{\text{ц}}|} = \frac{q_{\text{х}}}{|l_{\text{к}}|} = \frac{h_1 - h_6}{h_2 - h_1}.$$

13.5. Циклы тепловых насосов

К тепловым насосам относятся машины и установки, с помощью которых теплота переводится («перекачивается») с более низкого температурного уровня на более высокий уровень температуры. В отличие от холодильных машин, для них телом с низким температурным уровнем является окружающая среда: атмосферный воздух, вода

в реках, озерах, бассейнах, морях, океанах и др. Запасы энергии окружающей среды настолько велики, что использование даже ее малой части в форме теплоты, пригодной для систем отопления, горячего водоснабжения и других целей, могло бы привести к значительному сокращению расхода топлива.

На рис. 13.12 приведен цикл Карно для теплового насоса в диаграмме $T - s$.

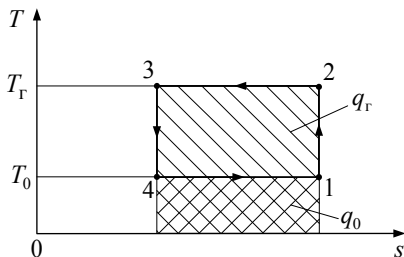


Рис. 13.12. Цикл Карно для теплового насоса в $T - s$ -диаграмме

Эффективность работы теплового насоса характеризуется коэффициентом трансформации теплоты

$$k_{\tau} = \frac{|q_{\Gamma}|}{|l_{\text{ц}}|} = \frac{|q_{\Gamma}|}{|q_{\Gamma}| - q_0} = \frac{T_{\Gamma}}{T_{\Gamma} - T_0}, \quad (13.13)$$

где q_{Γ} и q_0 – количество теплоты, отданной потребителю с температурой T_{Γ} , и количество теплоты, воспринятой от окружающей среды с температурой T_0 ; $l_{\text{ц}} = |q_{\Gamma}| - q_0$ – работа цикла.

На рис. 13.13 приведена схема теплового насоса, который работает следующим образом. В компрессоре 1 газ (рабочее вещество) сжимается и поступает в теплообменник-нагреватель 2 для воды, воздуха и т.п., используемых в системах отопления. Затем рабочее тело расширяется в детандере 3, производя полезную работу, отдаваемую на вал компрессора 1, и поступает в теплообменник 4 для отбора теплоты из окружающей среды.

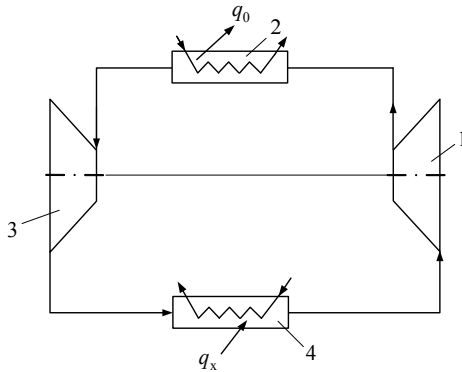


Рис. 13.13. Принципиальная схема теплового насоса:
 1 – компрессор; 2 – теплообменник-нагреватель; 3 – детандер;
 4 – теплообменник для отбора теплоты из окружающей среды.

Нетрудно видеть, что при обратимом протекании процессов сжатия и расширения, подвода и отвода теплоты количество отдаваемой потребителю теплоты равно сумме работы цикла $l_{ц}$ и количества теплоты q_0 , отнятой у окружающей среды.

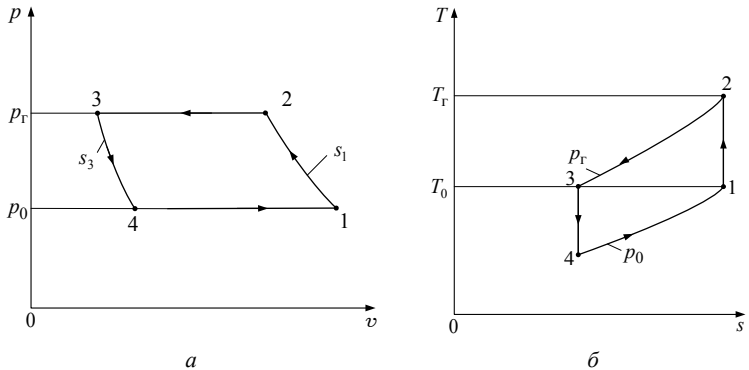


Рис. 13.14. Цикл теплового насоса в $p-v$ -диаграмме (а)
 и в $T-s$ -диаграмме (б)

На рис. 13.14 в диаграммах $p-v$ и $T-s$ приведен цикл работы теплового насоса, который состоит из следующих процессов: 1 – 2 – обратимое адиабатное сжатие; 2 – 3 – изобарный отвод теплоты потребителю; 3 – 4 – обратимое адиабатное расширение; 4 – 1 – изобарный подвод теплоты из окружающей среды.

Отметим, в качестве рабочего вещества в тепловом насосе могут выступать не только газы, но также жидкости и их пары. Так, например, в большей части выпускаемых бытовых тепловых насосов используется фреон-22 и др.

Иногда при работе холодильной машины теплота, отнимаемая в количестве q_x от тел с температурой T_x , более низкой, чем температура окружающей среды T_0 , может быть в количестве q_0 передана рабочему телу теплового насоса. В этом случае холодильная машина и тепловой насос работают по совмещенному циклу, который приведен в $T-s$ -диаграмме на рис. 13.15.

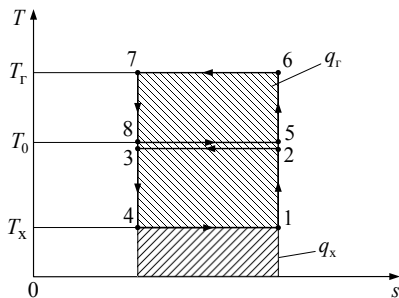


Рис. 13.15. Диаграмма $T-s$ цикла Карно для совмещенного термотрансформатора

На рис. 13.15 изображен цикл Карно для холодильной машины 1 – 2 – 3 – 4 – 1 и цикл Карно для теплового насоса 5 – 6 – 7 – 8 – 5. Точки 5 и 2, 8 и 3 при полной обратимости всех процессов совпадают друг с другом.

Совмещенный термотрансформатор вырабатывает холод в количестве q_x и теплоту в количестве q_g при затрате работы в обоих циклах.

13.6. Термодинамические основы производства глубокого холода

С помощью холодильных машин, принципиальные схемы и термодинамические циклы работы которых описаны в п. 13.3 и 13.4, можно понизить температуру тел до -150°C . Они называются машинами для производства умеренного холода.

Между тем для промышленных и научных целей необходимы температуры более низкие, чем -150°C . Такие температуры, как правило, достигаются в холодильных установках, которые по решению одного из Международных конгрессов холода называются криогенными. Чаще всего в них получают жидкий воздух, являющийся многокомпонентной средой, который разделяют затем на газообразные кислород, азот, аргон, гелий, криптон и др. В свою очередь, эти газообразные компоненты могут сжижаться по отдельности.

В приложениях на рис. П. 2.7 и П. 3.6 приведены соответственно диаграммы состояния $t-s$ для воздуха (хладагент R 729) и $h-s$ для азота (хладагент R 728), применяемых в производстве глубокого холода.

В диаграмме $T-s$ показан обратный цикл 1–2–3–4–1, используемый при сжижении газов (рис. 13.16). На нем обозначены: 1–2 – изотермическое сжатие; 2–3 – обратимое адиабатное расширение; 3–4 – изобарно-изотермический процесс испарения жидкости, который условно замыкает цикл; 4–1 – изобарный процесс подвода теплоты до достижения температуры окружающей среды. Минимальная работа $l_{\text{ц}}$, необходимая для сжижения 1 кг рабочего тела, служит мерой термодинамического совершенства разомкнутого цикла и часто называется его эффективностью. Она складывается (алгебраически) из технической работы компрессора, в котором осуществляется изотермический процесс сжатия 1–2, и технической работы детандера при обратимом адиабатном процессе расширения 2–3, которая для идеального газа вычисляется как

$$l_{\text{ц}} = l_{1-2} + l_{2-3} = T_1(s_2 - s_1) + h_2 - h_3 = -RT_1 \ln(p_2/p_1) + h_2 - h_3. \quad (13.14)$$

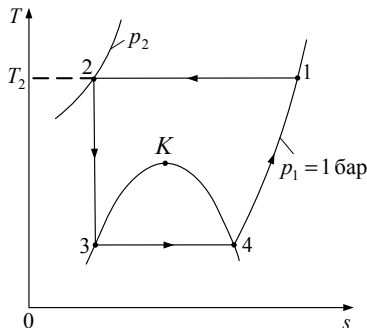


Рис. 13.16. Диаграмма $T-s$ цикла для сжижения газов

13.6.1. Цикл с дросселированием (цикл Линде)

Этот наиболее простой способ сжижения газов основывается на использовании процесса дросселирования, т. е. на эффекте Джоуля – Томсона. На рис. 13.17 приведена принципиальная схема криогенной установки по ожижению воздуха, которая работает следующим образом. Из атмосферы воздух всасывается компрессором 1, сжимается в нем в процессе, близком к изотермическому, за счет интенсивного охлаждения цилиндра и, двигаясь по направлению к дроссельному вентилю 3, охлаждается в регенеративном теплообменнике 2. При дросселировании образуется влажный пар. Жидкость собирается в криостате 4, а сухой насыщенный пар направляется в регенеративный теплообменник.

Цикл Линде в $T-s$ -диаграмме приведен на рис. 13.18. На нем обозначены: 1 – 2 – изотермическое сжатие; 2 – 3 – изобарное охлаждение газа в регенеративном теплообменнике; 3 – 4 – дросселирование; 4 – 5 – процесс фазового перехода (процесс парообразования), условно замыкающий цикл; 5 – 1 – изобарное повышение температуры воздуха в регенеративном теплообменнике.

Если степень сухости воздушного пара равна x , то это означает, что потребитель может отобрать $(1-x)$ кг жидкого воздуха, а x кг сухого насыщенного пара воздуха направляется в регенеративный теплообменник для охлаждения 1 кг сжатого воздуха перед его дросселированием. К нагретшейся в регенеративном теплообменнике массе x кг воздуха подмешивается $(1-x)$ кг атмосферного воздуха, так что на всасывании в компрессор поступает 1 кг рабочего вещества.

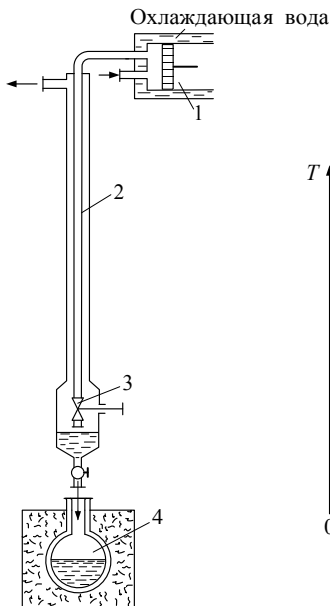


Рис. 13.17. Схема установки Линде:
 1 – компрессор; 2 – регенеративный теплообменник; 3 – дроссельный вентиль;
 4 – сосуд для жидкого воздуха (криостат).

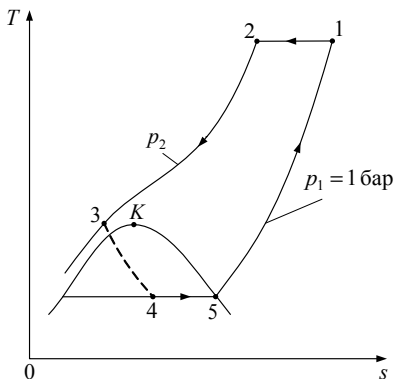


Рис. 13.18. Цикл Линде
 в $T-s$ -диаграмме

В $T-s$ -диаграмме цикл Линде изображен условно, так как в составляющих его процессах используются различные массы воздуха: в процессах 1 – 2, 2 – 3 и 3 – 4 участвует 1 кг воздуха, а в процессе 5 – 1 участвует $(1 - x)$ кг воздуха.

Величина x определяется из теплового баланса регенеративного теплообменника:

$$h_2 - h_3 = x(h_1 - h_5),$$

откуда следует

$$x = \frac{h_2 - h_3}{h_1 - h_5}.$$

Для получения 1 кг жидкого воздуха затрачивается техническая работа компрессора, совпадающая (при изотермическом протекании процесса 1 – 2) с механической работой сжатия и равная для идеального газа

$$L_{ц,0} = -RT_1 \ln \frac{p_2}{p_1} / (1-x). \quad (13.15)$$

13.6.2. Цикл с расширением (цикл Клода)

Замена необратимого процесса дросселирования в цикле Линде на адиабатическое расширение газа, безусловно, повысила бы эффективность получения жидкого воздуха. Поэтому в цикле Клода используется обратимое адиабатное расширение в комбинации с регенеративным теплообменом и дросселированием. На рис. 13.19 приведена принципиальная схема криогенной установки по ожижению воздуха, которая работает следующим образом. Воздух из атмосферы всасывается компрессором 1, сжимается в нем в процессе, близком к изотермическому, и после частичного охлаждения в регенеративном теплообменнике разделяется на два потока. Если рассмотреть 1 кг сжимаемого газа, то получается, что один поток, содержащий m_d кг газа, направляется в расширитель 2, а другой поток с массой $(1 - m_d)$ кг продолжает охлаждаться в регенеративном теплообменнике и поступает к дроссельному вентилю 4. Температура массы воздуха m_d после расширения в детандере 2 понижается, и поэтому его возвращают в регенеративный теплообменник. Там он охлаждает воздух массой $(1 - m_d)$ кг, идущий из компрессора к дроссельному вентилю. К охлаждающей массе воздуха m_d присоединяется сухой насыщенный воздух массой $(1 - m_d)x$, образовавшийся за дроссельным вентилем 4, а жидкий воздух массой $(1 - m_d)(1 - x)$ отбирается в криостат 5.

Таким образом, получается, что в цикле Клода жидкость перед дроссельным вентилем охлаждается значительно, чем в цикле Линде, за счет работы детандера (расширителя). Это приводит к сокращению необратимых потерь процесса дросселирования.

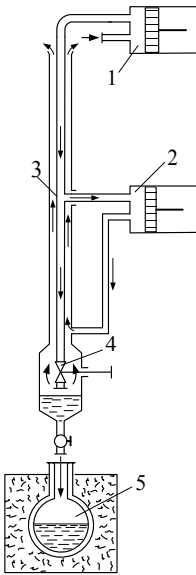


Рис. 13.19. Схема установки Клода: 1 – компрессор; 2 – детандер (расширитель); 3 – регенеративный теплообменник; 4 – дроссельный вентиль; 5 – сосуд для жидкого воздуха (криостат).

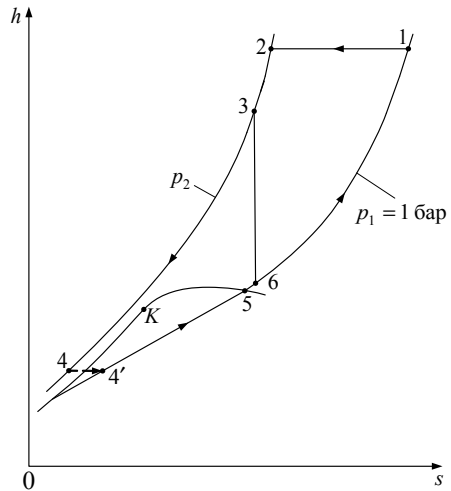


Рис. 13.20. Цикл Клода в $h-s$ -диаграмме

Цикл Клода в $h-s$ -диаграмме изображен на рис. 13.20. На нем обозначены: 1 – 2 – изотермическое сжатие в компрессоре 1 кг воздуха; 2 – 3 – изобарное частичное охлаждение воздуха в регенеративном теплообменнике; 3 – 6 – обратимое адиабатное расширение массы m_d воздуха в детандере; 3 – 4 – изобарное окончательное охлаждение массы $1 - m_d$ воздуха в регенеративном теплообменнике; 4 – 4' – дросселирование массы $(1 - m_d)$ кг воздуха в дроссельном вентиле; 4' – 5 – условное замыкание цикла при испарении жидкости; 5 – 6 – изобарное частичное повышение температуры массы воздуха $x(1 - m_d) + m_d$ в регенеративном теплообменнике; 6 – 1 – изобарное окончательное повышение температуры массы воздуха $x(1 - m_d) + m_d$

в регенеративном теплообменнике при степени сухости x влажного воздушного пара после дросселирования.

Тепловой баланс регенеративного теплообменника можно записать в виде

$$(h_3 - h_2) \cdot 1 + (1 - m_d)(h_3 - h_4) = (h_6 - h_5)(x(1 - m_d) + m_d) + (h_1 - h_6)(x(1 - m_d) + m_d). \quad (13.16)$$

Работа цикла $l_{ц}$ равна алгебраической сумме технической работы компрессора при изотермическом протекании процесса сжатия и технической работы детандера при обратимом адиабатном протекании процесса расширения рабочего вещества, в качестве которого выступает идеальный газ:

$$l_{ц} = l_{к} + l_{д} = -RT_1 \ln \frac{p_2}{p_1} + (h_3 - h_6)m_d.$$

На производство 1 кг жидкости расходуется работа, равная

$$L_{ц,0} = l_{ц} / [(1 - m_d)(1 - x)]. \quad (13.17)$$

13.6.3. Цикл Капицы для сжижения воздуха

Сжижение воздуха при низком давлении в установке с применением турбодетандера конструкции П. Л. Капицы впервые было осуществлено в установке, принципиальная схема которой приведена на рис. 13.21. Эта установка работает следующим образом. Воздух, сжатый в компрессоре 1 до давления $p = 5 - 6$ бар, проходит через теплообменник 2 и охлаждается примерно до 115 К. Затем его большая часть в количестве 96–97% расширяется в турбодетандере 3 до атмосферного давления, а другая часть, составляющая 3–4%, сжимается при давлении 5–6 бар в трубном пространстве конденсатора 4. Жидкий воздух из трубного пространства конденсатора после понижения давления до атмосферного в дроссельном вентиле 5 собирают в криостате 6.

Таким образом, в трубном пространстве конденсатора лишь 3–4% от сжатого в компрессоре воздуха после охлаждения в регенеративном теплообменнике дополнительно охлаждается за счет 96–97% этого воздуха, движущегося в межтрубном пространстве регенеративного теплообменника после его расширения в детандере, а также сухим насыщенным паром, получающимся за дроссельным вентилем.

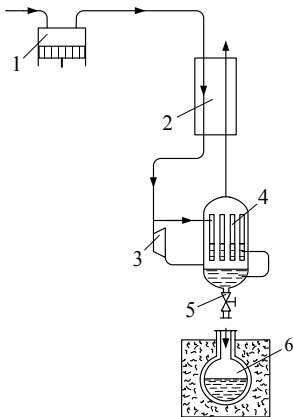


Рис. 13.21. Схема установки

Капицы по сжижению воздуха:

- 1 – компрессор; 2 – регенеративный теплообменник; 3 – турбодетандер (расширитель); 4 – конденсатор;
- 5 – дроссельный (регулирующий) вентиль;
- 6 – криостат (сосуд Дьюара).

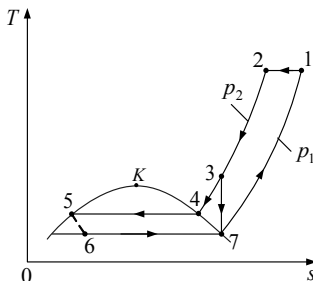


Рис. 13.22. Цикл Капицы по сжижению воздуха по $T-s$ -диаграмме

В диаграмме $T-s$ (рис. 13.22) изображены следующие процессы: 1 – 2 – изотермическое сжатие в компрессоре; 2 – 3 – изобарное охлаждение в регенеративном теплообменнике; 3 – 4 – снятие изобарного перегрева в конденсаторе; 3 – 7 – обратимое адиабатное расширение воздуха в турбодетандере; 4 – 5 – конденсация 3–4% сжатого воздуха; 5 – 6 – дросселирование; 6 – 7 – условный изобарно-изотермический процесс для замыкания цикла; 7 – 1 – изобарный подвод теплоты в регенеративном теплообменнике.

13.6.4. Цикл Капицы для сжижения гелия

Применяя изотермическое сжатие в компрессоре, в знаменитой Лейденской криогенной лаборатории (Нидерланды) – мировом центре физики низких температур – Камерлинг-Оннес осуществил сжижение водорода и гелия каскадным методом. При этом установка для сжижения водорода включала в себя неоновую, а установка для сжижения гелия – водородную холодильную машину.

П. Л. Капица сжижал гелий, применяя его охлаждение жидким азотом: схема этой установки приведена на рис. 13.23.

Работает она следующим образом. Гелий, сжатый в компрессоре 1 до давления 25–30 бар, проходит гелиево-водяной теплообменник 2 и гелиево-гелиевый теплообменник 3 и затем охлаждается в теплообменнике 4 жидким азотом, который кипит под вакуумом при температуре 65 К. После этого большая часть гелия массой m_d расширяется в детандере 5. Она охлаждает массу гелия $1 - m_d$ в гелиево-гелиевом теплообменнике 6, которая затем охлаждается окончательно в теплообменнике 7. Охлажденная масса гелия $1 - m_d$ расширяется в дроссельном вентиле 8 до атмосферного давления, и полученная жидкость собирается в криостате 9. Цикл Капицы по сжижению гелия приведен в $T-s$ -диаграмме на рис. 13.24.

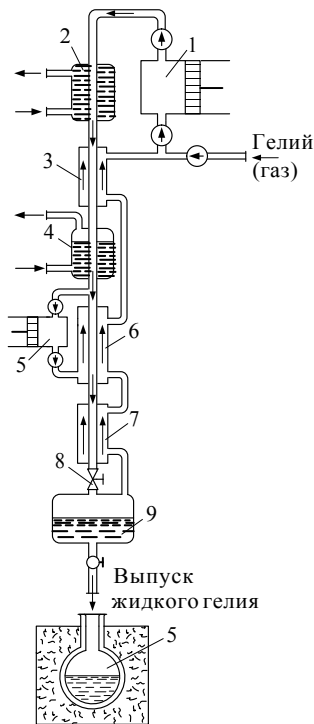


Рис. 13.23. Схема установки

Капицы для сжижения гелия:

- 1 – компрессор; 2 – гелиево-водяной теплообменник; 3 – гелиево-гелиевый теплообменник № 1; 4 – гелиево-азотный теплообменник; 5 – детандер для гелия; 6 – гелиево-гелиевый теплообменник № 2; 7 – гелиево-гелиевый теплообменник № 3;
- 8 – дроссельный вентиль;
- 9 – криостат для сбора жидкого гелия.

На нем обозначены: 1–2 – обратимое адиабатное сжатие 1 кг гелия; 2–3 – изобарное охлаждение 1 кг гелия в гелиево-водяном теплообменнике до температуры T_1 ; 3–4 – изобарное охлаждение 1 кг гелия в гелиево-гелиевом теплообменнике № 1; 4–5 – изобарное охлаждение 1 кг гелия в гелиево-азотном теплообменнике; 5–9 – обратимое адиабатное расширение массы гелия m_d в

детандере 5. Она охлаждает массу гелия $1 - m_d$ в гелиево-гелиевом теплообменнике 6, которая затем охлаждается окончательно в теплообменнике 7. Охлажденная масса гелия $1 - m_d$ расширяется в дроссельном вентиле 8 до атмосферного давления, и полученная жидкость собирается в криостате 9. Цикл Капицы по сжижению гелия приведен в $T-s$ -диаграмме на рис. 13.24.

детандере; 5 – 6 – изобарное охлаждение массы гелия $1 - m_d$ в гелиево-гелиевом теплообменнике № 2; 6 – 7 – изобарное охлаждение массы гелия $1 - m_d$ в гелиево-гелиевом теплообменнике № 3; 7 – 8 – дросселирование массы гелия $1 - m_d$; 8 – 9 – условное замыкание цикла изобарно-изотермическим процессом кипения гелия; 9 – 10 – изобарное нагревание массы гелия $x(1 - m_d)$ в гелиево-гелиевом теплообменнике № 3; 10 – 11 – изобарное нагревание массы гелия $m_d + x(1 - m_d)$ в гелиево-гелиевом теплообменнике № 2; 11 – 1 – изобарное нагревание массы гелия $m_d + x(1 - m_d)$ в гелиево-гелиевом теплообменнике № 1.

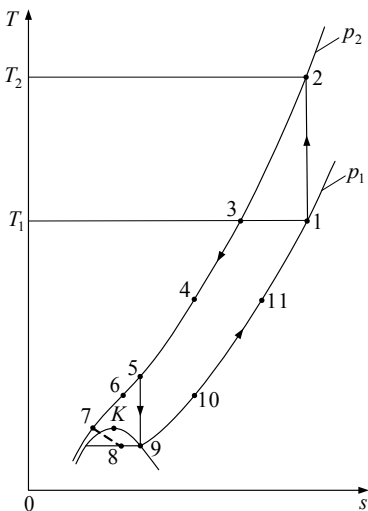


Рис. 13.24. Цикл Капицы для сжижения гелия в $T - s$ -диаграмме

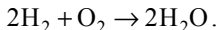
14. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ И ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ. ТЕПЛОВАЯ ТЕОРЕМА НЕРНСТА

14.1. Особенности химических взаимодействий и фазовых переходов

В предыдущих разделах рассматривались изменения состояния системы под действием внешних причин. Однако они могут осуществляться из-за внутренней неоднородности, присущей самой системе, и при отсутствии взаимодействия с окружающей средой.

Химические взаимодействия и фазовые переходы характеризуются тем, что только они могут протекать как при наличии внешних воздействий, так и в условиях полной изоляции системы от окружающей среды.

Так, например, если в теплоизолированный сосуд с жесткими стенками (в так называемую калориметрическую бомбу) поместить смесь из двух объемов водорода и одного объема кислорода (гремучий газ), то произойдет химическая реакция с образованием водяного пара:



С заметной скоростью эта реакция протекает при температуре 600°C , а в присутствии катализатора (губчатой платины) – и при комнатной температуре.

В результате реакции произошло перераспределение массы между исходными веществами H_2 , O_2 и продуктом реакции H_2O , так как водород и кислород исчезли и взамен них появилась вода.

При рассмотрении фазовых переходов получаем совершенно аналогичную картину в отношении перераспределения массы. В самом деле, допустим, что в теплоизолированном сосуде при определенном давлении и температуре в равновесии находятся вода, а над ней ее пар. Если отобрать часть пара, то давление над жидкостью понизится и вследствие процесса парообразования установится новое равновесное состояние, т. е. изменение условий, при которых находилась рассматриваемая система, приводит к перераспределению массы между ее частями. Если же, наоборот, подвести извне пар, то давление увеличится и часть пара сконденсируется.

Таким образом, в условиях химических взаимодействий и фазовых переходов масса m является той величиной, которая перераспределяется между составными частями системы. Поэтому с термодинамической точки зрения масса m является координатой состояния, связанной с химическими взаимодействиями и фазовыми переходами: $X_{\text{хим.-фаз.}} = m$.

Возникает вопрос о том, каков же сопряженный с координатой m потенциал $P_{\text{хим.-фаз.}}$, являющийся движущей силой химических взаимодействий и фазовых переходов в изолированной системе. Очевидно, что перераспределение вещества в изолированной системе может происходить только в результате неравномерного распределения потенциала $P_{\text{хим.-фаз.}}$ в объеме системы. Именно при таком подходе в 1876 г. в работе Д. Гиббса «О равновесии гетерогенных реакций» проблема определения $P_{\text{хим.-фаз.}}$ получила решение: по логике исследования Д. Гиббс постулировал существование потенциала химического взаимодействия μ , имея в виду аналогию с другими видами энергетических воздействий на систему, каждое из которых характеризуется координатой и потенциалом взаимодействия, сопряженными между собой.

14.2. Анализ процессов перераспределения массы

При установленных значениях координаты $X_{\text{хим.-фаз.}} = m$ и потенциала $P_{\text{хим.-фаз.}} = \mu$ количественная мера энергии химического взаимодействия или фазового перехода для k -й подсистемы, являющейся частью термодинамической системы, в предположении их равновесного протекания записывается в виде

$$\delta Q_{\text{хим.-фаз.,}k} = \mu_k^{(e)} dm_k, \quad (14.1)$$

где $\mu_k^{(e)}$ – внешний потенциал химического взаимодействия. Отметим, что в общем случае подсистема k взаимодействует с множеством других подсистем, так что величина $\mu_k^{(e)}$ есть некоторое среднее значение потенциалов этих систем.

В записи (14.1) учтено, что при химических взаимодействиях и фазовых переходах идет перераспределение неизменного значения массы m всей системы.

Процесс неравновесного обмена массой между подсистемой k и другими подсистемами идет под действием конечной разности внешнего $\mu_k^{(e)}$ и внутреннего $\mu_k^{(i)}$ значений потенциала химических взаимодействий и фазовых переходов, равной

$$\Delta\mu_k = \mu_k^{(e)} - \mu_k^{(i)}, \quad (14.2)$$

так что вместо (14.1) можно записать

$$\begin{aligned} Q_{\text{хим.-фаз.,}k} &= \mu_k^{(e)} \Delta m_k = (\mu_k^{(i)} + \Delta\mu_k) \Delta m_k = \\ &= \mu_k^{(i)} \Delta m_k + \Delta\mu_k \Delta m_k = \mu_k^{(i)} \Delta m_k + Q_{\text{irr.,}k}. \end{aligned} \quad (14.3)$$

В формуле (14.3) $Q_{\text{irr.,}k}$ представляет собой количественную меру энергетического воздействия на подсистему k , вызванного неравновесным протеканием химических реакций и фазовых переходов в ней. Величина $Q_{\text{irr.,}k}$ связана с выделением теплоты внутри системы из-за неравновесного протекания химических реакций, кипения или конденсации, плавления или затвердевания при фазовых переходах в твердом, жидком или газообразном состояниях, т. е. при фазовых переходах I рода.

14.3. Уравнения равновесия при наличии химических взаимодействий и фазовых переходов

Запишем уравнение (14.3) для элементарного изменения массы dm_k , и тогда при протекании химических взаимодействий и фазовых переходов изменение внутренней энергии k -й подсистемы в изолированной системе равно

$$dU_k = \delta Q_{\text{хим.-фаз.,}k} = \mu_k^{(i)} dm_k + \delta Q_{\text{irr.,}k}. \quad (14.4)$$

В общем случае, когда система равновесно взаимодействует с окружающей средой, участвуя в обмене теплотой и работой, имеем для k -й подсистемы

$$dU_k = TdS_k - pdV_k + \mu_k^{(i)} dm_k + \delta Q_{\text{irr.,}k}, \quad (14.5)$$

где TdS_k и pdV_k – количество энергии теплового и деформационного воздействия на k -ю подсистему соответственно.

Внутренняя энергия системы обладает свойством аддитивности, и поэтому ее изменение можно записать как

$$dU = TdS - pdV + \sum_{k=1}^n (\mu_k^{(i)} dm_k + \delta Q_{irr,k}). \quad (14.6)$$

Изменение внутренней энергии системы определяется лишь внешними воздействиями, т. е. имеем также

$$dU = TdS - pdV \quad (14.7)$$

и, сравнивая между собой (14.6) и (14.7), получаем

$$\sum_{k=1}^n (\mu_k^{(i)} dm_k + \delta Q_{irr,k}) = 0.$$

Если из-за неравновесности выделяется теплота, то $\delta Q_{irr,k} > 0$ и справедливы соотношения:

$$\sum_{k=1}^n \mu_k^{(i)} dm_k = - \sum_{k=1}^n \delta Q_{irr,k}, \quad (14.8)$$

и

$$\sum_{k=1}^n \mu_k^{(i)} dm_k < 0. \quad (14.9)$$

По мере развития процесса неравновесность уменьшается и в состоянии равновесия вместо неравенства (14.9) имеем равенство

$$\sum_{k=1}^n \mu_k^{(i)} dm_k = 0, \quad (14.10)$$

которое носит название уравнения равновесия.

В условиях изохорно-изоэнтروпического сопряжения системы с окружающей средой ($V = \text{const}$, $S = \text{const}$) наличие фазовых или химических процессов в системе приводит к выводу о том, что условие $S = \text{const}$ не означает отсутствие теплообмена с окружающей средой.

В самом деле, неравновесность сопровождается выделением в системе теплоты в количестве $\delta Q_{irr,k}$ и для выполнения условия $S = \text{const}$ необходим отвод теплоты вовне, т. е. осуществляется изоэнтропический, но не адиабатный процесс. С уменьшением неравновесности количество теплоты уменьшается. Нетрудно видеть, что при

этом внутренняя энергия системы, определяемая лишь внешними взаимодействиями с окружающей средой, уменьшается

$$dU < 0. \quad (14.11)$$

Так как энтальпия системы равна $U + pV$, то при изобарно-изоэнтروпическом сопряжении ($p = \text{const}$, $S = \text{const}$) с привлечением (14.6) имеем

$$dU - TdS + pdV = dU + d(pV) = \sum_{k=1}^n (\mu_k^{(i)} dm_k + \delta Q_{irr,k}).$$

Учитывая то, что дифференциал энтальпии системы равен

$$dH = dU + d(pV),$$

то с привлечением предыдущей формулы получаем также

$$dH = \sum_{k=1}^n (\mu_k^{(i)} dm_k + \delta Q_{irr,k}). \quad (14.12)$$

С учетом общего условия (14.9) для данного частного случая имеем условие химического взаимодействия или фазового перехода в виде неравенства

$$dH < 0$$

и условие равновесия

$$dH = 0$$

или

$$H = H_{\min}. \quad (14.13)$$

При изохорно-изотермическом сопряжении ($V = \text{const}$, $T = \text{const}$) необходим теплообмен между системой и окружающей средой для сохранения условия $T = \text{const}$ и количество отводимой теплоты больше, чем при $S = \text{const}$. Формула (14.6) в рассматриваемом случае принимает вид

$$dU - TdS = dU - d(TS) = dF = \sum_{k=1}^n (\mu_k^{(i)} dm_k + \delta Q_{irr,k}), \quad (14.14)$$

и с учетом общего условия (14.9) имеем для дифференциала свободной внутренней энергии при протекании процесса:

$$dF < 0, \quad (14.15)$$

и при достижении равновесия:

$$dF = 0 \quad \text{или} \quad F = F_{\min}. \quad (14.16)$$

Наконец, при изобарно-изотермическом сопряжении ($p = \text{const}$, $T = \text{const}$) совершенно аналогично получаем для свободной энтальпии:

$$\begin{aligned} dU - TdS + pdV &= dU - d(TS) + d(pV) = \\ &= d\Phi = \sum_{k=1}^n \left(\mu_k^{(i)} dm_k + \delta Q_{irr,k} \right). \end{aligned} \quad (14.17)$$

Условие протекания процессов химических взаимодействий и фазовых переходов с привлечением (14.6) при этом таково:

$$d\Phi < 0, \quad (14.18)$$

а условие равновесия принимает вид

$$\Phi = 0 \quad \text{или} \quad \Phi = \Phi_{\min}. \quad (14.19)$$

Если использовать понятия изоэнтропических термодинамических потенциалов $U \equiv \psi_{S,V}$ и $H \equiv \psi_{S,p}$ и изотермических термодинамических потенциалов $F \equiv \psi_{T,V}$ и $\Phi \equiv \psi_{T,p}$, то в общем виде получаем условие протекания химических взаимодействий и фазовых переходов в виде неравенства

$$d\psi < 0 \quad (14.20)$$

и условие равновесия

$$d\psi = 0 \quad \text{или} \quad \psi = \psi_{\min}. \quad (14.21)$$

Обобщая полученные результаты, приходим к выводу о том, что в течение всего неравновесного процесса химического взаимодействия или фазового перехода соответствующая характеристическая функция (термодинамический потенциал) уменьшается, стремясь к своему минимальному значению. Его достижение означает наступление равновесия: это общий принцип минимальности характеристических функций.

Учитывая, что дифференциал характеристической функции равен

$$d\psi = \sum_{k=1}^n \mu_k dm_k, \quad (14.22)$$

получаем правило нахождения потенциалов химического взаимодействия и фазовых переходов в форме

$$\mu_k = \left(\frac{\partial \psi}{\partial m_k} \right)_{m_{k \neq n}}. \quad (14.23)$$

Таким образом, частная производная от правильно выбранной характеристической функции по массе m_k при прочих неизменных массах дает потенциал химического взаимодействия или потенциал фазового перехода. Кроме того, из (14.23) следует, что эти потенциалы совпадают с удельными значениями соответствующей характеристической функции. Последнее уже было доказано в п. 3.4.

14.4. Термодинамический анализ химически реагирующей смеси газов

14.4.1. Термодинамический потенциал газовой смеси

Рассмотрим химические реакции в гомогенной смеси, состоящей из n химически активных газов (ингредиентов).

Химические реакции часто проводят в закрытых сосудах, помещенных в термостаты, т. е. в изохорно-изотермических условиях сопряжения с окружающей средой ($V = \text{const}$, $T = \text{const}$). Следовательно, характеристической функцией является свободная внутренняя энергия

$$F = U - TS. \quad (14.24)$$

При вычислении F исходим из того, что для идеального газа любые термодинамические потенциалы обладают свойством аддитивности, так как ингредиент идеальных газов ведет себя независимо от присутствия других газов из-за отсутствия сил межмолекулярного взаимодействия.

Для одного киломоля k -го ингредиента имеем свободную внутреннюю энергию равной

$$F_{M,k} = U_{M,k} - TS_{M,k}. \quad (14.25)$$

Изменение внутренней энергии идеального газа $U_{M,k}$ согласно (4.24) таково:

$$dU_{M,k} = C_{V_{M,k}} dT. \quad (14.26)$$

Интегрирование (14.26) от 0 до T дает:

$$U_{M,k}(T) - U_{M,k}(0) = \int_0^T C_{V_{M,k}} dT$$

и

$$U_{M,k}(T) = U_{M,k}(0) + \int_0^T C_{V_{M,k}} dT. \quad (14.27)$$

В формулах (14.26) и (14.27) обозначены: $C_{V_{m,k}}$ и $U_{m,k}(0)$ – изохорная теплоемкость одного киломоля и его внутренняя энергия при $T \rightarrow 0$.

Изменение энтропии k -го ингредиента для термодеоформационной системы, представляющей собой идеальный газ, равно

$$\begin{aligned} dS_{m,k} &= \frac{\delta Q_{T,m}}{T} = \frac{dU_{m,k} + p_k dV_{m,k}}{T} = C_{V_{m,k}} \frac{dT}{T} + \frac{p_k dV_{m,k}}{T} = \\ &= C_{V_{m,k}} \frac{dT}{T} + R_M \frac{dV_{m,k}}{V_{m,k}}, \end{aligned} \quad (14.28)$$

где p_k – парциальное давление k -го ингредиента.

Интегрирование (14.28) дает

$$S_{m,k}(T) = S_{m,k}(0) + \int_0^T C_{V_{m,k}} \frac{dT}{T} + R_M \ln V_{m,k}(T) - R_M \ln V_{m,k}(0), \quad (14.29)$$

где $R_M = 8314$ Дж/(кмоль · К) – универсальная газовая постоянная.

Введем обозначение температурной функции энтропии

$$X_{m,k}(T) = S_{m,k}(0) + \int_0^T C_{V_{m,k}} \frac{dT}{T} - R_M \ln V_{m,k}(0),$$

и тогда (14.29) примет вид

$$S_{m,k}(T) = X_{m,k}(T) + R_M \ln V_{m,k}(T). \quad (14.30)$$

После подстановки (14.27) и (14.30) в уравнение (14.25) получаем для одного киломоля k -го ингредиента

$$F_{m,k}(T) = U_{m,k}(0) + \int_0^T C_{V_{m,k}} dT - TX_{m,k}(T) - R_M T \ln V_{m,k}(T). \quad (14.31)$$

Обозначим через $Y_{m,k}(T)$ сумму

$$Y_{m,k}(T) = U_{m,k}(0) + \int_0^T C_{V_{m,k}} dT - TX_{m,k}(T) \quad (14.32)$$

и тогда вместо (14.31) получим уравнение

$$F_{m,k}(T) = Y_{m,k}(T) - R_M T \ln V_{m,k}(T). \quad (14.33)$$

Если ингредиент k содержится в количестве киломолей M_k , то его свободная энергия равна также

$$F_k(T) = M_k F_{m,k}(T) = M_k Y_{m,k}(T) - M_k R_M T \ln V_{m,k}(T). \quad (14.34)$$

Ингредиент k занимает объем $V_k = M_k V_{m,k}$, равный объему V газовой смеси, так что имеем вместо (14.34)

$$F_k(T) = M_k Y_{m,k} - M_k R_M T \ln \frac{V}{M_k}.$$

Свободная внутренняя энергия идеально-газовой смеси, состоящей из n ингредиентов, согласно свойству аддитивности равна сумме их свободных энергий:

$$F(T) = \sum_{k=1}^z M_k Y_{m,k}(T) - R_M T \sum_{k=1}^z M_k \ln(V / M_k). \quad (14.35)$$

14.4.2. Потенциал химического взаимодействия в потоке

В соответствии с формулой (3.71) потенциал химического взаимодействия k -го ингредиента определяется после дифференцирования обеих частей (14.34) как

$$\mu_k = \left(\frac{\partial F_k}{\partial M_k} \right)_{T, V, M_{i \neq k} = \text{inv}} = Y_{m,k}(T) - R_M T \ln \frac{V}{M_k} + R_M T. \quad (14.36)$$

Вместо (14.36) можно записать равенство

$$\mu_k = Y_{m,k}^*(T) - R_M T \ln \frac{V}{M_k}. \quad (14.36')$$

Учитывая, что M_k / V – это концентрация ингредиента C_k [кмоль/м³], имеем также

$$\mu_k = Y_{m,k}^*(T) - R_M T \ln \frac{1}{C_k} = Y_{m,k}^*(T) + R_M T \ln C_k. \quad (14.37)$$

Уравнение (14.37) позволяет выразить потенциал химического взаимодействия μ_k через температуру и концентрацию, которые могут быть установлены экспериментально.

Химические реакции протекают в соответствии с уравнением материального баланса:

$$\sum_{i=1}^l \nu_i A_i \leftrightarrow \sum_{j=1}^q \nu_j^* B_j, \quad (14.38)$$

где ν_i и ν_j^* – стехиометрические коэффициенты, которые показывают, в каких пропорциях вещества вступают в химическую реакцию; A_i и B_j – символы исходных веществ и продуктов прямой или обратной реакции.

В левой и правой части записи (14.38) обозначены l исходных веществ и q продуктов реакции соответственно. Массы исходных веществ уменьшаются ($dm_i < 0$), а массы продуктов реакции увеличиваются ($dm_j > 0$).

Если записать количества молей прореагировавших веществ по абсолютной величине, то имеем отношения стехиометрических коэффициентов в виде

$$|dm_1| : |dm_2| : \dots : |dm_i| : \dots : |dm_l| = \nu_1 : \nu_2 : \dots : \nu_i : \dots : \nu_l \quad (14.39)$$

и получаем также равенство

$$\left| \frac{dm_1}{\nu_1} \right| : \left| \frac{dm_2}{\nu_2} \right| : \dots : \left| \frac{dm_i}{\nu_i} \right| : \dots : \left| \frac{dm_l}{\nu_l} \right| = d\lambda = \text{const} > 0. \quad (14.40)$$

Оно может быть выполнено, если стехиометрические коэффициенты исходных веществ отрицательны ($\nu_i < 0$, так как $dm_i > 0$), а продуктов реакции – положительны ($\nu_j > 0$, так как $dm_j > 0$).

Подставив (14.40) в формулу (14.20), с учетом (14.23) получаем условие протекания химических взаимодействий в виде

$$\sum_{k=1}^n \mu_k \nu_k = \frac{d\psi}{d\lambda} < 0 \quad (14.41)$$

и условие равновесия

$$\sum_{k=1}^n \mu_k \nu_k = \frac{d\psi}{d\lambda} = 0, \quad (14.42)$$

так как из (14.40) следует, что $dm_k = \nu_k d\lambda$.

С учетом выражения (14.37) для потенциала химического взаимодействия и формул (14.41), (14.42) имеем в обобщенном виде

$$\sum_{k=1}^n \mu_k \nu_k = \sum_{k=1}^n Y_{m,k}^*(T) \nu_k + R_m T \sum_{k=1}^n \nu_k \ln C_k \leq 0$$

или

$$\sum_{k=1}^n \mu_k \nu_k = Z(T) + R_m T \sum_{k=1}^n \nu_k \ln C_k \leq 0. \quad (14.43)$$

По мере развития химического процесса неравенство (14.43) ослабевает и в состоянии равновесия выполняется равенство

$$Z(T) + R_m T \sum_{k=1}^n \nu_k \ln C_{k,0} = 0. \quad (14.44)$$

Уравнение (14.44) позволяет определить температурную функцию $Z(T)$ по найденным из опыта равновесным концентрациям $C_{k,0}$.

Совместное рассмотрение (14.43) и (14.44) приводит к следующему неравенству:

$$\sum_{k=1}^n \mu_k \nu_k = R_M T \left(\sum_{k=1}^n \ln C_k^{\nu_k} - \sum_{k=1}^n \ln C_{k,0}^{\nu_k} \right) \leq 0, \quad (14.45)$$

по которому можно судить как о направлении химической реакции, так и об условиях ее равновесия.

При определении знака правой части неравенства (14.45) следует принять во внимание следующее:

- известны стехиометрические коэффициенты ν_k и ν_k^* ;
- им приписывают отрицательный и положительный знаки для исходных веществ и продуктов реакции соответственно;
- в общем количестве веществ n имеются количество l исходных веществ и q продуктов реакции ($n = l + q$).

Если в скобках правой части (14.45) первое слагаемое оказывается меньше второго, то реакция будет протекать в направлении, которое отвечает нашим представлениям о том, какие вещества являются исходными, а какие – продуктами реакции, т. е. преобладает прямая реакция соединения. В противном случае преобладает обратная реакция разложения.

При равенстве обоих названных слагаемых имеет место состояние динамического равновесия.

14.4.3. Закон действующих масс

Решая уравнение (14.44) относительно равновесных концентраций $C_{k,0}$, получаем равенство

$$\sum_{k=1}^n \ln C_{k,0}^{\nu_k} = -\frac{Z(T)}{R_M T}, \quad (14.46)$$

которому можно придать вид

$$\ln \prod_{k=1}^n C_{k,0}^{\nu_k} = -\frac{Z(T)}{R_M T}, \quad (14.46')$$

где $\prod_{k=1}^n$ – математический знак произведения $C_{k,0}^{\nu_1} C_{k,0}^{\nu_2} \dots C_{k,0}^{\nu_n}$.

Величина K_C , равная

$$K_C(T) = \prod_{k=1}^n C_{k,0}^{v_k}, \quad (14.47)$$

называется константой равновесия, которая определяется как

$$K_C(T) = \frac{C_{l+1,0}^{v_{l+1}} C_{l+2,0}^{v_{l+2}} \dots C_{n,0}^{v_n}}{C_{1,0}^{v_1} C_{2,0}^{v_2} \dots C_{l,0}^{v_l}}. \quad (14.47')$$

Уравнение (14.47') называется законом действующих масс или законом химического равновесия, строгое доказательство которого для идеальных газов дал Д. Гиббс.

Очевидно, что соотношение равновесных концентраций продуктов реакции и исходных веществ показывает степень завершенности химической реакции в заданных условиях. Константа равновесия оказывается большей для той реакции, степень завершенности которой больше. При $K_C \rightarrow \infty$ исходные вещества практически исчезают и остаются только продукты реакции. В другом крайнем случае (при $K_C \rightarrow 0$) реакции практически нет.

Константа равновесия при фиксированной температуре имеет строго определенное значение для каждой реакции. Поэтому если в равновесной системе изменить концентрацию какого-либо из веществ, входящих в структуру константы равновесия, т. е. если изменить значение отношений концентраций, не изменяя все остальные параметры состояния, то сформируется процесс, который закончится равновесием, характеризующимся прежним значением комплекса K_C .

Нетрудно видеть, что значение константы равновесия зависит лишь от концентраций участвующих в реакции веществ и не зависит от их массы.

Зависимость константы равновесия от температуры следует из уравнения (14.46'), которому с учетом (14.47') можно придать вид

$$\ln K_C(T) = -\frac{Z(T)}{R_M T}. \quad (14.48)$$

14.5. Термодинамический анализ фазового перехода при кипении жидкости

На поверхности раздела жидкости и парового пузырька находится слой молекул, неуравновешенных в силовом отношении: они притягиваются, с одной стороны, молекулами пара в пузырьке, а с другой стороны, окружающими его молекулами жидкости. Равнодействующая молекулярных сил притяжения направлена по нормали внутрь жидкости. Общим свойством такого слоя является его стремление к уменьшению поверхности. С точки зрения механики он ведет себя как равномерно натянутая упругая пленка, и при изменении площади ее поверхности будет совершаться работа и, следовательно, изменяться поверхностная энергия пленки. Размеры областей, занятых фазами, велики, а поверхностная энергия пленки при этом очень мала по сравнению с энергиями жидкой и паровой фаз и ею можно пренебречь. Если же размеры системы малы (например, жидкая и паровая фазы в капилляре), то поверхностная энергия пленки становится соизмеримой с энергией фаз.

Таким образом, у поверхности раздела парового пузырька и окружающей его жидкости проявляются силы межмолекулярного взаимодействия, известные под названием сил поверхностного натяжения. Когда размеры парового пузырька очень малы, то очень мала площадь этой поверхности, которая на единицу массы пара в пузырьке (удельная поверхность) становится очень значительной, и тогда большую роль при фазовых переходах играют поверхностные явления.

При обмене массой в процессе фазового перехода при кипении площадь поверхности пузырька изменяется таким образом, что происходит возрастание энергии поверхностного слоя. Следовательно, размер пузырька (подсистемы) оказывает заметное влияние на процесс фазового перехода и должен быть введен в качестве дополнительного параметра, существенного для процесса. Таким параметром является радиус пузырька l_0 . Отсюда следует, что в правой части уравнения (7.4), представляющего собой математическую запись правила фаз Гиббса, вместо числа 2, связанного с двумя внешними степенями свободы термодинамической системы, следует ввести число 3.

Таким образом, числовое слагаемое в правой части уравнения (7.4) определяется числом энергетических эффектов, возникающих в каждом конкретном случае.

Правило фаз Гиббса дает также ответ на вопрос о том, какие физические различия являются фазовыми.

Изучим нормальную форму кипения, когда температура массы жидкости доведена до температуры насыщения T_s , и привлечем к рассмотрению термодинамические методы анализа фаз в момент возникновения новой (паровой) фазы в дисперсной форме (в форме пузырьков) у обогреваемой поверхности.

Известно, что в течение всего процесса кипения поддерживаются постоянными и находятся в соответствии друг с другом внешнее давление p и температура жидкости T_s на достаточном удалении от теплообменной поверхности. В этих условиях сопряжения зародившегося пузырька пара и внешней среды в качестве характеристической функции нужно выбрать свободную энтальпию Φ :

$$\Phi = F + pV, \quad (14.49)$$

где F – свободная энергия; p – давление; V – сумма объемов всех фаз – жидкой V' , паровой V'' и разделяющего их поверхностного слоя толщиной в несколько молекул V''' , равная

$$V = V' + V'' + V'''$$

Из-за малости объема V''' им пренебрегаем. Заметим, что увеличение объема пара V'' происходит за счет уменьшения объема жидкости V' .

В дифференциальном виде формула (14.49) запишется как

$$d\Phi = dF + d(pV) = dF' + dF'' + dF''' + pdV + Vdp$$

или

$$d\Phi = (-s'dT - p'dV') + (-s''dT - p''dV'') + (-s'''dT - p'''dV''') + pdV + Vdp.$$

Термодинамический анализ поверхностной фазы (см., например, [16]) показывает, что имеет место равенство

$$-s'''dT - p'''dV''' = \sigma dA'' + A''d\sigma, \quad (14.50)$$

где σ – коэффициент поверхностного натяжения, уменьшающийся с ростом температуры T ; A'' – площадь поверхности раздела фаз.

В формуле (14.50) отражено то обстоятельство, что элементарная работа сил поверхностного натяжения определяется как

$$\delta L_{\text{пов}} = \sigma dA'',$$

а также то, что в изобарно-изотермических условиях сопряжения с окружающей средой она совпадает с дифференциалом свободной энтальпии $d\Phi$.

Используя условия сопряжения $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$, получаем:

$$-s'dT = 0, \quad -s''dT = 0, \quad Vdp = 0, \quad A''d\sigma = 0$$

и дифференциал свободной энтальпии $d\Phi$ определится как

$$d\Phi = -p'dV' - p''dV'' + \sigma dA'' + p(dV' + dV''). \quad (14.51)$$

В состоянии равновесия дифференциал характеристической функции – свободной энтальпии – равен нулю ($d\Phi=0$), а сама эта функция имеет минимальное значение Φ_{min} :

$$-p'dV' - p''dV'' + \sigma dA'' + p(dV' + dV'') = 0. \quad (14.52)$$

Преобразуем (14.52) к виду

$$(p - p')dV' + \left(p - p'' + \frac{dA''}{dV''} \sigma \right) dV'' = 0, \quad (14.52')$$

в котором величины dV' и dV'' независимы друг от друга и не равны нулю. Следовательно, в (14.52') равны нулю коэффициенты при dV' и dV'' , и это приводит к выводу о том, что давление в жидкой фазе равно внешнему:

$$p - p' = 0 \quad \text{или} \quad p = p' \quad (14.53)$$

и

$$p - p'' + \frac{dA''}{dV''} \sigma = 0 \quad \text{или} \quad p'' = p + \sigma \frac{dA''}{dV''}. \quad (14.54)$$

В формуле (14.54) отношение dA''/dV'' зависит от формы парового пузырька, и чем она сложнее, тем больше поверхность A'' паровой фазы при одном и том же объеме V'' . Минимальную поверхность при заданном объеме имеет шар, так что имеем соотношение

$$\frac{dA''}{dV''} = \frac{dA''}{dl_0} \frac{dl_0}{dV''} = \frac{d(4\pi l_0^2)}{dl_0} \frac{dl_0}{d(4\pi l_0^3/3)} = \frac{2}{l_0}. \quad (14.55)$$

Тогда на основании (14.54) и (14.55) получаем, что давление в сферическом паровом пузырьке радиуса l_0 равно

$$p'' = p + 2\sigma/l_0. \quad (14.56)$$

Уравнение (14.56) другим путем получено математически Гауссом и на основании физических соображений Лапласом.

Таким образом, согласно (14.56), при небольших размерах пузырька l_0 давление p окружающей его жидкости из-за наличия поверхностного натяжения не равно давлению пара p'' в нем и разница между p и p'' может достигать значительной величины.

Последнее возможно лишь в случае, если новая фаза (пар) образуется из жидкости с температурой, большей на $\Delta_1 T$, чем температура насыщения T'' , соответствующая внешнему давлению p . Давление пара такой жидкости больше внешнего давления p на величину $\Delta_1 p = 2\sigma/l_0$, предотвращающую раздавливание пузырька силами поверхностного натяжения.

Кроме того, для образования пузырьков пара в жидкости она должна быть перегрета еще на величину $\Delta_2 T$ с тем, чтобы повысить давление в пузырьке на величину

$$\Delta_2 p = \frac{2\sigma}{l_0} \frac{\rho''}{\rho' - \rho''}, \quad (14.57)$$

так как поверхность пузырька вогнутая, а над вогнутой поверхностью давление пара ниже, чем над плоской, на величину $\Delta_2 p$. Формула (14.57) была установлена В. Томсоном (Кельвином). В ней ρ' и ρ'' – соответственно плотности жидкости и пара.

Суммируя все вышеизложенное, приходим к выводу о том, что для образования паровых пузырьков радиусом l_0 жидкость должна быть перегрета по отношению к температуре насыщения T'' на величину $\Delta_1 T + \Delta_2 T$, и тогда давление пара в пузырьке становится достаточным как для «сдерживания» раздавливающих сил поверхностного натяжения, так и для компенсации эффекта уменьшения давления над вогнутой поверхностью по сравнению с внешним давлением.

При этом пар в пузырьке находится при температуре, равной температуре насыщения T_s , меньшей, чем температура окружающей его жидкости $T_f = T_s + \Delta_1 T + \Delta_2 T$, так как теплота должна передаваться от жидкости к пару и для этого необходим температурный напор (гипотеза Ф. Бошняковича).

Величину перегрева $\Delta T = \Delta_1 T + \Delta_2 T$, обеспечивающего равновесное существование пузырька радиусом l_0 , вычислим по уравнению Клапейрона – Клаузиуса (7.47), справедливого для равновесных фазовых переходов над плоской поверхностью раздела жидкости и пара:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{r}{T_s(v'' - v')},$$

где r – теплота фазового перехода, Дж/кг; T_s – термодинамическая температура насыщения, К; v'' и v' – удельные объемы сухого насыщенного пара и кипящей жидкости, м³/кг.

Переходя от дифференциалов к конечным разностям, получаем

$$\Delta T \cong \frac{T_s(v'' - v')}{r} \Delta p, \quad (14.58)$$

где

$$\Delta p = \Delta_1 p + \Delta_2 p = \frac{2\sigma}{l_0} + \frac{2\sigma}{l_0} \frac{\rho''}{\rho' - \rho''}. \quad (14.59)$$

14.6. Тепловая теорема Нернста. Третий закон термодинамики

Из рассмотрения п. 14.4 следует, что судить о ходе химической реакции можно лишь тогда, когда известно изменение в ней энтропии S при стремлении к абсолютному нулю термодинамической температуры, так как величина $S(0)$ входит в структуру установленных там формул. Решить этот вопрос, имеющий отношение ко многим приложениям, удалось В. Нернсту. Он основывался на экспериментальных данных о поведении веществ при низких температурах и сформулировал свою «тепловую теорему» в следующем виде: *вблизи абсолютного нуля температуры энтропии всех веществ, находящихся в равновесном состоянии, становятся неизменными и равными между собой, т. е. энтропия состояния любого тела при $T \rightarrow 0$ является константой*:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = S_0. \quad (14.60)$$

Изменение энтропии системы S при равновесном взаимодействии с окружающей средой возможно лишь в процессе теплообмена, и

поэтому другая формулировка тепловой теоремы Нернста такова: *невозможно охладить тело до температуры абсолютного нуля путем отвода теплоты; абсолютный нуль недостижим.*

Отметим, что сам Нернст относил свое утверждение (свою теорему) к конденсированным средам, но в дальнейшем было показано, что оно справедливо и для газов. Подчеркнем, что вся теория Нернста справедлива для равновесной термодинамики и для нее тепловая теорема является универсальным законом, который принято называть третьим законом термодинамики.

В 1918 г. М. Планк предложил считать, что если есть общее начало для отсчета значения энтропии, то его надо положить равным нулю:

$$S_0 = 0. \quad (14.61)$$

Соответствующая формулировка Планка при этом была такова: *энтропии всех тел конечного объема, имеющих однородный состав, безгранично уменьшаются при температуре, стремящейся к нулю.*

Процессы химического взаимодействия и фазовых переходов чаще всего протекают в изохорно-изотермических или изобарно-изотермических условиях сопряжения системы с окружающей средой и в качестве термодинамических потенциалов выступают свободная внутренняя энергия F или свободная энтальпия Φ соответственно. Тепловая теорема Нернста приводит также к выводу о том, что при стремлении к абсолютному нулю температуры уменьшаются все характеристические функции, так что внутренняя энергия U и энтальпия H становятся неотличимыми от своих изотермических аналогов F и Φ вследствие слабой зависимости этих функций от температуры при $T \rightarrow 0$.

Тогда из определения изохорной и изобарной теплоемкостей

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad \text{и} \quad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

следует, что при $T \rightarrow 0$ они перестают зависеть от температуры:

$$C_V|_{T \rightarrow 0} = 0 \quad \text{и} \quad C_p|_{T \rightarrow 0} = 0. \quad (14.62)$$

Таким образом, при $T \rightarrow 0$ теплоемкости C_V и C_p становятся неотличимыми друг от друга.

Интересным представляется, на наш взгляд, подтверждение этого следствия из тепловой теоремы Нернста с привлечением результатов П. Дебая, полученных им на основании квантово-механических представлений. В частности, из закона Дебая для теплоемкости кристаллических структур следует, что у них при низких температурах ($T < 30$ К) изохорная теплоемкость пропорциональна третьей степени термодинамической температуры T :

$$C_V = \alpha_1 T^3. \quad (14.63)$$

Основываясь на аппарате характеристических функций, в работе [17] показано, что при этом разность изобарной и изохорной теплоемкостей становится пропорциональной седьмой степени T :

$$C_p - C_V = \alpha_2 T^7. \quad (14.64)$$

В формулах (14.63), (14.64) α_1 и α_2 – постоянные величины.

Рассмотрение (14.63), (14.64) свидетельствует о том, что при $T \rightarrow 0$, во-первых, изохорная теплоемкость стремится к нулю и, во-вторых, еще быстрее стремится к нулю разность изобарной и изохорной теплоемкостей:

$$C_V|_{T \rightarrow 0} \rightarrow 0, \quad (C_p - C_V)|_{T \rightarrow 0} \rightarrow 0. \quad (14.65)$$

Таким образом, получаем дополнительное подтверждение того, что при стремлении термодинамической температуры к нулю очень быстро исчезает различие между C_p и C_V , которые и сами при этом стремятся к нулю.

Учтем теперь, что изохорная теплоемкость равна

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V.$$

Тогда с привлечением (14.63) получаем для кристаллов, находящихся при низкой температуре:

$$C_V = \alpha_1 T^3 = T \frac{dS}{dT}. \quad (14.66)$$

Знак частной производной от энтропии по температуре опущен по той причине, что при очень низких температурах исчезает различие

между теплоемкостями кристаллов в изобарном, изохорном и, вероятно, в любом другом процессе.

С использованием (14.66) получаем дифференциал энтропии dS и энтропию S равными:

$$dS = \alpha_1 T^2 dT, \quad S = \alpha_1 T^3 / 3 + \text{const}, \quad (14.67)$$

и постоянное значение энтропии для кристаллов при $T \rightarrow 0$:

$$S|_{T \rightarrow 0} = S_0 = \text{const}. \quad (14.68)$$

Как показывают измерения, для некоторых веществ (сплавы, все аморфные тела, ряд химических соединений) при $T \rightarrow 0$ энтропия стремится не к нулю, а к конечной положительной величине, так как указанные вещества не находятся в равновесном состоянии: в них и при очень низких температурах идут малоинтенсивные процессы выравнивания термодинамических параметров.

В заключение отметим, что постоянство энтропии при $T \rightarrow 0$ означает, что в области абсолютного нуля температуры любая из изотерм совпадает с адиабатой $S_0 = \text{const}$, так как любой изотермический процесс при $T \rightarrow 0$ протекает как адиабатный и работа может совершаться только за счет внутренней энергии системы без теплообмена с окружающей средой. И, наоборот, нет отличия адиабатной системы от изотермической, так что путем, например, адиабатного расширения тела невозможно достичь абсолютного нуля температуры.

14.7. Доказательство тепловой теоремы В. Нернста и следствий из нее

Для доказательства тепловой теоремы В. Нернста и следствий из нее нам представилось целесообразным, следуя нашей работе [19], отдельно рассмотреть вопрос об особенностях протекания равновесного теплообмена, когда термодинамическая температура тела T стремится к нулю.

Выясним, каково поведение множителя dS в приводимой ниже формуле для расчета элементарного количества теплоты в предположении правомерности зависимости (1.24) и при $T \rightarrow 0$:

$$\delta Q_T = T dS.$$

1. Не делая различия между бесконечно малой разностью ε_T температуры тела T и охладителя ($T > \varepsilon_T$, $\varepsilon_T \rightarrow 0$) и модулем

бесконечно малого количества отводимой теплоты $\delta Q_T < 0$, для $\varepsilon_T = |\delta Q_T|$ в соответствии с (1.24) получаем

$$dS|_{T \rightarrow 0} = \frac{\delta Q_T}{T} = -\frac{\varepsilon_T}{T}. \quad (14.69)$$

Отметим, что здесь и далее при сравнении значений ε_T и δQ_T они полагаются безразмерными, например в системе СИ отнесенными к 1 К и 1 Дж соответственно.

Пусть приближение точки (ε_T, T) к началу координат $(0, 0)$ идет по кривой $T = T(\varepsilon_T)$, имеющей в нем вертикальную касательную (рис. 14.1). Покажем, что в области Ω_1 , ограниченной этой кривой и осью OT , правая часть (14.69) стремится к нулю при $(\varepsilon_T, T) \rightarrow (0, 0)$.

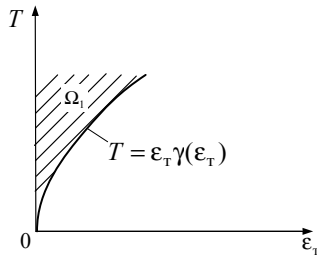


Рис. 14.1. Монотонная зависимость температуры T от ε_T

С учетом условия $T > \varepsilon_T$ зависимость $T = T(\varepsilon_T)$ можно записать, например, в виде

$$T = \varepsilon_T \cdot \gamma(\varepsilon_T), \quad (14.70)$$

где $\gamma(\varepsilon_T) \in (1, \infty)$, $\gamma(\varepsilon_T) \rightarrow \infty$, $\varepsilon_T \cdot \gamma(\varepsilon_T) \rightarrow 0$ при $\varepsilon_T \rightarrow 0$.

Выполнение условия $\varepsilon_T \cdot \gamma(\varepsilon_T) \rightarrow 0$ возможно, в частности, когда

$\gamma(\varepsilon_T) = k/\varepsilon_T^{1-\beta}$ при $\varepsilon_T < k^{1/\beta}$ ($k > 0$, $\beta \in (0; 1)$ – постоянные).

В этом случае зависимость T от ε_T на правой границе Ω_1 дается функциями, имеющими в окрестности точки $(0, 0)$ степенной вид $T = k\varepsilon_T^\beta$, для которых при $\beta = 1/2$ или $\beta = 1/3$ дуга квадратической или кубической параболы соответственно выступает в качестве части

правой границы клиновидной области Ω_1 , заштрихованной на рис. 14.1, примыкающей к точке $(0,0)$.

Именно в этой области вблизи точки $(0,0)$ при $\varepsilon_T < k^{\frac{1}{1-\beta}}$ правая часть (14.69) стремится к нулю при $(\varepsilon_T, T) \rightarrow (0,0)$.

Убедимся прежде всего в том, что если функция $T(0) = 0$, то она имеет в точке $(0,0)$ вертикальную касательную:

$$\begin{aligned} T'(0) &= \lim_{\varepsilon_T \rightarrow 0} \frac{T(\varepsilon_T) - T(0)}{\varepsilon_T - 0} = \lim_{\varepsilon_T \rightarrow 0} \frac{T(\varepsilon_T)}{\varepsilon_T} = \lim_{\varepsilon_T \rightarrow 0} \frac{\varepsilon_T \gamma(\varepsilon_T)}{\varepsilon_T} = \lim_{\varepsilon_T \rightarrow 0} \frac{\varepsilon_T \gamma(\varepsilon_T)}{\varepsilon_T} = \\ &= \lim_{\varepsilon_T \rightarrow 0} \gamma(\varepsilon_T) = \lim_{\varepsilon_T \rightarrow 0} k \varepsilon_T^{\beta-1} = +\infty. \end{aligned}$$

Далее вычислим в окрестности нуля термодинамической температуры значение dS при $T > \varepsilon_T$ и $\varepsilon_T \rightarrow 0$:

$$dS|_{T \rightarrow 0} = \frac{\varepsilon_T}{T} = \frac{\varepsilon_T}{\varepsilon_T \gamma(\varepsilon_T)} = \frac{1}{\gamma(\varepsilon_T)} = \frac{1}{k \varepsilon_T^{\beta-1}} = \frac{\varepsilon_T^{1-\beta}}{k} = \frac{\varepsilon_T^\delta}{k} \rightarrow 0, \quad (14.69')$$

где $\delta = 1 - \beta \in (0; 1)$.

2. Для $|\delta Q_T| < \varepsilon_T$ все полученные выше результаты остаются в силе, так как δQ_T находится в числителе формулы для расчета dS .

3. Рассмотрим общий случай, когда элементарное количество теплоты $|\delta Q_T|$ может быть не только меньше или равно разности температур ε_T , но и больше нее. Будем исходить из того, что если в некоторой окрестности точки $(0,0)$ плоскости $0|\delta Q_T|_{\varepsilon_T}$ выполняется неравенство

$$|\delta Q_T| \leq k \varepsilon_T, \quad (14.71)$$

то найдется положительное число Δ_1 такое, что для всех $|\delta Q_T| \leq \Delta_1$ формула (14.71) оказывается верной. Ясно, что при этом все точки области Ω_2 при $0 < |\delta Q_T| \leq \Delta_1$ лежат выше прямой $|\delta Q_T| = k \varepsilon_T$ в плоскости $0|\delta Q_T|_{\varepsilon_T}$ (рис. 14.2).

Нетрудно видеть, что полученные ранее результаты становятся частными случаями условия (14.71) при $k = 1$ и $k < 1$ соответственно.

Если же ось $0T$ в точке $(0,0)$ касается области Ω_3 на плоскости $0\varepsilon_T T$ и, в частности, при условии, что Ω_3 ограничена осью $0T$ и гра-

фиком функции, описанной в (14.70), то с учетом условия (14.71) имеем

$$dS|_{T \rightarrow 0} = \frac{\delta Q_T}{T} \Big|_{T \rightarrow 0} \leq \frac{k \varepsilon_T}{\varepsilon_T \gamma(\varepsilon_T)} \Big|_{\varepsilon_T \rightarrow 0} = \frac{k}{\gamma(\varepsilon_T)} \Big|_{\varepsilon_T \rightarrow 0} \rightarrow 0. \quad (14.72)$$

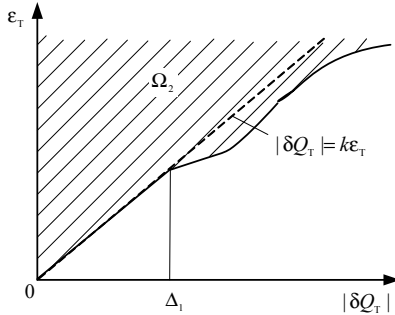


Рис. 14.2. Область выполнения неравенства (14.71) при $|\delta Q_T| \leq \Delta_1$

При этом условие $\varepsilon_T \gamma(\varepsilon_T) \rightarrow 0$ означает, что $T \rightarrow 0$, когда точка $(\varepsilon_T, T) \rightarrow (0, 0)$, находясь на графике функции (14.70). Причем, полагая $T(0) = \lim_{\varepsilon_T \rightarrow 0} \varepsilon_T \gamma(\varepsilon_T) = 0$, имеем

$$T'(0) = \lim_{\varepsilon_T \rightarrow 0+0} \frac{T(\varepsilon_T) - T(0)}{\varepsilon_T - 0} = \lim_{\varepsilon_T \rightarrow 0+0} \frac{\varepsilon_T \gamma(\varepsilon_T) - 0}{\varepsilon_T} = \lim_{\varepsilon_T \rightarrow 0} \gamma(\varepsilon_T) = +\infty, \quad (14.73)$$

т. е. график функции $T(\varepsilon_T)$ касается оси $0T$ справа (рис. 14.3).

Так как все пределы находятся при $|\delta Q_T| > 0$, $\varepsilon_T > 0$, то ясно, что речь идет о так называемой «правой» касательной, т. е. о касательной при $|\delta Q_T| \rightarrow 0+0$ в $0|\delta Q_T|_{\varepsilon_T}$ или при $\varepsilon_T \rightarrow 0+0$ в $0\varepsilon_T T$.

Если же возьмем какую-либо последовательность точек $(\varepsilon_T^{(n)}, T^{(n)}) \rightarrow (0, 0)$ в области Ω_3 , то имеем

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{T^{(n)} - 0}{\varepsilon_T^{(n)} - 0} \geq \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{T(\varepsilon_T^{(n)}) - 0}{\varepsilon_T^{(n)} - 0} = \lim_{\varepsilon_T \rightarrow 0} \frac{T(\varepsilon_T) - 0}{\varepsilon_T - 0} = T'(0) = +\infty, \quad (14.74)$$

так как график функции $T(\varepsilon_T)$ касается справа оси $0T$ в точке $(0, 0)$.

Если же точка $(|\delta Q_T|, \varepsilon_T)$ стремится к началу координат $(0,0)$, находясь в области Ω_4 , касающейся оси $0\varepsilon_T$ в точке $(0,0)$, например, если область Ω_4 ограничена осью $0\varepsilon_T$ и графиком функции $\varepsilon_T = \varphi(|\delta Q_T|)$, имеющим в точке $|\delta Q_T| = 0$ вертикальную касательную, т. е. если $\varphi(0) = 0$ и

$$\varphi'(|\delta Q_T|) = \lim_{|\delta Q_T| \rightarrow 0+0} \frac{\varphi(|\delta Q_T|)}{|\delta Q_T|} = +\infty, \quad (14.75)$$

то для любых $T > \varepsilon_T$ таких, что (ε_T, T) стремится к началу координат $(0,0)$ в области Ω_5 , при $|\delta Q_T| \rightarrow 0$ имеем в частности

$$\begin{aligned} dS|_{T \rightarrow 0} = \frac{|\delta Q_T|}{T} \Big|_{T \rightarrow 0} &= \frac{|\delta Q_T|}{\varphi(|\delta Q_T|)} \cdot \frac{\varphi(|\delta Q_T|)}{T} \Big|_{T \rightarrow 0} < \frac{|\delta Q_T|}{\varphi(|\delta Q_T|)} \cdot \frac{\varphi(|\delta Q_T|)}{\varepsilon_T} \Big|_{\varepsilon_T \rightarrow 0, |\delta Q_T| \rightarrow 0} \leq \\ &\leq \frac{|\delta Q_T|}{\varphi(|\delta Q_T|)} \Big|_{|\delta Q_T| \rightarrow 0} = \frac{1}{\varphi(|\delta Q_T|)/|\delta Q_T|} \Big|_{|\delta Q_T| \rightarrow 0} \rightarrow 0. \end{aligned} \quad (14.76)$$

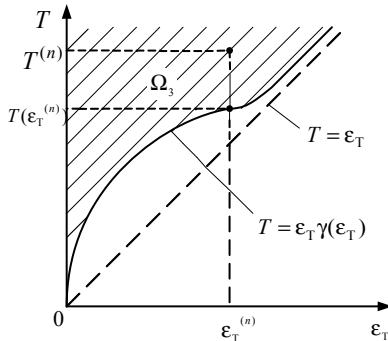


Рис. 14.3. Область выполнения предела (14.74)

В (14.76) учтено, что область Ω_4 задана неравенством $\varphi(|\delta Q_T|) < \varepsilon_T$, а область Ω_5 – неравенством $T > k\varepsilon_T$ (рис. 14.4, 14.5).

Приведенные рассуждения остаются в силе и для области Ω_6 , для которой $T > k\varepsilon_T$ при $\varepsilon_T < \Delta_2$ ($\Delta_2 > 0$ – некоторое положительное число) (рис. 14.6).

Нетрудно видеть, что область Ω_6 взаимозависимости T и ε_T является более широкой, нежели область Ω_5 .

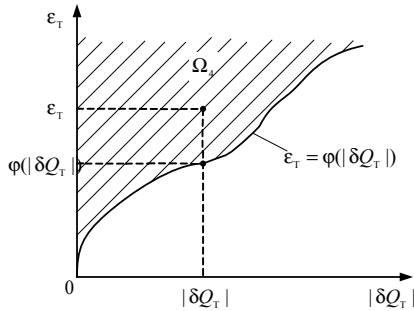


Рис. 14.4. Область Ω_4 взаимозависимости ε_T и $|\delta Q_T|$

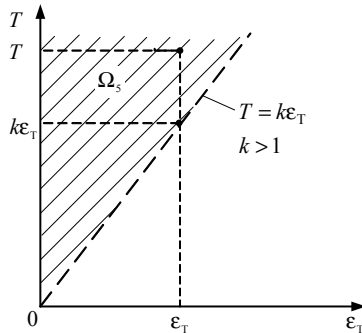


Рис. 14.5. Область Ω_5 взаимозависимости T и ε_T

Очевидно, что S является дифференцируемой функцией по переменным T , ε_T и δQ_T в рассмотренных областях. Тогда из формул (14.69'), (14.72) и (14.76) следует, что при $T \rightarrow 0$ вдоль кривой $T = T(\varepsilon_T)$ энтропия S охлаждаемого тела стремится к постоянной величине:

$$S|_{T \rightarrow 0} \rightarrow S_0 = \text{const.} \quad (14.77)$$

Тем самым *аналитически доказана тепловая теорема В. Нернста*.

Постоянная в правой части (14.77) равна $S(0,0)$ в предположении того, что энтропия S конечна в точке $(0,0)$. В частности, если

$S(0,0)=0$, то энтропия $S \rightarrow 0$ при $(\varepsilon_T, T) \rightarrow (0,0)$ в Ω_1, Ω_3 при изменении ε_T и $|\delta Q_T|$ в областях Ω_2, Ω_4 , причем для Ω_4 , вообще говоря, в более широком классе областей, включающих, например, области вида Ω_5 и Ω_6 . Этот вывод не противоречит приведенному в п. 14.6 предложению М. Планка.

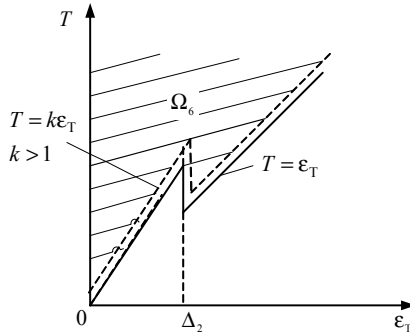


Рис. 14.6. Область Ω_6 взаимозависимости T и ε_T

Как и в п. 14.6, из формулы (14.77) следует, что при $T \rightarrow 0$ тела становятся неспособными к теплообмену и абсолютный нуль температуры недостижим.

Таким образом, в результате вышеизложенного доказано, что в рассмотренных областях величина dS является бесконечно малой и при $T \rightarrow 0$. Тогда в предельном переходе получаем

$$\lim_{T \rightarrow 0} \delta Q_T = \lim_{T \rightarrow 0} (TdS) = \lim_{T \rightarrow 0} T \cdot \lim_{T \rightarrow 0} dS = 0 \cdot 0 = 0. \quad (14.78)$$

Из формулы (14.78) следует, что при приближении к абсолютному нулю температуры в рассмотренных областях элементарное количество теплоты является бесконечно малой более высокого порядка, нежели каждый из множителей T и dS (14.78), т. е. оно становится сколь угодно малым.

Рассмотрим, наконец, поведение теплоемкости $C(T)$ при приближении к абсолютному нулю температуры и с этой целью проведем анализ формулы (4.4):

$$C(T) = \frac{\delta Q_T}{dT}.$$

По определению дифференциала независимой переменной в точке $T = 0$ выполняется соотношение

$$dT = T - 0 = T,$$

и вместо (4.4) получаем равенство

$$C(T)|_{T \rightarrow 0} = \frac{\delta Q_T}{T}, \quad (14.79)$$

из которого на основании (14.69), (14.72) и (14.76) следует, что при $T \rightarrow 0$ в областях Ω_2 и Ω_4 к нулю стремится и теплоемкость тела $C(T)$:

$$C(T)|_{T \rightarrow 0} \rightarrow 0. \quad (14.80)$$

Полученный результат относится, в частности, к изохорной C_V и изобарной C_p теплоемкостям, так как он не связан с условиями протекания теплообмена. Из этого следует прежде всего, что при $T \rightarrow 0$ теплоемкости C_V и C_p становятся неотличимыми друг от друга. Кроме того, в известных формулах для их определения применительно к термодформационной системе

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad \text{и} \quad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

при $T \rightarrow 0$ можно опустить условия сопряжения $V = \text{const}$ и $p = \text{const}$ и записать:

$$C_V = \frac{dU}{dT} \quad \text{и} \quad C_p = \frac{dH}{dT}. \quad (14.81)$$

Тогда на основании формулы (14.81) получаем соответственно:

$$\frac{dU}{dT}|_{T \rightarrow 0} \rightarrow 0 \quad \text{и} \quad \frac{dH}{dT}|_{T \rightarrow 0} \rightarrow 0. \quad (14.82)$$

Следовательно, при приближении к абсолютному нулю температуры внутренняя энергия тела U и его энтальпия H стремятся к неотличимым друг от друга постоянным значениям. К ним стремятся также свободная внутренняя энергия $F = U - T \cdot S$ и свободная энтальпия $\Phi = H - T \cdot S$.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

К п. 1

1. Дайте определения и примеры системы, окружающей среды и контрольной поверхности.
2. Дайте определение понятия внутренней энергии системы.
3. Сформулируйте первый закон термодинамики для закрытой системы.
4. Сформулируйте первый закон термодинамики для закрытой термодиформационной системы.
5. Укажите термодинамические параметры системы.
6. Какова общая формула для расчета элементарного количества энергетического воздействия на систему?
7. Какова формула для расчета элементарного количества теплоты и работы изменения объема?
8. Приведите калорическую форму первого закона термодинамики.
9. Приведите термическое уравнение состояния идеального газа по Клапейрону и Клапейрону – Менделееву.
10. Приведите уравнение состояния Ван-дер-Ваальса.
11. Перечислите способы задания состава газовой смеси.
12. Приведите формулы для массового, мольного и объемного задания состава газовой смеси.
13. Приведите формулы для расчета газовой постоянной, теплоемкости, а также для расчета изменений внутренней энергии и энтропии смеси идеальных газов.
14. Какова формулировка принципа стабильности системы в общем виде и для термодиформационной системы в частности?
15. Укажите взаимосвязь принципа стабильности системы с принципом Ле Шателье и с принципом Ле Шателье – Брауна.

К п. 2

1. Дайте определение и укажите свойства равновесных взаимодействий системы с окружающей средой.
2. Укажите диаграммы, в которых анализируются квазистатические процессы термодиформационной системы.
3. Укажите, каким образом в диаграммах $p-v$ и $T-s$ определяются механическая работа и количество теплоты в квазистатических процессах.
4. Дайте определение и укажите свойства неравновесных взаимодействий системы с окружающей средой.
5. Сформулируйте второе начало термодинамики по Р. Клаузиусу.
6. Сформулируйте второе начало термодинамики по М. Планку.
7. Какова взаимосвязь квазистатических и нестатических процессов с обратимыми и необратимыми процессами?

К п. 3

1. Дайте определение для характеристической функции.
2. Укажите характеристические функции термодинамики.
3. Приведите вывод четырех дифференциальных соотношений термодинамики (уравнений Максвелла).
4. Приведите примеры эффективности использования дифференциальных соотношений термодинамики в исследовании свойств вещества.
5. Приведите примеры использования дифференциальных соотношений термодинамики в исследовании зависимости внутренней энергии и энтальпии от параметров p, v, T .
6. Приведите примеры использования дифференциальных соотношений термодинамики в доказательстве тождественности идеально-газовой и абсолютной (термодинамической) температуры.
7. Перечислите термодинамические потенциалы и приведите уравнения для их дифференциала.
8. Дайте вывод формулы для потенциала химического взаимодействия и фазового перехода.

К п. 4

1. Дайте определение теплоемкости вещества и приведите формулу для расчета количества теплоты с ее использованием.
2. Дайте определение изохорной и изобарной теплоемкостей и укажите связь между ними для нормальных веществ.
3. Приведите соотношение Р. Майера между теплоемкостями c_p и c_v идеального газа.
4. Какова связь между массовыми истинной и средней теплоемкостями вещества?
5. Приведите расчет изменения внутренней энергии и энтальпии любого вещества и идеального газа.
6. Приведите расчет зависимости теплоемкостей c_p и c_v от термодинамических параметров для любого вещества и идеального газа.
7. Дайте качественное объяснение росту теплоемкостей c_p и c_v для газа при увеличении температуры.
8. Укажите границы применимости теплоемкости в фундаментальных уравнениях термодинамики.

К п. 5

1. Дайте определение политропного процесса.
2. Как устанавливается показатель политропы?
3. Укажите связь между параметрами системы на линии политропного процесса и в основных процессах.
4. Приведите расчет работы изменения объема в политропном процессе и в основных процессах.

5. Приведите расчет количества теплоты в политропном процессе и в основных процессах.
6. Приведите расчет изменения энтропии в политропном процессе и в основных процессах.
7. Дайте обоснование графическому изображению политропного процесса и основных процессов в $p - v$ - и $T - s$ -диаграммах.
8. Дайте определение влагосодержания и относительной влажности воздуха.
9. Дайте определение температуры точки росы и температуры мокрого термометра.
10. Приведите формулы для расчета изменения энтальпии влажного воздуха и воздуха, находящегося в состоянии смешанного тумана.
11. Укажите вид $H - d$ -диаграммы для влажного воздуха.
12. Изобразите в $H - d$ -диаграмме процессы нагревания (охлаждения) воздуха в поверхностных и «мокрых» теплообменниках, увлажнения воздуха паром, десорбции влаги и теоретической сушки влажных тел.

К п. 6

1. Сформулируйте упрощающие предпосылки к термодинамическому анализу потока.
2. Сформулируйте первый закон термодинамики для потока в неподвижной и подвижной системе координат.
3. Как учитываются влияние внешнего теплообмена и теплоты трения в первом законе термодинамики для потока?
4. Дайте вывод формулы для работы сил давления в потоке.
5. Сформулируйте первый закон термодинамики для адиабатного потока в неподвижном канале.
6. Сформулируйте термическую форму первого закона термодинамики для адиабатного потока в неподвижном канале.
7. Дайте вывод формулы для скорости потока в произвольном сечении неподвижного канала.
8. Дайте вывод формулы для распределения плотности потока массы по длине неподвижного канала.
9. Опишите особенности распространения звуковых (акустических) возмущений.
10. Опишите конструкцию сопла Лаваля.
11. Дайте кинематический анализ течения в сопле переменного поперечного сечения в направлении потока.
12. Опишите устройство осевого турбокомпрессора и газовой турбины и их работу.
13. Укажите на особенности течения в межлопаточном канале осевого турбокомпрессора и газовой турбины.
14. Как изменяются по тракту турбомшины статическое давление, абсолютная и относительная скорости?
15. Как производится расчет технической работы турбомшины?

16. Опишите эксперимент по исследованию процесса дросселирования.
17. Дайте вывод формулы для расчета величины дифференциального и интегрального дроссель-эффекта.
18. Как влияют свойства вещества и его параметры перед дросселем на величину дифференциального и интегрального дроссель-эффекта?
19. Опишите эксперимент по исследованию вихревого эффекта.
20. Приведите методику расчета температуры холодной и горячей части потока в вихревой трубе.

К п. 7

1. Дайте определения гомогенной и гетерогенной систем.
2. Дайте определения и приведите примеры фазовых и агрегатных различий.
3. Укажите различия между фазовыми переходами первого и второго рода.
4. Сформулируйте правило фаз Гиббса и примените его для инвариантной, бивариантной и унитарной системы.
5. Дайте определения компонента и ингредиента.
6. Дайте определение состояния вещества в тройной точке.
7. Перечислите отличия идеального и реального газов.
8. Перечислите термические коэффициенты для описания свойств вещества.
9. Изобразите экспериментально установленную кривую Бойля для углекислоты.
10. Постройте кривую Бойля для ван-дер-ваальсова вещества.
11. Дайте определение критического состояния вещества.
12. Изобразите изотерму Эндрюса в $p-v$ - и $T-s$ -диаграммах.
13. Опишите состояние вещества в критической точке.
14. Дайте вывод уравнения Клапейрона – Клаузиуса для фазового перехода первого рода.
15. Объясните физический смысл уравнения Пойнтинга.

К п. 8

1. Опишите прямые и обратные круговые процессы (циклы) и дайте их изображение в $p-v$ - и $T-s$ -диаграммах.
2. Опишите работу теплового двигателя по циклу Карно.
3. Изобразите цикл Карно в $p-v$ - и $T-s$ -диаграммах.
4. Дайте вывод термического КПД цикла Карно.
5. Укажите, от каких термодинамических параметров зависит термический КПД цикла Карно.
6. Как связаны между собой термические КПД цикла Карно и произвольного цикла теплового двигателя?
7. Дайте описание использования цикла Карно в качестве калориметрического термометра.
8. Дайте способ определения шкалы абсолютной (термодинамической) температуры.

9. Опишите работу теплового двигателя по циклу Стирлинга.
10. Изобразите цикл Стирлинга в $p-v$ - и $T-s$ -диаграммах.
11. Проведите сравнительный анализ циклов Карно и Стирлинга в $p-v$ - и $T-s$ -диаграммах.
12. Объясните, по какой причине давление конца сжатия рабочего тела – газа в цикле Стирлинга меньше, чем в цикле Карно.

К п. 9

1. Приведите вывод формулы Гюи – Стодолы для расчета потерь работоспособности в любом процессе.
2. Дайте определение понятия эксергии.
3. Чему равны эксергия теплоты и потери эксергии теплоты в процессе теплообмена?
4. Чему равна эксергия рабочего тела?
5. Как определяется эксергия потока?
6. Дайте определение эксергетического КПД и формулу для его расчета.

К п. 10

1. Изобразите $p-V$ -диаграмму работы поршневого теплового двигателя.
2. Перечислите отличия действительных и обратимых циклов тепловых двигателей.
3. Опишите схему работы бензинового двигателя.
4. Опишите обратимый цикл ДВС с изохорным подводом теплоты (цикл Отто) и изобразите его в $p-v$ - и $T-s$ -диаграммах.
5. Дайте вывод термического КПД цикла Отто и укажите его зависимость от параметров цикла.
6. Опишите обратимый цикл ДВС с изобарным подводом теплоты (цикл Дизеля) и изобразите его в $p-v$ - и $T-s$ -диаграммах.
7. Приведите вывод термического КПД цикла Дизеля и укажите его зависимость от параметров цикла.
8. Опишите обратимый цикл ДВС со смешанным подводом теплоты (цикл Тринклера – Сабатэ) и изобразите его в $p-v$ - и $T-s$ -диаграммах.
9. Приведите вывод термического КПД цикла Тринклера – Сабатэ и укажите его зависимость от параметров цикла.
10. Опишите схему работы ГТУ с изобарным и изохорным подводом теплоты.
11. Опишите обратимый цикл ГТУ с изохорным подводом теплоты (цикл Хамфри) и изобразите его в $p-v$ - и $T-s$ -диаграммах.
12. Приведите вывод термического КПД цикла Хамфри и укажите его зависимость от параметров цикла.
13. Опишите обратимый цикл ГТУ с изобарным подводом теплоты (цикл Брайтона) и изобразите его в $p-v$ - и $T-s$ -диаграммах.
14. Дайте вывод термического КПД цикла Брайтона и укажите его зависимость от параметров цикла.

15. Опишите схему работы ГТУ с регенерацией теплоты.
16. Изобразите цикл ГТУ с регенерацией теплоты в $p-v$ - и $T-s$ -диаграммах и покажите его преимущества.
17. Опишите схему работы ПВРД при изохорном и изобарном подводе теплоты.
18. Опишите обратимый цикл ПВРД с изохорным подводом теплоты и изобразите его в $p-v$ - и $T-s$ -диаграммах.
19. Дайте вывод термического КПД цикла ПВРД с изохорным подводом теплоты и укажите его зависимость от параметров цикла.
20. Опишите обратимый цикл ПВРД с изобарным подводом теплоты и изобразите его в $p-v$ - и $T-s$ -диаграммах.
21. Дайте вывод термического КПД цикла ПВРД с изобарным подводом теплоты и укажите его зависимость от параметров цикла.
22. Опишите схему работы ТРД при изохорном и изобарном подводе теплоты.
23. Опишите обратимый цикл ТРД с изохорным подводом теплоты и изобразите его в $p-v$ - и $T-s$ -диаграммах.
24. Дайте вывод термического КПД цикла ТРД с изохорным подводом теплоты и укажите его зависимость от параметров цикла.
25. Опишите обратимый цикл ТРД с изобарным подводом теплоты и изобразите его в $p-v$ - и $T-s$ -диаграммах.
26. Дайте вывод термического КПД цикла ТРД с изобарным подводом теплоты и укажите его зависимость от параметров цикла.
27. Опишите схему работы ТРД с форсажем и изобразите соответствующий теоретический цикл в $p-v$ - и $T-s$ -диаграммах.
28. Оцените энергетическую эффективность форсирования ТРД.
29. Опишите схему работы ракетного двигателя и приведите обратимый цикл ЖРД в $p-v$ - и $T-s$ -диаграммах.

К п. 11

1. Опишите схему работы одноступенчатого поршневого компрессора.
2. Изобразите $p-V$ -диаграмму работы одноступенчатого поршневого компрессора.
3. Изобразите обратимый цикл работы одноступенчатого поршневого компрессора в $p-V$ -диаграмме.
4. Опишите схему работы многоступенчатого поршневого компрессора.
5. Изобразите обратимый цикл работы многоступенчатого поршневого компрессора в $p-V$ - и $T-s$ -диаграммах.
6. Каковы преимущества применения многоступенчатого сжатия?
7. Дайте вывод формулы для расчета технической работы компрессора.
8. Изобразите $p-V$ -диаграмму работы одноступенчатого поршневого компрессора при наличии вредного пространства.

9. Изобразите обратимый цикл работы одноступенчатого поршневого компрессора с вредным пространством в $p - V$ -диаграмме.

10. Каковы уточнения в описании и расчете технической работы компрессора?

К п. 12

1. Приведите фазовые диаграммы для однокомпонентных веществ.

2. Объясните построение диаграмм состояния $p - v$, $T - s$ и $h - s$ для воды и водяного пара.

3. Опишите схему работы паросиловой установки по циклу Карно.

4. Изобразите цикл Карно в $p - v$ -, $T - s$ - и $h - s$ -диаграммах.

5. Опишите схему работы паросиловой установки по циклу Ренкина.

6. Изобразите цикл Ренкина в $p - v$ -, $T - s$ - и $h - s$ -диаграммах.

7. Опишите схему работы паросиловой установки с перегревом пара.

8. Изобразите паросиловой цикл с перегревом пара в $p - v$ -, $T - s$ - и $h - s$ -диаграммах.

9. Опишите схему работы паросиловой установки с промежуточным перегревом пара.

10. Изобразите цикл паросиловой установки с промежуточным перегревом пара в $p - v$ -, $T - s$ - и $h - s$ -диаграммах.

11. Опишите схему работы паросиловой установки с регенерацией теплоты.

12. Изобразите цикл паросиловой установки с регенерацией теплоты в $p - v$ -, $T - s$ - и $h - s$ -диаграммах.

13. Приведите основные зависимости для расчета количества теплоты, работы и термического КПД для циклов паросиловых установок.

К п. 13

1. Укажите свойства рабочих тел машин для производства умеренного и глубокого холода.

2. Изобразите цикл Карно для холодильных машин в $p - v$ - и $T - s$ -диаграммах.

3. Выведите формулу для холодильного коэффициента цикла Карно.

4. Приведите схему работы газовой холодильной машины.

5. Изобразите обратимый цикл газовой холодильной машины в $p - v$ - и $T - s$ -диаграммах.

6. Выведите формулу для холодильного коэффициента газовой холодильной машины.

7. Укажите факторы, приводящие к уменьшению холодопроизводительности газовой холодильной машины.

8. Изобразите цикл Карно для парокомпрессионной холодильной машины в $p - v$ - и $T - s$ -диаграммах.

9. Изобразите в $p - v$ - и $T - s$ -диаграммах цикл работы парокомпрессионной холодильной машины с дросселированием жидкости.

10. Опишите схему работы холодильной машины с перегревом пара и дросселированием жидкости.

11. Изобразите в $p-v$ - и $T-s$ -диаграммах цикл работы парокompрессионной холодильной машины с перегревом пара и дросселированием жидкости.

12. Опишите схему работы холодильной машины с дросселированием жидкости в промежуточные сосуды.

13. Изобразите в $p-v$ - и $T-s$ -диаграммах цикл работы парокompрессионной холодильной машины с дросселированием жидкости в промежуточные сосуды.

14. Опишите принципиальную схему работы теплового насоса по циклу Карно.

15. Изобразите цикл Карно для теплового насоса в $p-v$ - и $T-s$ -диаграммах.

16. Опишите схему работы газового теплового насоса.

17. Изобразите обратимый цикл газового теплового насоса в $p-v$ - и $T-s$ -диаграммах.

18. Изобразите обратимый цикл совмещенного термотрансформатора в $T-s$ -диаграмме.

19. Каковы термодинамические основы производства глубокого холода?

20. Опишите схему работы установки глубокого холода по циклу Линде.

21. Изобразите цикл Линде в $T-s$ -диаграмме.

22. Опишите схему работы установки глубокого холода по циклу Клода.

23. Изобразите цикл Клода в $T-s$ -диаграмме.

24. Опишите схему работы установки Капицы для сжижения воздуха.

25. Изобразите цикл Капицы для сжижения воздуха.

26. Опишите схему работы установки Капицы для сжижения гелия.

27. Изобразите цикл Капицы для сжижения гелия.

К п. 14

1. Укажите особенности химических взаимодействий системы с окружающей средой и фазовых переходов.

2. Опишите процесс перераспределения массы при химических взаимодействиях и фазовых переходах.

3. Укажите неравенство и равенство, которые соответствуют химическим взаимодействиям и фазовым переходам и наступлению равновесия в них.

4. Приведите конкретный вид условий протекания химических взаимодействий и фазовых переходов и их прекращения при различных сопряжениях системы с окружающей средой.

5. Опишите термодинамический анализ химически реагирующей смеси газов.

6. Опишите термодинамический анализ фазовых переходов при кипении жидкости.

7. Сформулируйте третий закон термодинамики по В. Нернсту и М. Планку.

8. Каково поведение изохорной и изобарной теплоемкости при $T \rightarrow 0$?

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Таблица П. 1.1

Молекулярные массы, плотности при нормальных условиях
($t = 0^\circ\text{C}$, $p = 760$ мм рт. ст.) и газовые постоянные некоторых газов

Вещество	Химическое обозначение	Молекулярная масса	Плотность ρ , кг/м ³	Газовая постоянная R , Дж/(кг·К)
Воздух	–	28,96	1,293	287,0
Кислород	O ₂	32,00	1,429	259,8
Азот	N ₂	28,026	1,251	296,8
Гелий	He	4,003	0,179	2078,0
Аргон	Ar	39,994	1,783	208,2
Водород	H ₂	2,016	0,090	4124,0
Оксид углерода	CO	28,01	1,250	296,8
Диоксид углерода	CO ₂	44,01	1,977	188,9
Сернистый газ	SO ₂	64,06	2,926	129,8
Метан	CH ₄	16,032	0,717	518,8
Этилен	C ₂ H ₄	28,052	1,251	296,6
Коксовый газ	–	11,50	0,515	721,0
Аммиак	NH ₃	17,032	0,771	488,3
Вода	H ₂ O	18,016	0,804	461,5

Таблица П. 1.2*

Удельная массовая теплоемкость кислорода O₂

Температура	Истинная теплоемкость при $t^\circ\text{C}$, кДж/(кг·К)		Средняя теплоемкость в интервале от 0 до $t^\circ\text{C}$, кДж/(кг·К)	
	c_p	c_v	c_{pm}	c_{vm}
$t, ^\circ\text{C}$				
0	0,9148	0,6550	–	–
100	0,9337	0,6738	0,9232	0,6632
200	0,9630	0,7031	0,9353	0,6753
300	0,9948	0,7349	0,9500	0,6900
400	1,0237	0,7638	0,9651	0,7051

* Содержание табл. П. 1.2–П. 1.9 заимствовано из работы: Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. – М.: Наука, 1972. – 720 с. Данные этих таблиц приведены для давления $p = 735,6$ мм рт. ст.

Температура	Истинная теплоемкость при $t^{\circ}\text{C}$, кДж/(кг·К)		Средняя теплоемкость в интервале от 0 до $t^{\circ}\text{C}$, кДж/(кг·К)	
500	1,0484	0,7886	0,9793	0,7193
600	1,0688	0,8090	0,9927	0,7327
700	1,0858	0,8260	1,0048	0,7448
800	1,1001	0,8403	1,0157	0,7557
900	1,1120	0,8521	1,0258	0,7658
1000	1,1223	0,8625	1,0350	0,7750
1100	1,1318	0,8719	1,0434	0,7834
1200	1,1403	0,8804	1,0509	0,7913
1300	1,1485	0,8887	1,0580	0,7984
1400	1,1562	0,8964	1,0647	0,8051
1500	1,1638	0,9040	1,0714	0,8114
1600	1,1713	0,9114	1,0773	0,8173
1700	1,1786	0,9188	1,0831	0,8231
1800	1,1858	0,9259	1,0886	0,8286
1900	1,1930	0,9331	1,0940	0,8340
2000	1,2002	0,9403	1,0990	0,8390
2100	1,2074	0,9475	1,1041	0,8441
2200	1,2146	0,9545	1,1087	0,8491
2300	1,2213	0,9614	1,1137	0,8537
2400	1,2279	0,9681	1,1183	0,8583
2500	1,2344	0,9746	1,1229	0,8629
2600	1,2409	0,9810	1,1271	0,8675
2700	1,2472	0,9874	1,1313	0,8717

Таблица П. 1.3

Удельная массовая теплоемкость азота N_2

Температура	Истинная теплоемкость при $t^{\circ}\text{C}$, кДж/(кг·К)		Средняя теплоемкость в интервале от 0 до $t^{\circ}\text{C}$, кДж/(кг·К)		
	$t, ^{\circ}\text{C}$	c_p	c_v	c_{pm}	c_{vm}
0		1,0389	0,7422	—	—
100		1,0419	0,7437	1,0404	0,7427
200		1,0516	0,7549	1,0434	0,7465
300		1,0687	0,7720	1,0488	0,7519
400		1,0910	0,7943	1,0567	0,7599
500		1,1150	0,8183	1,0660	0,7691

Температура	Истинная теплоемкость при $t^{\circ}\text{C}$, кДж/(кг·К)		Средняя теплоемкость в интервале от 0 до $t^{\circ}\text{C}$, кДж/(кг·К)	
	c_p	c_v	c_{pm}	c_{vm}
600	1,1389	0,8423	1,0760	0,7792
700	1,1611	0,8644	1,0869	0,7900
800	1,1811	0,8844	1,0974	0,8005
900	1,1989	0,9022	1,1078	0,8110
1000	1,2146	0,9179	1,1179	0,8210
1100	1,2283	0,9316	1,1271	0,8302
1200	1,2407	0,9437	1,1359	0,8395
1300	1,2513	0,9543	1,1447	0,8478
1400	1,2606	0,9636	1,1526	0,8558
1500	1,2687	0,9716	1,1602	0,8633
1600	1,2759	0,9788	1,1673	0,8704
1700	1,2823	0,9852	1,1736	0,8771
1800	1,2881	0,9910	1,1798	0,8830
1900	1,2933	0,9963	1,1857	0,8889
2000	1,2980	1,0009	1,1911	0,8943
2100	1,3021	1,0051	1,1966	0,8997
2200	1,3060	1,0090	1,2012	0,9048
2300	1,3096	1,0126	1,2058	0,9094
2400	1,3129	1,0158	1,2104	0,9136
2500	1,3159	1,0188	1,2142	0,9177

Таблица П. 1.4

Удельная массовая теплоемкость оксида углерода CO

Температура	Истинная теплоемкость при $t^{\circ}\text{C}$, кДж/(кг·К)		Средняя теплоемкость в интервале от 0 до $t^{\circ}\text{C}$, кДж/(кг·К)	
	c_p	c_v	c_{pm}	c_{vm}
0	1,0397	0,7429	–0	–
100	1,0447	0,7478	1,0417	0,7448
200	1,0584	0,7616	0,0463	0,7494
300	1,0801	0,7833	1,0538	0,7570
400	1,1058	0,8090	1,0634	0,7666
500	1,1320	0,8351	1,0748	0,7775
600	1,1568	0,8599	1,0861	0,7892
700	1,1790	0,8822	1,0978	0,8009

Температура	Истинная теплоемкость при $t^{\circ}\text{C}$, кДж/(кг·К)		Средняя теплоемкость в интервале от 0 до $t^{\circ}\text{C}$, кДж/(кг·К)	
	c_p	c_v	c_{pm}	c_{vm}
800	1,1986	0,9018	1,1091	0,8122
900	1,2158	0,9190	1,1200	0,8231
1000	1,2306	0,9338	1,1304	0,8336
1100	1,2433	0,9465	1,1401	0,8432
1200	1,2546	0,9577	1,1493	0,8566
1300	1,2643	0,9674	1,1577	0,8608
1400	1,2726	0,9758	1,1656	0,8688
1500	1,2801	0,9833	1,1731	0,8763
1600	1,2867	0,9898	1,1798	0,8830
1700	1,2925	0,9956	1,1865	0,8893
1800	1,2978	1,0009	1,1924	0,8956
1900	1,3024	1,0055	1,1983	0,9014
2000	1,3066	1,0097	1,2033	0,9064
2100	1,3105	1,0136	1,2083	0,9115
2200	1,3139	1,0170	1,2129	0,9161
2300	1,3172	1,0203	1,2175	0,9207
2400	1,3202	1,0233	1,2217	0,9249
2500	1,3228	1,0260	1,2259	0,9291

Таблица П. 1.5

Удельная массовая теплоемкость диоксида углерода CO_2

Температура	Истинная теплоемкость при $t^{\circ}\text{C}$, кДж/(кг·К)		Средняя теплоемкость в интервале от 0 до $t^{\circ}\text{C}$, кДж/(кг·К)	
	c_p	c_v	c_{pm}	c_{vm}
0	0,8148	0,6259	—	—
100	0,9136	0,7246	0,8658	0,6770
200	0,9927	0,8038	0,9102	0,7214
300	1,0569	0,8680	0,9487	0,7599
400	1,1102	0,9206	0,9826	0,7938
500	1,1546	0,9657	1,0128	0,8240
600	1,1918	1,0029	1,0396	0,8508
700	1,2230	1,0341	1,0639	0,8746
800	1,2492	1,0603	1,0852	0,8964
900	1,2713	1,0824	1,1045	0,9157
1000	1,2900	1,1011	1,1225	0,9332

Температура	Истинная теплоемкость при $t^{\circ}\text{C}$, кДж/(кг·К)		Средняя теплоемкость в интервале от 0 до $t^{\circ}\text{C}$, кДж/(кг·К)	
	c_p	c_v	c_{pm}	c_{vm}
1100	1,3059	1,1170	1,1384	0,9496
1200	1,3195	1,1306	1,1530	0,9638
1300	1,3312	1,1423	1,1660	0,9772
1400	1,3413	1,1524	1,1782	0,9893
1500	1,3499	1,1610	1,1895	1,0006
1600	1,3574	1,1684	1,1995	1,0107
1700	1,3638	1,1749	1,2091	1,0203
1800	1,3694	1,1805	1,2179	1,0291
1900	1,3742	1,1853	1,2259	1,0371
2000	1,3782	1,1893	1,2334	1,0446
2100	1,3815	1,1926	1,2405	1,0517
2200	1,3842	1,1953	1,2468	1,0580
2300	1,3862	1,1973	1,2531	1,0639
2400	1,3874	1,1985	1,2586	1,0697
2500	1,3880	1,1990	1,2636	1,0748

Таблица П. 1.6

Удельная массовая теплоемкость водорода H_2

Температура	Истинная теплоемкость при $t^{\circ}\text{C}$, кДж/(кг·К)		Средняя теплоемкость в интервале от 0 до $t^{\circ}\text{C}$, кДж/(кг·К)	
	c_p	c_v	c_{pm}	c_{vm}
0	14,1949	10,0704	—	—
100	14,4484	10,3239	14,353	10,228
200	14,5045	10,3800	14,421	10,297
300	14,5332	10,4087	14,446	10,322
400	14,5813	10,4568	14,477	10,353
500	14,6622	10,5377	14,509	10,384
600	14,7783	10,6538	14,542	10,417
700	14,9301	10,8056	14,587	10,463
800	15,1151	10,9906	14,641	10,517
900	15,3120	11,1875	14,706	10,581
1000	15,5179	11,3934	14,776	10,652
1100	15,7356	11,6111	14,853	10,727
1200	15,9499	11,8254	14,934	10,809

Температура	Истинная теплоемкость при $t^{\circ}\text{C}$, кДж/(кг·К)		Средняя теплоемкость в интервале от 0 до $t^{\circ}\text{C}$, кДж/(кг·К)	
	c_p	c_v	c_{pm}	c_{vm}
1300	16,1657	12,0412	15,023	10,899
1400	16,3690	12,2446	15,113	10,988
1500	16,5649	12,4400	15,202	11,077
1600	16,7470	12,6225	15,294	11,169
1700	16,9216	12,7971	15,383	11,258
1800	17,0858	12,9613	15,472	11,347
1900	17,2436	13,1190	15,561	11,437
2000	17,3889	13,2644	15,649	11,524
2100	17,5258	13,4013	15,736	11,611
2200	17,6612	13,5367	15,819	11,694
2300	17,7837	13,6592	15,902	11,798
2400	17,9018	13,7773	15,983	11,858
2500	18,0139	13,8894	16,064	11,937
2600	18,1200	13,9955	16,141	12,016
2700	18,2197	14,0952	16,215	12,091

Таблица П. 1.7

Удельная массовая теплоемкость водяного пара H_2O

Температура	Истинная теплоемкость при $t^{\circ}\text{C}$, кДж/(кг·К)		Средняя теплоемкость в интервале от 0 до $t^{\circ}\text{C}$, кДж/(кг·К)	
	c_p	c_v	c_{pm}	c_{vm}
0	1,8594	1,3979	–	–
100	1,8903	1,4287	1,8728	1,4114
200	1,9407	1,4792	1,8937	1,4323
300	2,0002	1,5387	1,9192	1,4574
400	2,0643	1,6028	1,9477	1,4863
500	2,1318	1,6702	1,9778	1,5160
600	2,2015	1,7400	2,0092	1,5474
700	2,2730	1,8115	2,0419	1,5805
800	2,3451	1,8835	2,0754	1,6140
900	2,4152	1,9537	2,1097	1,6483
1000	2,4824	2,0209	2,1436	1,6823
1100	2,5454	2,0839	2,1771	1,7158
1200	2,6040	2,1424	2,2106	1,7488
1300	2,6586	2,1970	2,2429	1,7815

Температура	Истинная теплоемкость при $t^{\circ}\text{C}$, кДж/(кг·К)		Средняя теплоемкость в интервале от 0 до $t^{\circ}\text{C}$, кДж/(кг·К)	
	c_p	c_v	c_{pm}	c_{vm}
1400	2,7088	2,2472	2,2743	1,8129
1500	2,7553	2,2937	2,3048	1,8434
1600	2,7980	2,3365	2,3346	1,8728
1700	5,8382	2,3767	2,3630	1,9016
1800	2,8742	2,4127	4,3907	1,9293
1900	2,9072	2,4457	2,4166	1,9552
2000	2,9379	2,4764	2,4422	1,9804
2100	2,9668	2,5052	2,4664	2,0051
2200	2,9935	2,5319	2,4895	2,0281
2300	3,0179	2,5563	2,5121	2,0503
2400	3,0406	2,5791	2,5334	2,0720
2500	3,0618	2,6002	2,5544	2,0926
2600	3,0820	2,6204	2,5745	2,1131
2700	3,1008	2,6393	2,5937	2,1323
2800	3,1187	2,6572	2,6121	2,1508
2900	3,1354	2,6739	2,6297	2,1683

Таблица П. 1.8
Удельная массовая теплоемкость сернистого газа SO_2

Температура	Истинная теплоемкость при $t^{\circ}\text{C}$, кДж/(кг·К)		Средняя теплоемкость в интервале от 0 до $t^{\circ}\text{C}$, кДж/(кг·К)	
	c_p	c_v	c_{pm}	c_{vm}
0	0,6065	0,4764	–	–
100	0,6620	0,5320	0,636	0,507
200	0,7111	0,5810	0,662	0,532
300	0,7529	0,6229	0,687	0,557
400	0,7843	0,6542	0,708	0,578
500	0,8072	0,6772	0,724	0,595
600	0,8255	0,6954	0,737	0,607
700	0,8392	0,7092	0,754	0,624
800	0,8497	0,7196	0,762	0,632
900	0,8587	0,7287	0,775	0,645
1000	0,8653	0,7352	0,783	0,653
1100	0,8706	0,7406	0,791	0,662

Удельная массовая теплоемкость воздуха

Температура $t, ^\circ\text{C}$	Истинная теплоемкость при $t^\circ\text{C}$, кДж/(кг·К)		Средняя теплоемкость в интервале от 0 до $t^\circ\text{C}$, кДж/(кг·К)	
	c_p	c_v	c_{pm}	c_{vm}
0	1,0039	0,7168	–	–
100	1,0106	0,7234	1,0061	0,7193
200	1,0247	0,7376	1,0115	0,7243
300	1,0451	0,7580	1,0191	0,7319
400	1,0689	0,7816	1,0283	0,7415
500	1,0925	0,8054	1,0387	0,7519
600	1,1154	0,8282	1,0496	0,7624
700	1,1360	0,8489	1,0605	0,7733
800	1,1544	0,8673	1,0710	0,7842
900	1,1708	0,8836	1,0815	0,7942
1000	1,1849	0,8978	1,0907	0,8039
1100	1,1975	0,9114	1,0999	0,8127
1200	1,2086	0,9215	1,1082	0,8215
1300	1,2186	0,9315	1,1166	0,8294
1400	1,2274	0,9403	1,1242	0,8369
1500	1,2352	0,9481	1,1313	0,8441
1600	1,2423	0,9552	1,1380	0,8508
1700	1,2490	0,9618	1,1443	0,8570
1800	1,2550	0,9679	1,1501	0,8633
1900	1,2607	0,9735	1,1560	0,8688
2000	1,2657	0,9786	1,1610	0,8742
2100	1,2706	0,9835	1,1664	0,8792
2200	1,2751	0,9880	1,1710	0,8843
2300	1,2795	0,9923	1,1757	0,8889
2400	1,2835	0,9964	1,1803	0,8930
2500	1,2873	1,0001	1,1840	0,8972

Термодинамические свойства воды и водяного пара (по температурам) на линии насыщения

Примечание. Параметры критического состояния: $t_{кр} = 373,946^\circ\text{C}$, $p_{кр} = 22,064 \text{ МПа}$, $v_{кр} = 0,003106 \text{ м}^3/\text{кг}$.

$t, ^\circ\text{C}$	$p, \text{ МПа}$	$v', \text{ м}^3/\text{кг}$	$v'', \text{ м}^3/\text{кг}$	$\rho'', \text{ кг/м}^3$	$H, \text{ кДж/кг}$	$H'', \text{ кДж/кг}$	$t_s, \text{ кДж/кг}$	$s', \text{ кДж/(кг}\cdot\text{К)}$	$s'', \text{ кДж/(кг}\cdot\text{К)}$
0,01	0,0006117	0,0010002	205,997	0,00485	0	2500,9	2500,9	0	9,1555
5	0,0008726	0,0010001	147,017	0,006802	21,02	2510,1	2489,1	0,0763	9,0249
10	0,0012282	0,0010003	106,309	0,009406	42,02	2519,2	2477,2	0,1511	8,8998
15	0,0017041	0,0010010	77,97	0,01282	62,97	2528	2465	0,2244	8,7806
20	0,002337	0,0010018	57,84	0,01729	83,90	2537	2454	0,2964	8,6665
25	0,003166	0,0010030	43,40	0,02304	104,81	2547	2442	0,3672	8,5570
30	0,004241	0,0010044	32,93	0,03037	125,71	2556	2430	0,4366	8,4523
35	0,005622	0,0010061	25,24	0,03962	146,60	2565	2418	0,5049	8,3519
40	0,007375	0,0010079	19,55	0,05115	167,50	2574	2406	0,5723	8,2559
45	0,009584	0,0010099	15,28	0,06544	188,40	2582	2394	0,6384	8,1638
50	0,012335	0,0010121	12,04	0,08306	209,3	2592	2383	0,7038	8,0753
55	0,015740	0,0010145	9,578	0,1044	230,2	2600	2370	0,7679	7,9901
60	0,019917	0,0010171	7,678	0,1302	251,1	2609	2358	0,8311	7,9084
65	0,02501	0,0010199	6,201	0,1613	272,1	2617	2345	0,8934	7,8297
70	0,03117	0,0010228	5,045	0,1982	293,0	2626	2333	0,9549	7,7544
75	0,03855	0,0010258	4,133	0,2420	314,0	2635	2321	1,0157	7,6815
80	0,04736	0,0010290	3,408	0,2934	334,9	2643	2308	1,0753	7,6116
85	0,05781	0,0010324	2,828	0,3536	355,9	2651	2295	1,1342	7,5438
90	0,07011	0,0010359	2,361	0,4235	377,0	2659	2282	1,1925	7,4787
95	0,08451	0,0010396	1,982	0,5045	398,0	2668	2270	1,2502	7,4155
100	0,10132	0,0010435	1,673	0,5977	419,1	2676	2257	1,3071	7,3547
105	0,12079	0,0010474	1,419	0,7047	440,2	2683	2243	1,3632	7,2959
110	0,14326	0,0010515	1,210	0,8264	461,3	2691	2230	1,4184	7,2387
115	0,16905	0,0010559	1,036	0,9652	482,5	2698	2216	1,4733	7,1832

Продолжение табл. П. 1.10

$t, ^\circ\text{C}$	$p, \text{МПа}$	$v', \text{м}^3/\text{кг}$	$v'', \text{м}^3/\text{кг}$	$\rho'', \text{кг}/\text{м}^3$	$h', \text{кДж}/\text{кг}$	$h'', \text{кДж}/\text{кг}$	$r, \text{кДж}/\text{кг}$	$s', \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$	$s'', \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$
120	0,19854	0,0010603	0,8917	1,121	503,7	2706	2202	1,5277	7,1298
125	0,23208	0,0010649	0,7704	1,298	525,0	2713	2188	1,5814	7,0777
130	0,27011	0,0010697	0,6683	1,496	546,3	2721	2174	1,6345	7,0272
135	0,3130	0,0010747	0,5820	1,718	567,5	2727	2159	1,6869	6,9781
140	0,3614	0,0010798	0,5087	1,966	589,0	2734	2145	1,7392	6,9304
145	0,4155	0,0010851	0,4461	2,242	610,5	2740	2130	1,7907	6,8839
150	0,4760	0,0010906	0,3926	2,547	632,2	2746	2114	1,8418	6,8383
155	0,5433	0,0010962	0,3466	2,885	653,9	2753	2099	1,8924	6,7940
160	0,6180	0,0011021	0,3068	3,258	675,5	2758	2086	1,9427	6,7508
165	0,7008	0,0011081	0,2725	3,670	697,3	2763	2066	1,9924	6,7081
170	0,7920	0,0011144	0,2426	4,122	719,2	2769	2050	2,0417	6,6666
175	0,8925	0,0011208	0,2166	4,617	741,1	2773	2032	2,0909	6,6256
180	1,0027	0,0011275	0,1939	5,157	763,1	2778	2015	2,1395	6,5858
185	1,1234	0,0011344	0,1739	5,750	785,2	2782	1997	2,1876	6,5465
190	1,2553	0,0011415	0,1564	6,394	807,5	2786	1979	2,2357	6,5074
195	1,3989	0,0011489	0,1409	7,097	829,9	2790	1960	2,2834	6,4694
200	1,5551	0,0011565	0,1272	7,862	852,4	2793	1941	2,3308	6,4318
205	1,7245	0,0011644	0,1151	8,688	875,0	2796	1921	2,3777	6,3945
210	1,9080	0,0011726	0,1043	9,588	897,7	2798	1900	2,4246	6,3577
215	2,1062	0,0011812	0,09465	10,56	920,7	2800	1879	2,4715	6,3212
220	2,3201	0,0011900	0,08606	11,62	943,7	2802	1858	2,5179	6,2849
225	2,5504	0,0011992	0,07837	12,76	966,9	2802	1835	2,5640	6,2488
230	2,7979	0,0012087	0,07147	13,99	990,4	2803	1813	2,6101	6,2133
235	3,0635	0,0012187	0,06527	15,32	1013,9	2804	1790	2,6561	6,1780
240	3,3480	0,0012291	0,05967	16,76	1037,5	2803	1766	2,7021	6,1425
245	3,6524	0,0012399	0,05462	18,30	1061,6	2803	1741	2,7478	6,1073

Окончание табл. П. 1.10

$t, ^\circ\text{C}$	$p, \text{МПа}$	$v', \text{м}^3/\text{кг}$	$v'', \text{м}^3/\text{кг}$	$\rho'', \text{кг}/\text{м}^3$	$h', \text{кДж}/\text{кг}$	$h'', \text{кДж}/\text{кг}$	$r, \text{кДж}/\text{кг}$	$s', \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$	$s'', \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$
250	3,9776	0,0012512	0,05006	19,98	1085,7	2801	1715	2,7934	6,0721
255	4,325	0,0012631	0,04591	21,78	1110,2	2799	1689	2,8394	6,0366
260	4,694	0,0012755	0,04215	23,72	1135,1	2796	1661	2,8851	6,0013
265	5,087	0,0012886	0,03872	25,83	1160,2	2794	1634	2,9307	5,9667
270	5,505	0,0013023	0,03560	28,09	1185,3	2790	1605	2,9764	5,9297
275	5,949	0,0013168	0,03274	30,53	1210,7	2785	1574,2	3,0223	5,8938
280	6,491	0,0013321	0,03013	33,19	1236,9	2780	1542,9	3,0681	5,8573
285	6,918	0,0013483	0,02774	36,05	1263,1	2773	1510,2	3,1146	5,8205
290	7,445	0,0013655	0,02554	39,15	1290,0	2766	1476,3	3,1611	5,7827
295	8,002	0,0013839	0,02351	42,53	1317,2	2758	1441,0	3,2079	5,7443
300	8,592	0,0014036	0,02164	46,22	1344,9	2749	1404,2	3,2548	5,7049
305	9,214	0,001425	0,01992	50,20	1373,1	2739	1365,6	3,3026	5,6647
310	9,870	0,001447	0,01832	54,58	1402,1	2727	1325,2	3,3508	5,6233
315	10,561	0,001472	0,01683	59,42	1431,7	2714	1282,3	3,3996	5,5802
320	11,290	0,001499	0,01545	64,72	1462,1	2700	1237,8	3,4495	5,5353
325	12,057	0,001529	0,01417	70,57	1493,6	2684	1190,3	3,5002	5,4891
330	12,865	0,001562	0,01297	77,10	1526,1	2666	1139,6	3,5522	5,4412
335	13,714	0,001599	0,01184	84,46	1559,8	2646	1085,7	3,6056	5,3905
340	14,608	0,001639	0,01078	92,76	1594,7	2622	1027,0	3,6605	5,3361
345	15,548	0,001686	0,009771	102,34	1639	2595	963,5	3,7184	5,2769
350	16,537	0,001741	0,008803	113,6	1671	2565	893,5	3,7786	5,2117
355	17,577	0,001807	0,007869	127,1	1714	2527	813,0	3,8439	5,1385
360	18,666	0,001894	0,006946	143,97	176,5	2481	719,5	3,9164	5,0528
365	19,822	0,0020156	0,006006	166,50	1817,6	2422,1	604,5	4,0011	4,9484
370	21,043	0,002222	0,004947	202,143	1892,7	2333,6	440,9	4,1142	4,7998
373,946	22,064	0,003106	0,003106	321,96	2087,5	2087,5	0,0	4,412	4,412

Таблица П. 1.11
Термодинамические свойства воды и водяного пара (по давлениям) на линии насыщения

p , МПа	t , °С	v' , м ³ /кг	v'' , м ³ /кг	ρ'' , кг/м ³	h' , кДж/кг	h'' , кДж/кг	r , кДж/кг	s' , кДж/(кг·К)	s'' , кДж/(кг·К)
0,0006117	0,01	0,0010002	205,997	0,00485	0	2500,9	2500,9	0	9,1555
0,0008726	5	0,0010001	147,017	0,006802	21,02	2510,1	2489,1	0,0763	9,0249
0,0012282	10	0,0010003	106,309	0,009406	42,02	2519,2	2477,2	0,1511	8,8998
0,0025	21,094	0,0010021	54,24	0,01843	88,50	2539	2451	0,3124	8,642
0,0030	24,097	0,0010028	45,66	0,02190	101,04	2545	2444	0,3546	8,576
0,0035	26,692	0,0010035	39,48	0,02533	111,86	2550	2438	0,3908	8,521
0,0040	28,979	0,0010041	34,81	0,02873	121,42	2554	2433	0,4225	8,473
0,0045	31,033	0,0010047	31,13	0,03211	130,00	2557	2427	0,4507	8,431
0,0050	32,88	0,0010053	28,19	0,03547	137,83	2561	2423	0,4761	8,393
0,0060	36,18	0,0010064	23,74	0,04212	151,50	2567	2415	0,5207	8,328
0,0070	39,03	0,0010075	20,53	0,04871	163,43	2572	2409	0,5591	8,274
0,0080	41,54	0,0010085	18,10	0,05525	173,9	2576	2402	0,5927	8,227
0,0090	43,79	0,0010094	16,20	0,06172	183,3	2580	2397	0,6225	8,186
0,010	45,84	0,0010103	14,68	0,06812	191,9	2584	2392	0,6492	8,149
0,011	47,72	0,0010111	13,40	0,07462	199,7	2588	2388	0,6740	8,116
0,012	49,45	0,0010119	12,35	0,08097	207,0	2591	2384	0,6966	8,085
0,013	51,07	0,0010126	11,46	0,08726	213,8	2594	2380	0,7174	8,057
0,014	52,58	0,0010133	10,69	0,09354	220,1	2596	2376	0,7368	8,031
0,015	54,00	0,0010140	10,02	0,09980	226,1	2599	2373	0,7550	8,007
0,020	60,08	0,0010171	7,647	0,1308	251,4	2609	2358	0,8321	7,907
0,025	64,99	0,0010199	6,202	0,1612	272,0	2618	2346	0,8934	7,830
0,030	69,12	0,0010222	5,226	0,1913	289,3	2625	2336	0,9441	7,769
0,040	75,88	0,0010264	3,994	0,2504	317,7	2636	2318	1,0261	7,670
0,050	81,35	0,0010299	3,239	0,3087	340,6	2645	2204	1,0910	7,593

Продолжение табл. П. 1.11

p , МПа	t , °C	v' , м ³ /кг	v'' , м ³ /кг	ρ'' , кг/м ³	h' , кДж/кг	h'' , кДж/кг	r , кДж/кг	s' , кДж/(кг·К)	s'' , кДж/(кг·К)
0,060	85,95	0,0010330	2,732	0,3661	360,0	2653	2293	1,1453	7,531
0,070	89,97	0,0010359	2,364	0,4230	376,8	2660	2283	1,1918	7,479
0,080	93,52	0,0010385	2,087	0,4792	391,8	2665	2273	1,2330	7,434
0,090	96,72	0,0010409	1,869	0,5350	405,3	2670	2265	1,2696	7,394
0,100	99,64	0,0010432	1,694	0,5903	417,4	2675	2258	1,3026	7,360
0,11	102,32	0,0010452	1,550	0,6453	428,9	2679	2250	1,3327	7,328
0,12	104,81	0,0010472	1,429	0,6999	439,4	2683	2244	1,3606	7,298
0,13	107,14	0,0010492	1,325	0,7545	449,2	2687	2238	1,3866	7,271
0,14	109,33	0,0010510	1,236	0,8088	458,5	2690	2232	1,4109	7,246
0,15	111,38	0,0010527	1,159	0,8627	467,2	2693	2226	1,4336	7,223
0,16	113,32	0,0010543	1,091	0,9164	475,4	2696	2221	1,4550	7,202
0,17	115,17	0,0010559	1,031	0,9699	483,2	2699	2216	1,4752	7,182
0,18	116,94	0,0010575	0,9773	1,023	490,7	2702	2211	1,4943	7,163
0,19	118,62	0,0010591	0,9290	1,076	497,9	2704	2206	1,5126	7,145
0,20	120,23	0,0010605	0,8854	1,129	504,8	2707	2202	1,5302	7,127
0,21	121,78	0,0010619	0,8459	1,182	511,4	2709	2198	1,5470	7,111
0,22	123,27	0,0010633	0,8098	1,235	517,8	2711	2193	1,5630	7,096
0,23	124,71	0,0010646	0,7768	1,287	524,0	2713	2189	1,5783	7,081
0,24	126,09	0,0010659	0,7465	1,340	529,8	2715	2185	1,5929	7,067
0,25	127,43	0,0010672	0,7185	1,392	535,4	2717	2182	1,6071	7,053
0,26	128,73	0,0010685	0,6925	1,444	540,9	2719	2178	1,6211	7,040
0,27	129,98	0,0010697	0,6684	1,496	546,2	2721	2175	1,634	7,027
0,28	131,20	0,0010709	0,6461	1,548	551,4	2722	2171	1,647	7,015
0,29	132,39	0,0010721	0,6253	1,599	556,5	2524	2167	1,660	7,003
0,30	133,53	0,0010733	0,6057	1,651	561,4	2725	2164	1,672	6,992
0,31	134,66	0,0010744	0,5873	1,703	566,3	2727	2161	1,683	6,981

Продолжение табл. П. 1.11

p , МПа	t , °С	v' , м ³ /кг	v'' , м ³ /кг	ρ'' , кг/м ³	H' , кДж/кг	H'' , кДж/кг	r , кДж/кг	s' , кДж/(кг·К)	s'' , кДж/(кг·К)
0,32	135,75	0,0010754	0,5701	1,754	571,1	2728	2157	1,695	6,971
0,33	136,82	0,0010765	0,5539	1,805	575,7	2730	2154	1,706	6,961
0,34	137,86	0,0010776	0,5386	1,857	580,2	2731	2151	1,717	6,951
0,35	138,88	0,0010786	0,5241	1,908	584,5	2732	2148	1,728	6,941
0,36	139,87	0,0010797	0,5104	1,959	588,7	2734	2145	1,738	6,932
0,37	140,84	0,0010807	0,4975	2,010	592,8	2735	2142	1,748	6,923
0,38	141,79	0,0010817	0,4852	2,061	596,8	2736	2139	1,758	6,914
0,39	142,71	0,0010827	0,4735	2,112	600,8	2737	2136	1,768	6,905
0,40	143,62	0,0010836	0,4624	2,163	604,7	2738	2133	1,777	6,897
0,41	144,51	0,0010845	0,4518	2,213	608,5	2740	2131	1,786	6,889
0,42	145,39	0,0010855	0,4416	2,264	612,3	2741	2129	1,795	6,881
0,43	146,25	0,0010865	0,4319	2,315	616,1	2742	2126	1,804	6,873
0,44	147,09	0,0010874	0,4227	2,366	619,8	2743	2123	1,812	6,865
0,45	147,92	0,0010883	0,4139	2,416	623,4	2744	2121	1,821	6,857
0,50	151,84	0,0010927	0,3747	2,669	640,1	2749	2109	1,860	6,822
0,60	158,84	0,0011007	0,3156	3,169	670,5	2757	2086	1,931	6,761
0,7	164,96	0,0011081	0,2728	3,666	697,2	2764	2067	1,992	6,709
0,8	170,42	0,0011149	0,2403	4,161	720,9	2769	2048	2,046	6,663
0,9	175,35	0,0011213	0,2149	4,654	742,8	2774	2031	2,094	6,623
1,0	179,88	0,0011273	0,1946	5,139	762,7	2778	2015	2,138	6,587
1,1	184,05	0,0011331	0,1775	5,634	781,1	2781	2000	2,179	6,554
1,2	187,95	0,0011385	0,1633	6,124	798,3	2785	1987	2,216	6,523
1,3	191,60	0,0011438	0,1512	6,614	814,5	2787	1973	2,251	6,495
1,4	195,04	0,0011490	0,1408	7,103	830,0	2790	1960	2,284	6,469
1,5	198,28	0,0011539	0,1317	7,593	844,6	2792	1947	2,314	6,445
1,6	201,36	0,0011586	0,1238	8,080	858,3	2793	1935	2,344	6,422
1,7	204,30	0,0011632	0,1167	8,569	871,6	2795	1923	2,371	6,400

Продолжение табл. П. 1.11

p , МПа	t , °C	v' , м ³ /кг	v'' , м ³ /кг	ρ'' , кг/м ³	h' , кДж/кг	h'' , кДж/кг	r , кДж/кг	s' , кДж/(кг·К)	s'' , кДж/(кг·К)
1,8	207,10	0,0011678	0,1104	9,058	884,4	2796	1912	2,397	6,379
1,9	209,78	0,0011722	0,1047	9,549	896,6	2798	1901	2,422	6,359
2,0	212,37	0,0011766	0,09958	10,041	908,5	2799	1891	2,447	6,340
2,1	214,84	0,0011809	0,09492	10,54	919,8	2800	1880	2,470	6,322
2,2	217,24	0,0011851	0,09068	11,03	930,9	2801	1870	2,492	6,305
2,3	219,55	0,0011892	0,08679	11,52	941,5	2801	1860	2,514	6,288
2,4	221,77	0,0011932	0,08324	12,01	951,8	2802	1850	2,534	6,272
2,5	223,93	0,0011972	0,07993	12,51	961,8	2802	1840	2,554	6,256
2,6	226,03	0,0012012	0,07688	13,01	971,7	2803	1831	2,573	6,242
2,7	228,06	0,0012050	0,07406	13,50	981,3	2803	1822	2,592	6,227
2,8	230,04	0,0012088	0,07141	14,00	990,4	2803	1813	2,611	6,213
2,9	231,96	0,0012126	0,06895	14,50	999,4	2803	1804	2,628	6,199
3,0	233,83	0,0012163	0,06665	15,00	1008,3	2804	1796	2,646	6,186
3,2	237,44	0,0012239	0,06246	16,01	1025,3	2803	1778	2,679	6,161
3,4	240,88	0,0012310	0,05875	17,02	1041,9	2803	1761	2,710	6,137
3,6	244,16	0,0012380	0,05543	18,04	1057,3	2802	1745	2,740	6,113
3,8	247,31	0,0012450	0,05246	19,06	1072,7	2802	1729	2,769	6,091
4,0	250,33	0,0012520	0,04977	20,09	1087,5	2801	1713	2,796	6,070
4,2	253,24	0,0012588	0,04732	21,13	1101,7	2800	1698	2,823	6,049
4,4	256,05	0,0012656	0,04508	22,18	1115,3	2798	1683	2,849	6,029
4,6	258,75	0,0012724	0,04305	23,23	1128,8	2797	1668	2,874	6,010
4,8	261,37	0,0012790	0,04118	24,29	1141,8	2796	1654	2,898	5,991
5,0	263,91	0,0012857	0,03944	25,35	1154,4	2794	1640	2,921	5,973
5,5	269,94	0,0013021	0,03564	28,06	1184,9	2790	1604,6	2,976	5,930
6,0	275,56	0,0013185	0,03243	30,84	1213,9	2785	1570,8	3,027	5,890
6,5	280,83	0,0013347	0,02973	33,64	1241,3	2779	1537,6	3,076	5,851
7,0	285,80	0,0013510	0,02737	36,54	1267,4	2772	1504,9	3,122	5,814

p , МПа	t , °C	v , м ³ /кг	v^* , м ³ /кг	ρ^* , кг/м ³	h' , кДж/кг	h'' , кДж/кг	r , кДж/кг	s' , кДж/(кг·К)	s'' , кДж/(кг·К)
7,5	290,50	0,0013673	0,02532	39,49	1292,7	2766	1472,8	3,166	5,779
8,0	294,98	0,0013838	0,02352	42,52	1317,0	2758	1441,1	3,208	5,745
8,5	299,24	0,0014005	0,02192	45,62	1340,8	2751	1409,8	3,248	5,711
9,0	303,32	0,0014174	0,02048	48,83	1363,7	2743	1379,3	3,287	5,678
9,5	307,22	0,0014345	0,01919	52,11	1385,9	2734	1348,4	3,324	5,646
10,0	310,96	0,0014521	0,01803	55,46	1407,7	2725	1317,0	3,360	5,615
11,0	318,04	0,001489	0,01598	62,58	1450,2	2705	1255,4	3,430	5,553
12,0	324,63	0,001527	0,01426	70,13	1491,1	2685	1193,5	3,496	5,492
13,0	330,81	0,0015567	0,01277	78,30	1531,5	2662	1130,8	3,561	5,432
14,0	336,63	0,001611	0,01149	87,03	1570,8	2638	1066,9	3,623	5,372
15	342,11	0,001658	0,01035	96,62	1610	2611	1001,1	3,684	5,310
16	347,32	0,001710	0,009318	107,3	1650	2582	932,0	3,746	5,247
17	352,26	0,001768	0,008382	119,3	1690	2548	858,3	3,807	5,177
18	356,96	0,001837	0,007504	133,2	1732	2510	778,2	3,871	5,107
18,666	360	0,001894	0,006946	143,97	176,5	2481	719,5	3,9164	5,0528
19,822	365	0,0020156	0,006006	166,50	1817,6	2422,1	604,5	4,0011	4,9484
21,043	370	0,002222	0,004947	202,143	1892,7	2333,6	440,9	4,1142	4,7998
22,064	373,946	0,003106	0,003106	321,96	2087,5	2087,5	0,0	4,412	4,412

Таблица П.1.1.12

Термодинамические свойства воды и водяного пара: v , м³/кг, h , кДж/кг, s , кДж/(кг·К)
(числа слева от ступенчатой линии относятся к воде)

p , МПа	t , °С	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200
0,004	v	0,0010018	36,12	38,45	40,75	43,07	45,39	47,69	50,01	52,31	54,63
	h	83,7	2574	2612	2650	2688	2726	2764	2803	2841	2880
	s	0,2964	8,537	8,651	8,762	8,867	8,966	9,060	9,150	9,238	9,321
0,008	v	0,0010018	0,0010079	19,19	20,34	21,50	22,66	23,82	24,97	26,13	27,29
	h	83,7	167,5	2612	2650	2688	2726	2764	2802	2841	2880
	s	0,2964	0,5715	8,331	8,441	8,546	8,645	8,740	8,830	8,917	9,000
0,010	v	0,0010018	0,0010079	15,35	16,27	17,20	18,13	19,06	19,98	20,90	21,83
	h	83,7	167,5	2611	2649	2688	2726	2764	2802	2841	2879
	s	0,2964	0,5715	8,227	8,337	8,442	8,542	8,636	8,727	8,814	8,897
0,012	v	0,0010018	0,0010079	12,78	13,55	14,33	15,10	15,87	16,64	17,42	18,19
	h	83,7	167,5	2611	2649	2687	2725	2764	2802	2841	2879
	s	0,2964	0,5715	8,143	8,253	8,358	8,457	8,552	8,643	8,730	8,813
0,014	v	0,0010018	0,0010079	10,95	11,61	12,27	12,94	13,60	14,26	14,92	15,58
	h	83,7	167,5	2611	2649	2687	2725	2763	2802	2840	2879
	s	0,2964	0,5715	8,071	8,181	8,287	8,386	8,481	8,572	8,659	8,742
0,016	v	0,0010018	0,0010079	9,573	10,160	10,740	11,320	11,899	12,478	13,057	13,635
	h	83,7	167,5	2610	2649	2687	2725	2,763	2802	2840	2879
	s	0,2964	0,5715	8,009	8,120	8,225	8,324	8,419	8,510	8,597	8,680

Продолжение табл. П. 1.12

P_2 , МПа	t , °C	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200
0,020	v	0,0010018	0,0010079	0,0010171	8,119	8,584	9,049	9,513	9,977	10,441	10,905
	h	83,7	167,5	251,1	2648	2687	2725	2763	2801	2840	2879
	s	0,2964	0,5715	0,8307	8,015	8,120	8,220	8,315	8,406	8,493	8,576
0,030	v	0,0010018	0,0010079	0,0010171	5,400	5,713	6,025	6,335	6,645	6,955	7,264
	h	83,7	167,5	251,1	2646	2685	2724	2762	2801	2839	2878
	s	0,2964	0,5715	0,8307	7,825	7,931	8,031	8,126	8,217	8,304	8,388
0,10	v	0,0010018	0,0010079	0,0010171	0,0010289	1,695	1,795	1,889	1,984	2,078	2,172
	h	83,9	167,5	251,1	334,9	2676	2717	2757	2796	2835	2875
	s	0,2964	0,5715	0,8307	1,0748	7,361	7,465	7,562	7,654	7,743	7,828
0,12	v	0,0010018	0,0010079	0,0010171	0,0010289	0,0010434	1,491	1,572	1,650	1,729	1,807
	h	83,9	167,5	251,1	334,9	419,0	2715	2755	2795	2834	2874
	s	0,2964	0,5715	0,8307	1,0748	1,3067	7,376	7,475	7,668	7,657	7,742
0,60	v	0,0010015	0,0010076	0,0010168	0,0010287	0,0010432	0,0010601	0,0010797	0,3167	0,3348	0,3520
	h	84,3	167,9	251,5	335,2	419,1	503,1	589,1	2759	2805	2849
	s	0,2964	0,7516	0,8302	1,0744	1,3062	1,5265	1,738	6,767	6,869	6,963
0,80	v	0,0010015	0,0010076	0,0010167	0,0010286	0,0010431	0,0010600	0,0010795	0,0011020	0,2473	0,2609
	h	84,5	168,1	251,7	335,3	419,2	503,8	589,1	675,3	2792	2839
	s	0,2962	0,5714	0,8300	1,0742	1,3060	1,5263	1,737	1,941	6,715	6,814
1,00	v	0,0010014	0,0010075	0,0010166	0,0010285	0,0010430	0,0010598	0,0010794	0,0011018	0,1949	0,2060
	h	84,7	168,3	251,8	335,4	419,3	503,9	589,2	675,4	2778	2827
	s	0,2960	0,5712	0,8298	1,0740	1,3058	1,5261	1,737	1,941	6,588	6,692

Продолжение табл. П. 1.12

p , МПа	t , °С	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200
1,20	v	0,0010013	0,0010074	0,0010165	0,0010284	0,0010429	0,0010597	0,0010793	0,0011016	0,0011271	0,1693
	h	84,9	168,5	251,9	335,5	419,4	504,0	589,3	675,5	763,2	2816
	s	0,2959	0,5711	0,8297	1,0738	1,3056	1,5259	1,737	1,940	2,137	6,588
1,4	v	0,0010012	0,0010073	0,0010164	0,0010282	0,0010427	0,0010596	0,0010792	0,0011015	0,0011271	0,1429
	h	85,1	168,7	252,1	335,7	419,6	504,2	589,5	675,7	763,2	2803
	s	0,2958	0,5710	0,8296	1,0736	1,3054	1,5257	1,736	1,940	2,137	6,497
1,6	v	0,0010011	0,0010072	0,0010163	0,0010282	0,0010426	0,0010595	0,0010790	0,0011013	0,0011270	0,0011565
	h	85,3	168,8	252,2	335,8	419,7	504,3	589,6	675,7	763,2	852,4
	s	0,2958	0,5710	0,8296	1,0735	1,3052	1,5256	1,736	1,940	2,137	2,329
1,8	v	0,0010010	0,0010071	0,0010162	0,0010281	0,0010425	0,0010594	0,0010789	0,0011012	0,0011268	0,0011562
	h	85,5	169,0	252,4	336,0	419,9	504,5	589,8	675,8	763,2	852,4
	s	0,2957	0,5709	0,8295	1,0733	1,3050	1,5254	1,736	1,939	2,136	2,328
2,0	v	0,0010009	0,0010070	0,0010161	0,0010280	0,0010424	0,0010593	0,0010787	0,0011011	0,0011267	0,0011561
	h	85,7	169,2	252,6	336,2	420,1	504,7	589,9	675,9	763,2	852,4
	s	0,2957	0,5708	0,8294	1,0731	1,3048	1,5252	1,736	1,939	2,136	2,328
3,0	v	0,0010004	0,0010065	0,0010157	0,0010275	0,0010419	0,0010587	0,0010782	0,0011004	0,0011258	0,0011551
	h	86,7	170,1	253,5	337,0	420,9	505,4	590,6	676,4	763,7	852,6
	s	0,2956	0,5707	0,8290	1,0726	1,3038	1,5244	1,735	1,938	2,134	2,326
8,0	v	0,000983	0,0010043	0,0010134	0,0010254	0,0010398	0,0010564	0,0010754	0,0010972	0,0011220	0,0011504
	h	91,3	174,6	257,8	341,2	424,9	509,1	593,9	679,6	766,7	855,0
	s	0,2943	0,5686	0,8260	1,0689	1,2996	1,5198	1,730	1,931	2,126	2,317

Продолжение табл. П. 1.12

p , МПа	t , °С	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200
9,0	v	0,0009978	0,0010038	0,0010129	0,0010249	0,0010393	0,0010559	0,0010749	0,0010966	0,0011213	0,0011496
	h	92,3	175,5	258,7	342,1	425,7	509,8	594,6	680,3	767,4	855,5
	s	0,2941	0,5681	0,8253	1,0682	1,2988	1,5189	1,729	1,930	2,125	2,316
10,0	v	0,0009975	0,0010031	0,0010125	0,0010245	0,0010386	0,0010552	0,0010741	0,0010956	0,0011201	0,0011482
	h	93,2	176,9	259,6	342,9	426,5	510,5	595,3	681,0	768,0	856,0
	s	0,2939	0,5674	0,8247	1,0676	1,2982	1,5182	1,728	1,929	2,123	2,314
12,0	v	0,0009965	0,0010024	0,0010116	0,0010236	0,0010379	0,0010544	0,0010732	0,0010946	0,0011189	0,0011463
	h	95,1	178,2	261,4	344,6	428,1	512,0	596,7	682,4	769,1	856,79
	s	0,2935	0,5668	0,8236	1,0662	1,2967	1,5165	1,727	1,927	2,121	2,3147
13,0	v	0,0009961	0,0010020	0,0010112	0,0010231	0,0010373	0,0010538	0,0010725	0,0010939	0,0011182	0,0011458
	h	96,0	179,0	262,2	345,4	428,9	512,7	597,4	683,0	769,7	857,4
	s	0,2931	0,5664	0,8230	1,0655	1,2959	1,5156	1,726	1,926	2,119	2,309
14,0	v	0,0009957	0,0010016	0,0010108	0,0010226	0,0010368	0,0010533	0,0010719	0,0010932	0,0011174	0,0011448
	h	96,9	179,9	263,0	346,2	429,6	513,4	598,0	683,6	770,2	857,9
	s	0,2930	0,5660	0,8224	1,0648	1,2951	1,5148	1,724	1,925	2,118	2,308
16,0	v	0,0009948	0,0010007	0,0010099	0,0010217	0,0010359	0,0010522	0,0010707	0,0010918	0,0011157	0,0011430
	h	98,9	181,7	264,7	347,9	431,2	514,9	599,4	684,9	771,3	858,8
	s	0,2925	0,5653	0,8212	1,0634	1,2937	1,5131	1,722	1,922	2,116	2,305
24,0	v	0,0009912	0,0009973	0,0010065	0,0010182	0,0010320	0,0010479	0,0010660	0,0010864	0,0011095	0,0011357
	h	106,4	188,8	271,5	354,3	437,2	520,8	604,9	689,9	775,7	862,6
	s	0,2911	0,5625	0,8169	1,0582	1,2881	1,5062	1,715	1,915	2,108	2,295

Продолжение табл. П. 1.12

p , МПа	t , °C	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200
30,0	v	0,0009886	0,0009949	0,0010041	0,0010156	0,0010293	0,0010450	0,0010626	0,0010825	0,0011050	0,0011305
	h	112,0	194,1	276,5	359,1	441,9	525,1	609,0	693,6	779,1	865,4
	s	0,2902	0,5603	0,8140	1,0545	1,2834	1,5024	1,709	1,908	2,100	2,287
0,004	v	56,93	59,24	61,56	63,87	66,18	71,96	77,73	85,31	89,28	100,84
	h	2918	2958	2997	3037	3077	3177	3280	3384	3490	3707
	s	9,402	9,479	9,554	9,627	9,698	9,866	10,024	10,174	10,317	10,585
0,008	v	28,44	29,60	30,75	31,90	33,06	35,94	38,84	41,72	44,61	50,38
	h	2918	2957	2997	3037	3077	3177	3280	3384	3490	3707
	s	9,081	9,159	9,234	9,306	9,377	9,546	9,704	9,854	9,997	10,265
0,010	v	22,76	23,68	24,60	25,53	26,46	28,76	31,08	33,39	35,70	40,32
	h	2918	2957	2997	3037	3077	3177	3280	3384	3490	3707
	s	8,978	9,056	9,131	9,203	9,274	9,443	9,601	9,751	9,895	10,162
0,012	v	18,96	19,73	20,50	21,27	22,04	23,96	25,89	27,82	29,74	33,60
	h	2918	2957	2996	3036	3077	3177	3280	3384	3490	3707
	s	8,894	8,972	9,047	9,119	9,190	9,359	9,517	9,667	9,810	10,078
0,014	v	16,24	16,90	17,56	18,22	18,88	20,53	22,18	29,83	25,49	28,79
	h	2918	2957	2997	3037	3077	3177	3280	3384	3490	3707
	s	8,823	8,900	8,975	9,048	9,119	9,288	9,446	9,596	9,739	10,007
0,016	v	14,213	14,790	15,367	15,943	16,52	17,96	19,41	20,85	22,29	25,18
	h	2918	2957	2997	3037	3077	3177	3280	3384	3490	3707
	s	8,761	8,838	8,913	8,986	9,057	9,226	9,384	9,534	9,678	9,945

Продолжение табл. П. 1.12

p , МПа	t , °C	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200
0,020	v	11,369	11,832	12,295	12,758	13,220	14,376	15,530	16,68	17,82	20,15
	h	2918	2957	2996	3036	3077	3177	3280	3384	3490	3707
	s	8,657	8,735	8,810	8,883	8,954	9,123	9,281	9,431	9,575	9,842
0,030	v	7,573	7,882	8,191	8,500	8,809	9,580	10,351	11,121	11,891	13,430
	h	2917	2956	2996	3036	3076	3177	3280	3384	3490	3707
	s	8,469	8,547	8,622	8,695	8,766	8,935	9,093	9,244	9,388	9,655
0,10	v	2,266	2,359	2,452	2,545	2,638	2,871	3,102	3,334	3,565	4,028
	h	2914	2954	2993	3033	3074	3175	3278	3382	3488	3706
	s	7,910	7,988	8,064	8,139	8,211	8,381	8,541	8,690	8,833	9,097
0,12	v	1,886	1,964	2,042	2,120	2,197	2,391	2,584	2,777	2,970	3,357
	h	2913	2953	2993	3033	3073	3174	3278	3382	3488	3705
	s	7,824	7,903	7,979	8,053	8,126	8,296	8,456	8,606	8,749	9,013
0,60	v	0,3688	0,3855	0,4019	0,4181	0,4342	0,4741	0,5136	0,5528	0,5919	0,6697
	h	2891	2933	2975	3017	3059	3164	3270	3376	3483	3701
	s	7,051	7,135	7,215	7,292	7,366	7,541	7,704	7,857	8,001	8,266
0,80	v	0,2739	0,2867	0,2993	0,3118	0,3240	0,3542	0,3842	0,4137	0,4432	0,5018
	h	2883	2926	2969	3011	3054	3160	3267	3373	3481	3699
	s	6,905	6,991	7,073	7,151	7,226	7,404	7,568	7,722	7,866	8,132
1,00	v	0,2169	0,2274	0,2377	0,2478	0,2578	0,2822	0,3065	0,3303	0,3539	0,4010
	h	2874	2918	2962	3005	3048	3156	3263	3370	3479	3698
	s	6,788	6,877	6,961	7,040	7,116	7,296	7,461	7,615	7,761	8,027

Продолжение табл. П. 1.12

p , МПа	t , °C	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200
1,20	v	0,1788	0,1879	0,1967	0,2054	0,2139	0,2343	0,2547	0,2747	0,2944	0,3339
	h	2865	2911	2955	2999	3042	3151	3260	3368	3477	3696
	s	6,688	6,780	6,866	6,947	7,025	7,026	7,373	7,529	7,674	7,942
1,40	v	0,1515	0,1596	0,1673	0,1748	0,1823	0,2001	0,2176	0,2349	0,2520	0,2858
	h	2855	2902	2948	2992	3036	3147	3256	3365	3474	3695
	s	6,602	6,697	6,784	6,867	6,945	7,130	7,299	7,455	7,601	7,870
1,60	v	0,1309	0,1382	0,1452	0,1519	0,1585	0,1743	0,1899	0,2051	0,2201	0,2499
	h	2844	2893	2940	2986	3030	3142	3253	3363	3472	3693
	s	6,524	6,622	6,711	6,796	6,877	7,063	7,233	7,390	7,537	7,806
1,80	v	0,1149	0,1216	0,1280	0,1341	0,1401	0,1545	0,1683	0,1819	0,1953	0,2219
	h	2833	2884	2932	2979	3025	3138	3249	3360	3470	3691
	s	6,452	6,554	6,646	6,732	6,814	7,003	7,175	7,333	7,480	7,750
2,0	v	0,1021	0,1084	0,1143	0,1200	0,1255	0,1384	0,1511	0,1634	0,1755	0,1995
	h	2821	2875	2924	2972	3019	3134	3246	3357	3468	3690
	s	6,385	6,491	6,585	6,674	6,757	6,049	7,122	7,282	7,429	7,701
3,0	v	0,0011891	0,06826	0,07294	0,07720	0,08119	0,09051	0,09929	0,1078	0,1161	0,1325
	h	943,5	2823	2882	2937	2988	3111	3229	3343	3456	3682
	s	2,514	6,225	6,337	6,438	6,530	6,735	6,916	7,080	7,231	7,506
8,0	v	0,0011833	0,0012221	0,0012689	0,0013275	0,02429	0,03003	0,03438	0,03821	0,04177	0,04844
	h	945,1	1037,9	1134,4	1235,4	2784	2985	3135	3270	3397	3640
	s	2,504	2,688	2,873	3,059	5,788	6,126	6,358	6,552	6,722	7,019
9,0	v	0,0011822	0,0012207	0,0012669	0,0013246	0,0014016	0,02586	0,03001	0,03354	0,03680	0,04285
	h	945,2	1038,1	1134,2	1234,2	2954	3114	3114	3254	3386	3631
	s	2,502	2,686	2,870	3,056	3,249	6,033	6,280	6,481	6,656	6,957

Окончание табл. П. 1.12

p_2 , МПа	t , °C	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200
10,0	v	0,0011805	0,0012185	0,0012650	0,0013217	0,0013970	0,02247	0,02646	0,02979	0,03281	0,03837
	h	945,8	1038,3	1134,1	1234,5	1342,2	2920	3093	3239	3372	3621
	s	2,500	2,684	2,868	3,053	3,244	5,940	6,207	6,416	6,596	6,901
12,0	v	0,0011788	0,0012164	0,0012612	0,0013164	0,0013886	0,01726	0,02113	0,02414	0,02681	0,03163
	h	946,6	1038,7	1133,9	1233,7	1340,0	2844	3049	3206	3347	3603
	s	2,497	2,680	2,863	3,046	3,235	5,755	6,071	6,298	6,487	6,803
13,0	v	0,0011777	0,0012150	0,0012593	0,0013137	0,0013847	0,01514	0,01905	0,02197	0,02450	0,02903
	h	946,9	1038,9	1133,8	1233,3	1339,0	2799	3026	3189	3334	3594
	s	2,495	2,678	2,860	3,043	3,230	5,657	6,006	6,243	6,438	6,758
14,0	v	0,0011766	0,0012136	0,0012575	0,0013111	0,0013808	0,01325	0,01726	0,02010	0,02252	0,02683
	h	947,3	1039,1	1133,8	1232,9	1338,0	2750	3000	3172	3321	3585
	s	2,493	2,676	2,858	3,040	3,226	5,55	5,942	6,190	6,390	6,716
16,0	v	0,0011744	0,0012109	0,0012539	0,0013061	0,0013735	0,00978	0,01429	0,01704	0,01930	0,02322
	h	948,0	1039,5	1133,7	1232,2	1336,2	2612	2945	3137	3294	3567
	s	2,489	2,672	2,853	3,035	3,218	5,302	5,816	6,090	6,303	6,640
24,0	v	0,0011658	0,0012004	0,0012404	0,0012883	0,0013475	0,001612	0,00676	0,00977	0,01174	0,01478
	h	950,9	1041,3	1134,0	1230,3	1331,2	1625	2638	2971	3174	3493
	s	2,477	2,657	2,835	3,011	3,190	3,684	5,236	5,723	5,999	6,394
30,0	v	0,0011597	0,0011931	0,0012313	0,0012764	0,0013311	0,001556	0,00283	0,00672	0,00869	0,01144
	h	953,3	1042,9	1134,7	1229,0	1329,0	1608	2155	2816	3073	3434
	s	2,468	2,647	2,822	2,996	3,171	3,640	4,476	5,446	5,799	6,242

Примечание. * Более подробные и обширные сведения можно найти, например, в работе [16].

Характеристика влажного воздуха при давлении 760 мм рт. ст.

t, °C	Плотность сухого воздуха, кг/м ³	Упругость насыщенных водяных паров, мм рт. ст.	Содержание водяного пара при полном насыщении		
			В 1 м ³ воздуха, г/м ³	В 1 кг влажного воздуха, г/кг	На 1 кг сухого воздуха, г/кг
-20	1,396	0,927	1,1	0,80	0,77
-18	1,385	1,116	1,3	0,92	0,93
-16	1,374	1,308	1,5	1,10	1,11
-14	1,363	1,549	1,7	1,29	1,30
-12	1,353	1,831	2,0	1,49	1,50
-10	1,342	2,140	2,3	1,78	1,79
-8	1,332	2,455	2,7	2,06	2,08
-6	1,322	2,876	3,1	2,38	2,40
-4	1,312	3,368	3,6	2,78	2,80
-2	1,303	3,941	4,2	3,29	3,28
0	1,293	4,580	4,9	3,78	3,80
2	1,284	5,302	5,6	4,40	4,48
4	1,275	6,097	6,4	5,05	5,19
6	1,265	6,998	7,3	5,70	5,78
8	1,256	8,017	8,3	6,60	6,65
10	1,248	9,210	9,4	7,50	7,63
12	1,239	10,520	10,6	8,60	8,75
14	1,230	11,988	12,0	9,80	9,97
16	1,222	13,63	13,6	11,2	11,4
18	1,213	15,48	15,3	12,7	12,9
20	1,205	17,53	17,2	14,4	14,7
22	1,197	19,83	19,3	16,3	16,8
24	1,189	22,38	21,6	18,4	18,8
26	1,181	25,21	24,2	20,7	21,4
28	1,173	28,35	27,0	23,1	24,0
30	1,165	31,82	30,1	26,3	27,2
32	1,157	35,66	33,5	29,5	30,6
34	1,150	39,80	37,3	33,1	34,4
36	1,142	44,55	41,4	37,0	38,8
38	1,135	49,69	45,9	41,4	43,5
40	1,128	55,32	50,8	46,3	48,9
42	1,121	61,60	56,1	51,6	54,8
44	1,114	68,26	61,9	57,5	61,3
46	1,107	76,65	68,2	64,0	68,9
48	1,100	83,70	75,0	71,1	77,0
50	1,093	92,51	83,3	79,0	86,3

$t, ^\circ\text{C}$	Плотность сухого воздуха, $\text{кг}/\text{м}^3$	Упругость насыщенных водяных паров, мм рт. ст.	Содержание водяного пара при полном насыщении		
			В 1 м^3 воздуха, $\text{г}/\text{м}^3$	В 1 кг влажного воздуха, $\text{г}/\text{кг}$	На 1 кг сухого воздуха, $\text{г}/\text{кг}$
52	1,086	102,10	90,4	87,7	96,6
54	1,080	112,50	99,1	97,2	108,0
56	1,073	123,80	108,4	107,6	121,0
58	1,067	136,10	118,5	119,1	136,0
60	1,060	149,40	129,3	131,7	152,0

Таблица П. 1.14

Зависимость относительной влажности воздуха ϕ от температуры t сухого термометра и разности температур Δt сухого и мокрого термометров при $p = 760$ мм рт. ст.

$\Delta t, ^\circ\text{C}$	Температура сухого термометра $t, ^\circ\text{C}$								
	0	5	10	15	20	25	30	35	40
	Относительная влажность воздуха $\phi, \%$								
1	81	87	88	89	90	92	93	93	94
2	64	72	76	80	82	85	86	87	88
3	46	59	66	71	74	77	79	81	82
4	29	45	55	62	66	70	73	75	76
5	13	33	44	53	59	63	67	70	72
6	–	21	34	44	52	57	61	64	66
7	–	9	25	36	45	50	55	59	61
8	–	–	15	28	38	44	50	54	56
9	–	–	6	20	30	38	44	50	52
10	–	–	–	13	24	33	39	44	43

Параметры атмосферы стандартной (ГОСТ 4401-81)*

Высота H , м	Температура T , К	Скорость звука a , м/с	Давление p , Па	Плотность ρ , кг/м ³	Кинематическая вязкость $\nu \cdot 10^5$, м ² /с	Длина свободного пробега молекул l_m , м
0	288,2	340,3	101 330	1,225	1,46	$6,9 \cdot 10^{-8}$
500	284,9	338,4	95 464	1,1673	1,52	—
1000	281,7	336,4	89 877	1,1117	1,58	—
1500	278,4	334,5	84 559	1,0581	1,65	—
2000	275,2	332,5	79 499	1,0065	1,71	—
2500	271,9	330,6	74 690	0,9569	1,79	—
3000	268,7	328,6	70 123	0,9093	1,86	—
4000	262,2	324,6	61 661	0,8194	2,03	—
5000	255,7	320,6	54 052	0,7365	2,21	—
6000	249,2	316,5	47 217	0,6601	2,42	—
7000	242,7	312,3	41 106	0,59	2,65	—
8000	236,2	308,1	35 653	0,5258	2,9	—
9000	229,7	303,9	30 801	0,4671	3,2	—
10000	223,3	299,6	26 500	0,4135	3,53	$2,1 \cdot 10^{-7}$
11000	216,8	295,2	22 700	0,3648	3,9	—
12000	216,7	295,1	19 399	0,3119	4,56	—
14000	216,7	295,1	14 170	0,2279	6,24	—
16000	216,7	295,1	10 353	0,1665	8,54	—
18000	216,7	295,1	7565	0,1216	11,7	—
20000	216,7	295,1	5529	0,0889	16	$9,7 \cdot 10^{-7}$
24000	220,6	297,7	2971	0,0469	30,7	—
28000	224,5	300,4	1616	0,0251	58,4	—
32000	228,5	303	889	0,0136	110	—
36000	239,3	310,1	499	0,0073	213	—
40000	250,4	317,2	287	0,004	401	$2,2 \cdot 10^{-5}$
50000	270,7	329,8	80	0,00103	1660	$7,8 \cdot 10^{-5}$
60000	247	315,1	22	0,00031	5110	$2,6 \cdot 10^{-4}$
80000	198,6	282,5	1	0,00002	71 600	$4,3 \cdot 10^{-3}$
90000	185,0	—	0,18	$3,47 \cdot 10^{-6}$	357 000	$2,1 \cdot 10^{-2}$
100000	209,2	—	0,03	$5,39 \cdot 10^{-7}$	2 580 000	$9,5 \cdot 10^{-2}$
120000	446,2	—	$3,01 \cdot 10^{-3}$	$2,33 \cdot 10^{-8}$	—	1,3
200000	1536,4	—	$2,00 \cdot 10^{-4}$	$4,43 \cdot 10^{-10}$	—	300,0

* Значения l_m и данные для $H > 80\ 000$ м заимствованы из учебника: Сергель О. С. Прикладная гидрогазодинамика. – М. : Машиностроение, 1981. – 374 с.

Таблица П. 1.16

Физические свойства некоторых рабочих веществ

Наименование	Химическая формула	Масса одного киломоля, кг/кмоль	Критические параметры			Температура тройной точки, °С	Температура при давлении 735,6 мм рт. ст., °С	
			Температура, °С	Давление, бар	Удельный объем, м ³ /кг		Кипения	Затвердевания
Азот (R 728)	N ₂	28,016	-146,95	34,00	0,0032	-248,50	-195,75	-210,01
Аммиак (R 717)	NH ₃	17,031	132,30	112,80	0,00423	-	-33,4	-77,7
Аргон (R 740)	Ar	39,944	-122,44	47,08	0,0019	-189,35	-185,87	-189,3
Вода (R 718)	H ₂ O	18,016	373,946	220,64	0,003106	0,01	100,0	0,0
Водород (R 702)	H ₂	2,016	-239,90	12,90	0,0033	-259,25	-252,75	-259,2
Воздух (R 729)	-	28,96	-140,70	36,50	0,00303	-	-193,15	-
Гелий (R 704)	He	4,003	-267,96	2,27	0,0147	-270,98	-268,95	-271,4
Диоксид углерода (R 744)	CO ₂	44,01	31,04	74,12	0,00217	-56,60	-78,50	-56,6
Кислород (R 732)	O ₂	32	-118,57	50,43	0,00233	-218,75	-182,95	-218,74
Фреон-12 (R 12)	CF ₂ Cl ₂	120,92	112,04	41,16	0,00179	-	-29,80	-155,0
Фреон-22 (R 22)	CN ₂ F ₂	86,48	96,0	49,34	0,00191	-	-40,80	-160,0

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Диаграммы «температура – энтальпия» (данные «Refrigeration Utilities, Version 2.84,
Department of Energy Engineering, Technical University of Denmark, 2000»)

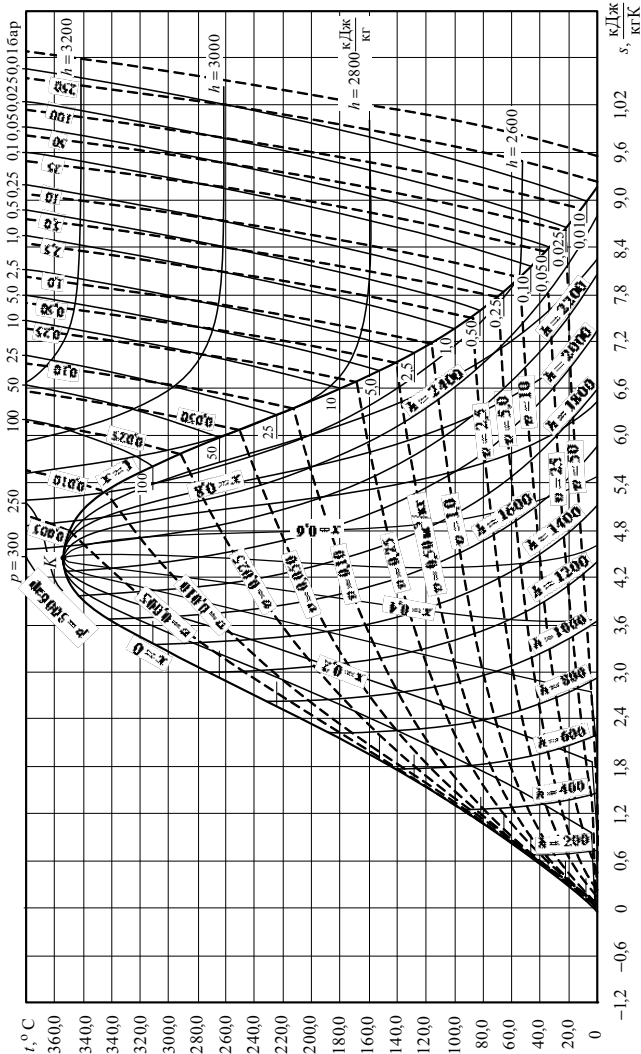


Рис. П. 2.1. Диаграмма $t - s$ для воды и водяного пара (R 718)

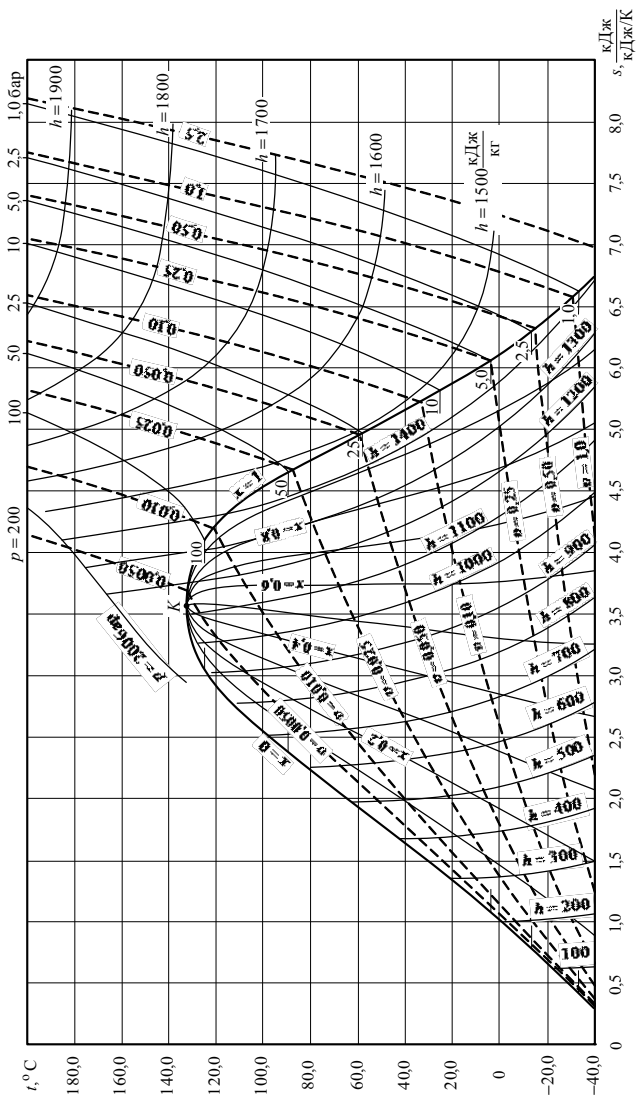


Рис. П. 2.2. Диаграмма $t - s$ для аммиака (R 717)

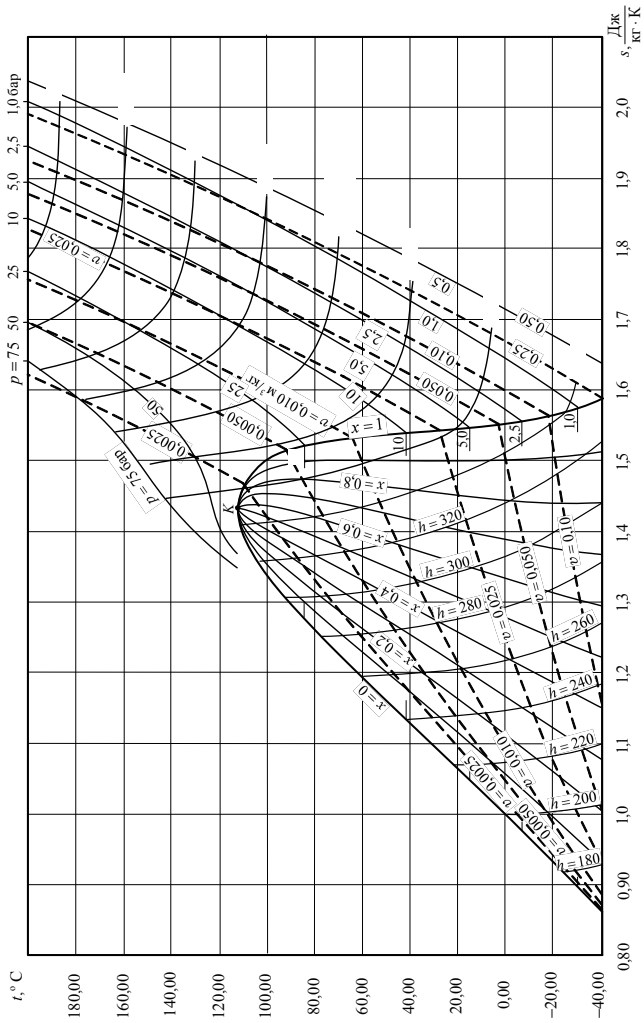


Рис. П. 2.3. Диаграмма $t - s$ для фреона 12 (Р 12)

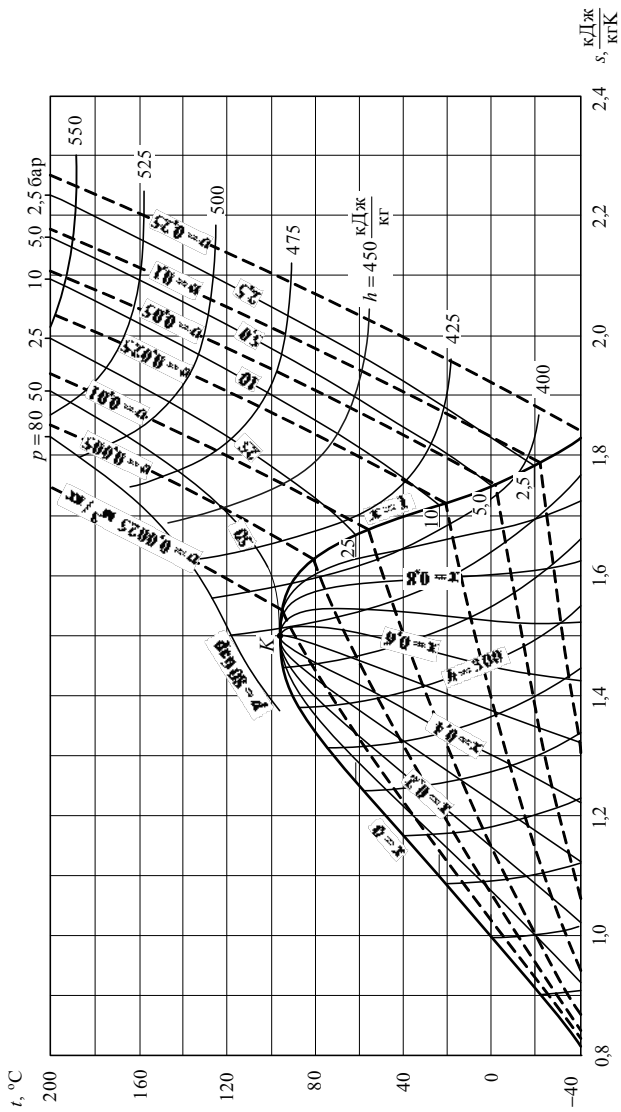


Рис. П. 2.4. Диаграмма $t-s$ для фреона 22 (R 22)

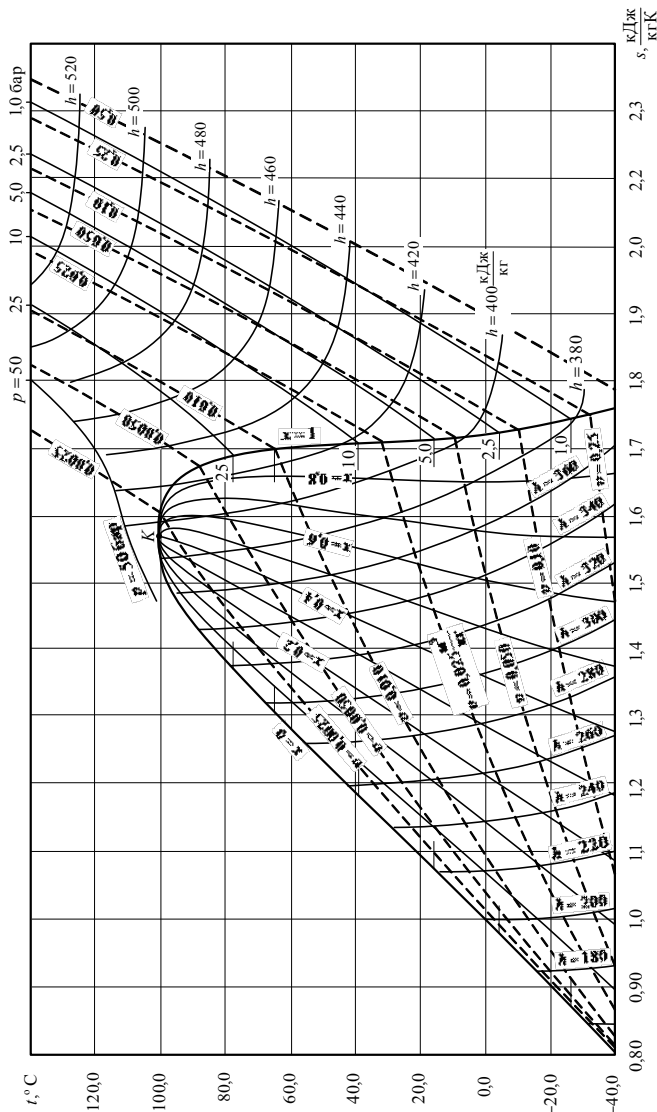


Рис. П. 2.5. Диаграмма $t - s$ для фреона 134 а (R 134 а)

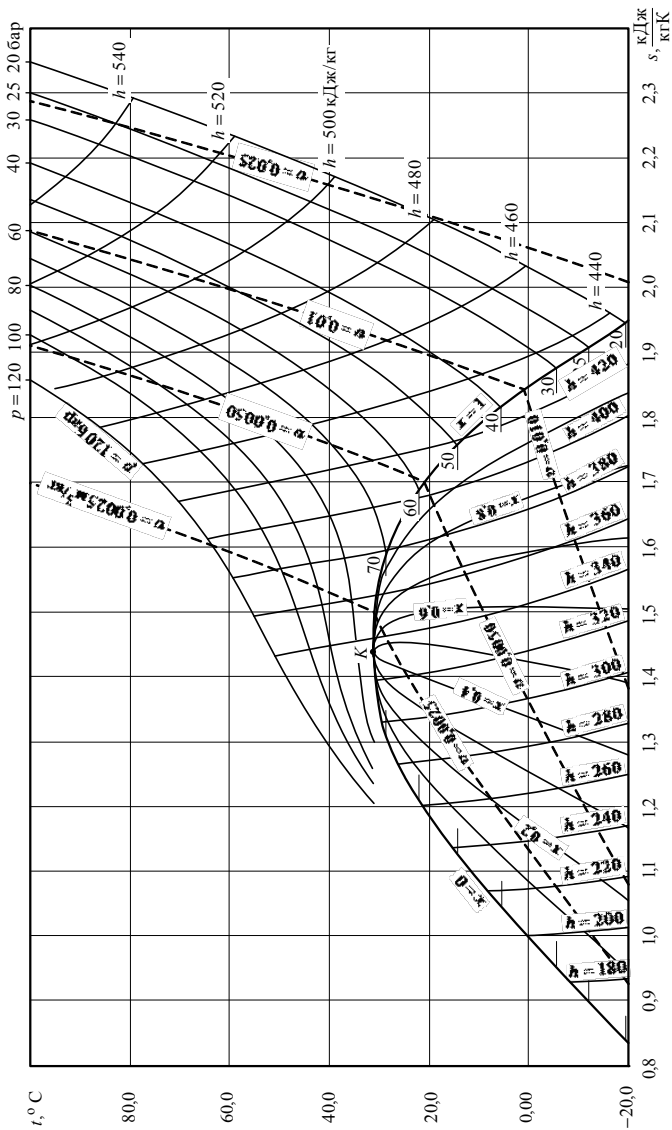


Рис. П. 2.6. Диаграмма $t - s$ для диоксида углерода (R 744)

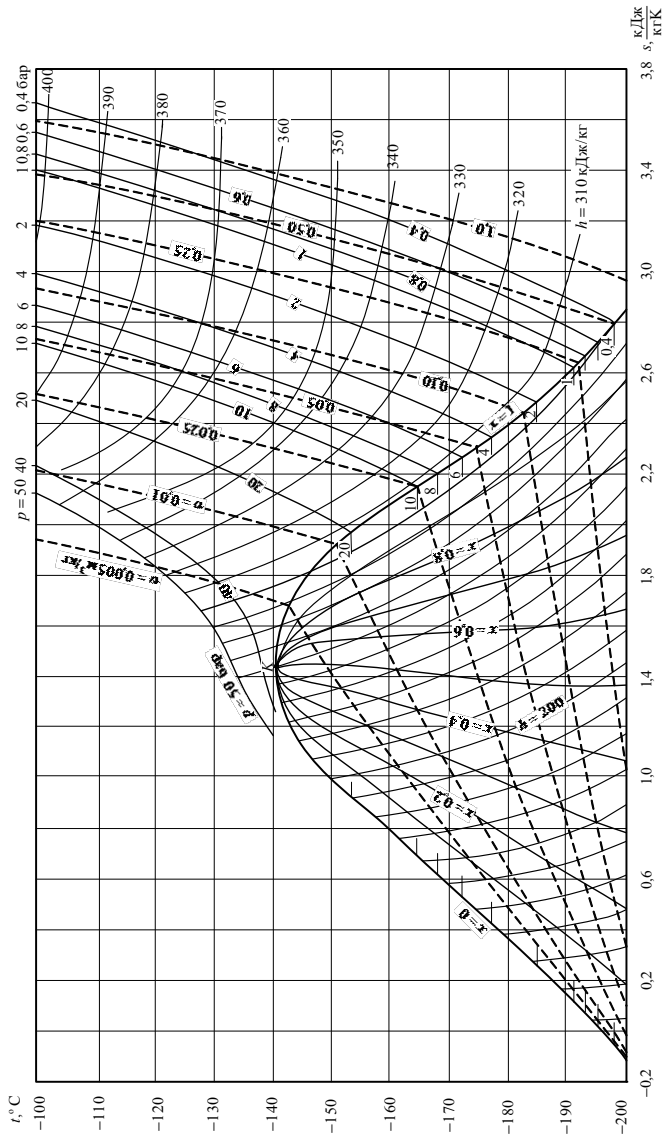


Рис. П. 2.7. Диаграмма $t - d$ для воздуха (R 729)

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Диаграммы «энтальпия – энтропия» (данные Refrigeration Utilities, Version 2.84. Department of Energy Engineering, Technical University of Denmark, 2000)

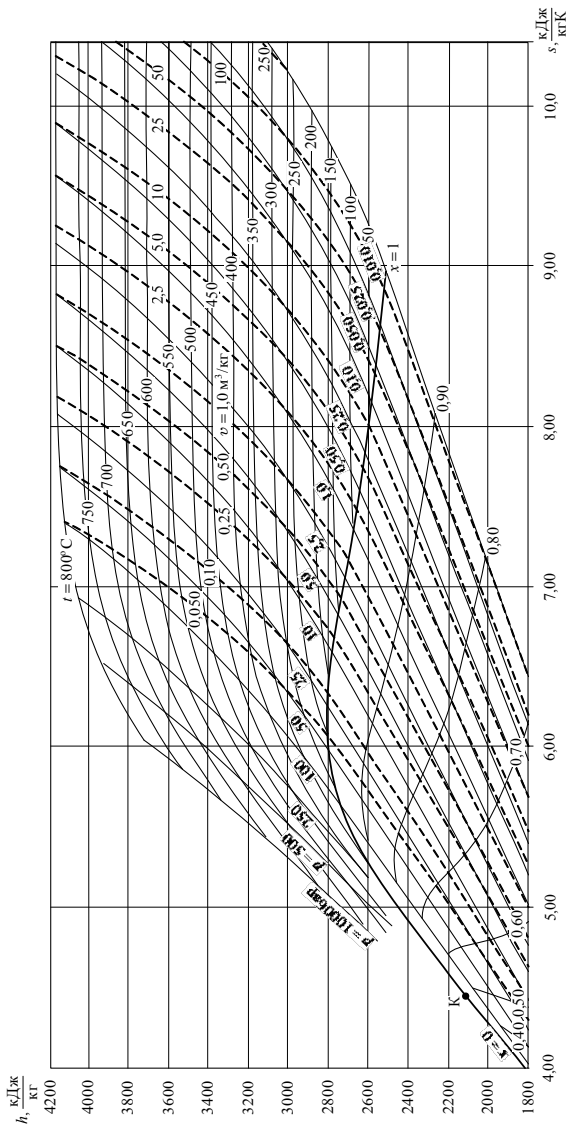


Рис. П. 3.1. Диаграмма $h - s$ для воды и водяного пара

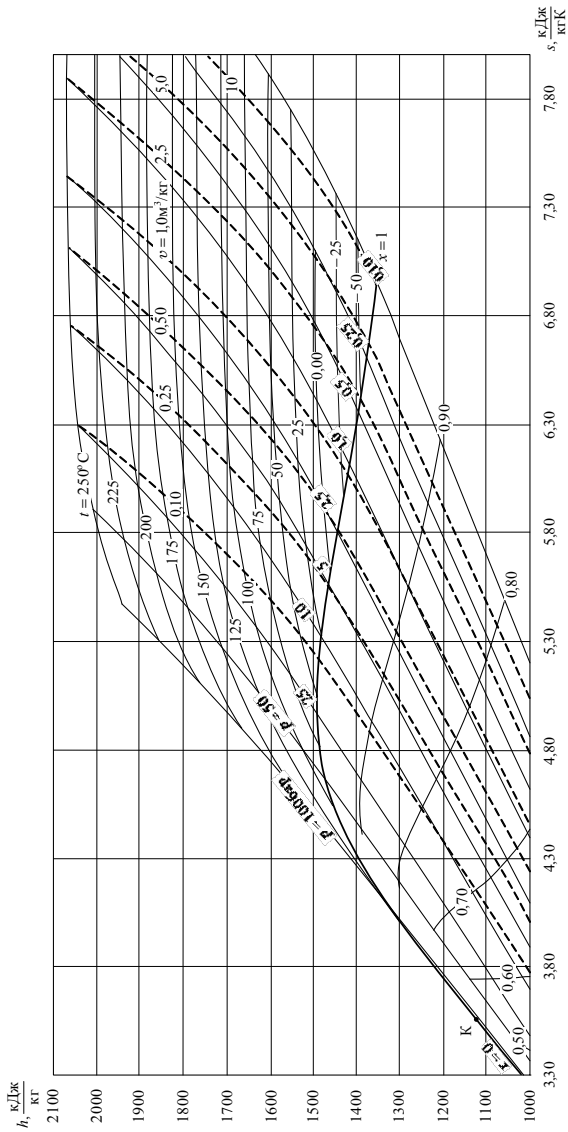


Рис. П. 3.2. Диаграмма $h-s$ для аммиака (R 717)

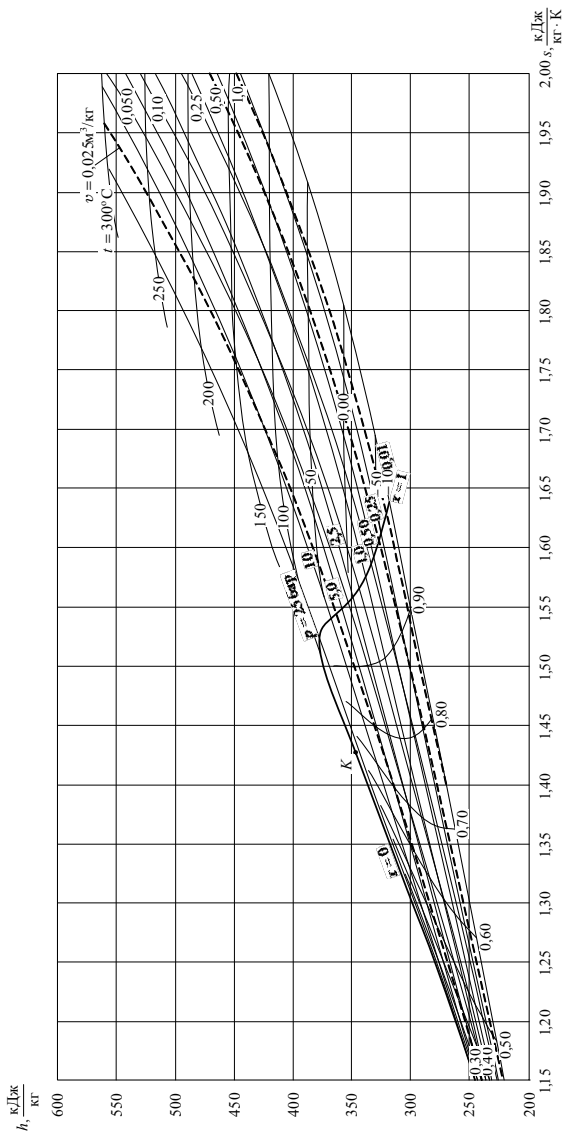


Рис. П. 3.3. Диаграмма $h-s$ для фреона 12 (R 12)

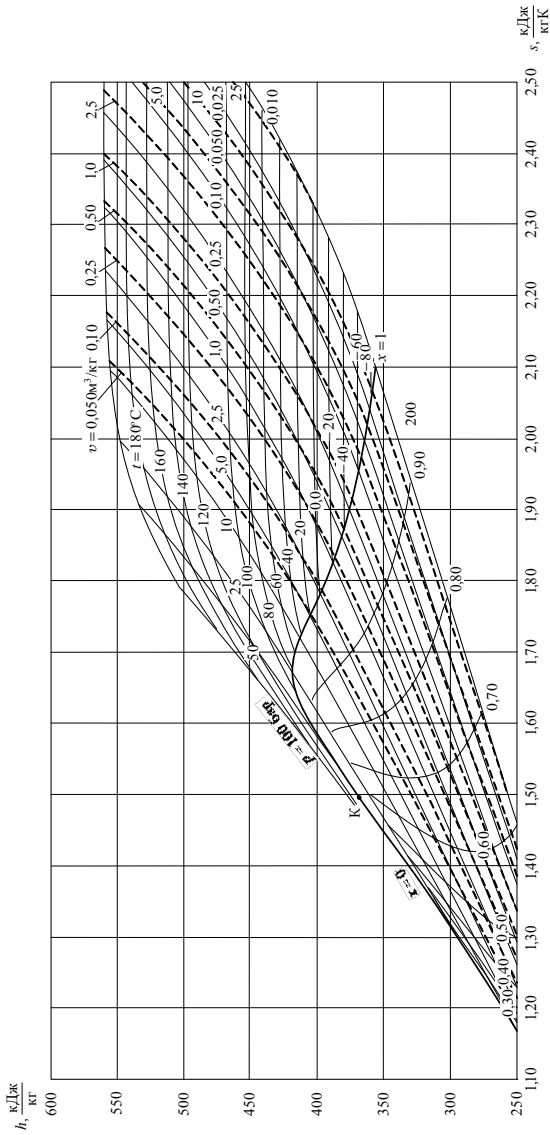


Рис. П. 3.4. Диаграмма $h - s$ для фреона 22 (R 22)

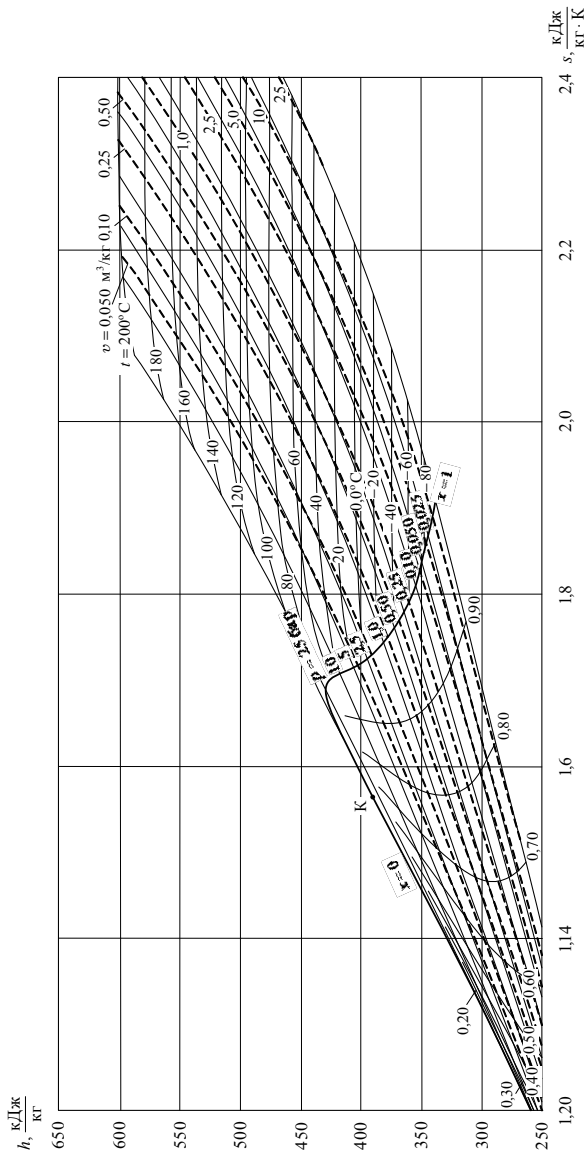


Рис. П. 3.5. Диаграмма $h - s$ для фреона 134 а (R 134 а)

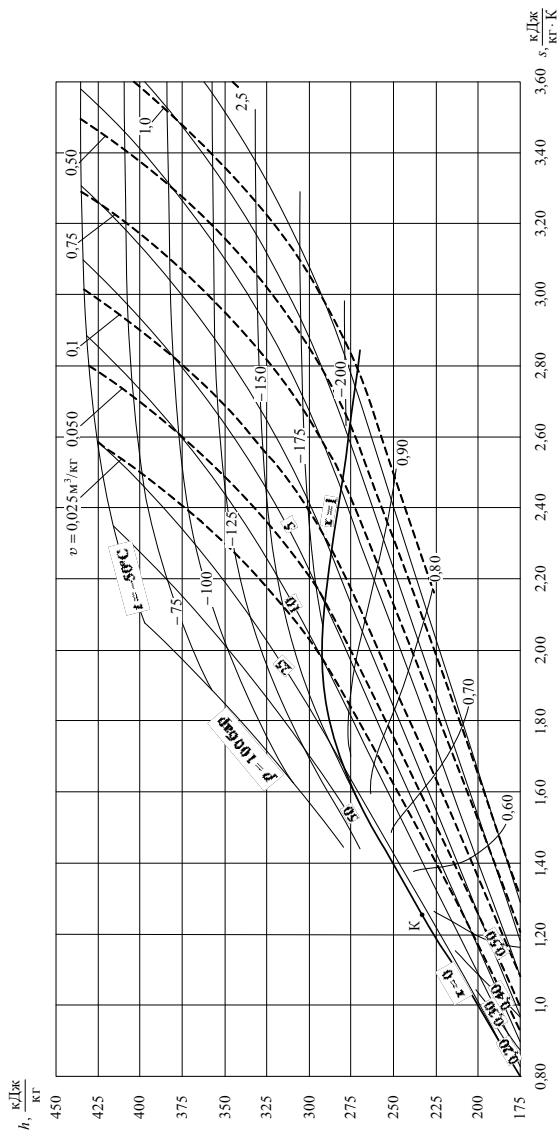


Рис. П. 3.6. Диаграмма $h - s$ для азота (R 728)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кириллин, В. А.* Техническая термодинамика / В. А. Кириллин, В. В. Сычев, А. Е. Шейндлин. – М. : Издат. дом МЭИ, 2008. — 496 с.
2. *Архаров, А. М.* Теплотехника / А. М. Архаров, И. А. Архаров, В. Н. Афанасьев. – М. : Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2004. – 712 с.
3. *Мазур, Л. С.* Техническая термодинамика и теплотехника. – М. : ГЭСТАР-МЕД, 2003. – 352 с.
4. *Шмидт, Э.* Введение в техническую термодинамику. – М. ; Л. : Энергия, 1965. – 392 с.
5. *Гухман, А. А.* Об основаниях термодинамики. – М. : Изд-во ЛКИ, 2010. – 384 с.
6. *Жуковский, В. С.* Термодинамика. – М. : Энергоатомиздат, 1983. – 303 с.
7. *Кондуков, Н. Б.* Краткий курс термодинамики. – М. : Изд-во МИХМ, 1973. – 248 с.
8. Техническая термодинамика / под ред. В. И. Крутова. – М. : Высш. шк., 1991. – 384 с.
9. *Леонова, В. Ф.* Термодинамика. – М. : Высш. шк., 1968. – 158 с.
10. *Бурдаков, В. П.* Термодинамика. Основной курс / В. П. Бурдаков, Б. В. Дзюбенко, С. Ю. Меснянкин [и др.]. – М. : Дрофа, 2009. – 479 с.
11. *Цирельман, Н. М.* Техническая термодинамика. – М. : Машиностроение, 2012. – 352 с.
12. *Трайбус, М.* Термостатика и термодинамика. – М. : Энергия, 1970. – 502 с.
13. *Сычев, В. В.* Дифференциальные уравнения термодинамики. – М. : Высш. шк., 1991. – 224 с.
14. *Фихтенгольц, Г. М.* Курс дифференциального и интегрального исчисления. – М. ; СПб. : Физматлит, 2002. – Т. 3. – 727 с.
15. *Кириллин, В. А.* Исследования термодинамических свойств веществ / В. А. Кириллин, А. Е. Шейндлин. – М. : Энергоиздат, 1963. – 560 с.
16. *Александров, А. А.* Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара : справочник / А. А. Александров, Б. А. Григорьев. – М. : Изд-во МЭИ, 2003. – 168 с.
17. *Русанов, А. И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. – Л. : Химия, 1967. – 388 с.
18. *Базаров, И. П.* Термодинамика. – М. : Высш. шк., 1961. – 292 с.
19. *Tsirelman, N. M.* Proof of Nernst heat theorem and its corollaries // Int. J. of Thermodynamics. – 2017. – V. 20, № 1. – P. 1–4.

TECHNICAL THERMODYNAMICS

Naum M. Tsirelman

Doctor of Technical Sciences,

Professor of Aviation Thermotechnics and Thermal Power Department
of Ufa State Aviation Technical University

The course book gives formulations of the basic notions as well as the laws of thermodynamics. Contrary to the most course books in regard to the subject matter covered, the description is arranged in such a way that the most complicated scientific notion of entropy (the generalized coordinate), which is joined with temperature in its thermal influence (with the generalized force), is introduced and used prior to the consideration of the cycle.

Regularities of heat transformation into the work of reversible cycles are shown for gas and steam heat engines as well as for the devices of moderate and deep cold.

The necessary information about chemical interactions and phase transitions in the light of D. Gibbs's works is summarized.

The course book gives some methodical developments of the author and a number of postulates proved by him that include:

- 1) analytical proof of W. Nernst heat theorem and the corollaries derived from it;
- 2) new proof of coincidence of perfect-gas and absolute (thermodynamic) temperature;
- 3) delimiting the use of heat capacity in the equation of the first thermodynamics law;
- 4) technique of calculating swirling effect parameters;
- 5) analysis of the regenerative cycle of a steam turbine plant in the diagrams of a working substance state on the plane.

Наум Моисеевич ЦИРЕЛЬМАН
ТЕХНИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Учебное пособие

Издание второе, дополненное

Зав. редакцией
инженерно-технической литературы *Е. В. Баженова*
Ответственный редактор *Т. С. Спирина*
Корректор *Т. А. Кошелева*
Выпускающий *Н. А. Крылова*

ЛР № 065466 от 21.10.97
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com
196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, д. 1, лит. А
Тел./факс: (812) 336-25-09, 412-92-72
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

ГДЕ КУПИТЬ

ДЛЯ ОРГАНИЗАЦИЙ:

*Для того, чтобы заказать необходимые Вам книги, достаточно обратиться
в любую из торговых компаний Издательского Дома «ЛАНЬ»:*

по России и зарубежью
«ЛАНЬ-ТРЕЙД». 196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, д. 1, лит. А
тел.: (812) 412-85-78, 412-14-45, 412-85-82; тел./факс: (812) 412-54-93
e-mail: trade@lanbook.ru; ICQ: 446-869-967

www.lanbook.com
пункт меню «Где купить»
раздел «Прайс-листы, каталоги»

в Москве и в Московской области
«ЛАНЬ-ПРЕСС». 109387, Москва, ул. Летняя, д. 6
тел.: (499) 178-65-85, 722-72-30; e-mail: lanpress@lanbook.ru

в Краснодаре и в Краснодарском крае
«ЛАНЬ-ЮГ». 350901, Краснодар, ул. Жлобы, д. 1/1
тел.: (861) 274-10-35; e-mail: lankrd98@mail.ru

ДЛЯ РОЗНИЧНЫХ ПОКУПАТЕЛЕЙ:

интернет-магазин
Издательство «Лань»: <http://www.lanbook.com>
магазин электронных книг
Global F5: <http://globalf5.com/>

Подписано в печать 17.05.18.
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 84×108^{1/32}.
Печать офсетная. Усл. п. л. 18,48. Тираж 100 экз.

Заказ № 323-18.

Отпечатано в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета
в АО «Т8 Издательские Технологии».
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.