

Министерство образования Российской Федерации

**НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

---

---

**С.И. ЛЕЖНИН**

# **ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ**

Учебное пособие

**Новосибирск  
2010**

**Лежнин С.И.** Термодинамические процессы: Учеб. пособие. - Новосибирск: Изд-во НГУ, 2010. - 112 с.

В настоящем учебном пособии изложены законы термодинамики и вытекающие из них общие положения, составляющие основы для анализа циклов тепловых двигателей и холодильных машин. При подготовке пособия использовались известные учебники, список которых приведен.

Пособие предназначено для студентов средних и старших курсов классических и технических университетов, специализирующихся на кафедрах химико-технологического, теплофизического и энергетического профилей. Предложенный материал может быть полезен аспирантам, инженерам и научным работникам соответствующих специальностей, особенно 01.04.14 – «Теплофизики и теплотехника».

Учебное пособие подготовлено в рамках реализации Программы развития НИУ-НГУ на 2009-2018 гг.

© Новосибирский государственный университет, 2010 г.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

### 1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ ФИЗИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

#### 1.1 Введение

1.1.1 Термодинамика физическая, химическая, техническая

1.1.2. Основные параметры термодинамической системы

1.1.3. Равновесное состояние. Равновесный термодинамический процесс

1.1.4. Идеальный газ. Температура. Уравнение состояния идеального газа

1.1.5. Уравнения состояния реальных газов

1.1.6. Газовые смеси

#### 1.2. Первое начало термодинамики

1.2.1. Внутренняя энергия. Работа. Теплота

1.2.2. Первое начало термодинамики

1.2.3. Процессы обратимые и необратимые

1.2.4. Энтропия. Якобианы. Термодинамические потенциалы

1.2.5. Теплоемкость. Теплоемкость идеального газа

1.2.6. Термодинамические коэффициенты

1.2.7. Основные термодинамические процессы

#### 1.3. Второе начало термодинамики

1.3.1. Направление термодинамических процессов

1.3.2. Цикл Карно. Обратимая тепловая машина

1.3.3. Теорема Карно

1.3.4. Второе начало термодинамики (формулировка Клаузиуса)

Закон возрастания энтропии

1.3.5. Изменение энтропии конкретных систем

1.3.6. Обратимая тепловая машина с холодильником и нагревателем конечной теплоемкости.

1.3.7. Эксергия

1.3.8. Обобщенный цикл Карно. Процессы с регенерацией теплоты

### 2. ТЕРМОДИНАМИКА ДВУХФАЗНЫХ СИСТЕМ

#### 2.1. Термодинамические системы с фазовыми переходами

2.1.1. Система с переменным количеством вещества. Химический потенциал

2.1.2. Условия равновесия термодинамических систем

2.1.3. Равновесие фаз. Фазовые переходы 1-го рода

2.1.4. Метастабильные состояния

#### 2.2. Влажный пар. Двухфазная система

2.2.1. Теплоемкость влажного пара

2.2.2. Основные процессы с влажным паром

### 3. ТЕРМОДИНАМИКА ПОТОКОВ

#### 3.1. Уравнение 1-го начала термодинамики для потока

- 3.2. Скорость звука. Скорость звука в двухфазных системах
- 3.3. Дросселирование газов и паров
- 3.4. Адиабатический процесс истечения газов. Сопло Лавалья
- 3.5 Адиабатический процесс истечения равновесной парожидкостной смеси из простого сопла
- 3.6. Вязкое течение сжимаемого газа в канале
- 4. ЦИКЛЫ ТЕПЛОВЫХ МАШИН
  - 4.1. Компрессоры
  - 4.2. Циклы поршневых двигателей внутреннего сгорания
    - 4.2.1. Цикл Отто
    - 4.2.2. Цикл Дизеля
    - 4.2.3. Цикл Сабатэ-Тринклера. Сравнение циклов двигателей внутреннего сгорания
  - 4.3. Циклы газотурбинных установок и реактивных двигателей
    - 4.3.1. Газотурбинная установка
    - 4.3.2. Прямоточный воздушно-реактивный двигатель
    - 4.3.3. Компрессорный турбореактивный двигатель
    - 4.3.4. Жидкостный ракетный двигатель
- 5. ЦИКЛЫ ПАРОТУРБИННЫХ УСТАНОВОК И ХОЛОДИЛЬНЫХ МАШИН
  - 5.1. Паротурбинные установки
    - 5.1.1. Цикл Карно
    - 5.1.2. Цикл Ренкина
  - 5.2. Холодильные циклы
    - 5.2.1. Воздушная холодильная установка
    - 5.2.2. Паровая компрессорная холодильная установка
    - 5.2.3. Тепловой насос
    - 5.2.4 Термотрансформаторы
- 6. СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

## ПРЕДИСЛОВИЕ

В отечественной и зарубежной учебной литературе известно немало курсов технической термодинамики. В данном курсе предпринята попытка совместить аксиоматическую строгость термодинамических законов с наглядной физической интерпретацией различных ситуаций при использовании термодинамического метода. На основе законов термодинамики исследуется протекание термодинамических процессов для газов, паров, смесей и других рабочих тел энергетических установок и рассматриваются соответствующие термодинамические циклы. Большое внимание уделяется изучению термодинамики паро-жидкостных систем и потоков.

Предполагается, что студенты, изучающие данный курс, знакомы с основами математического анализа и молекулярно-кинетической теории.

# 1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ ФИЗИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

## 1.1. Введение

### 1.1.1. Термодинамика физическая, химическая, техническая

Термодинамика и статистическая физика занимаются изучением физических процессов, происходящих в макроскопических системах, т.е., в телах, содержащих огромное число микрочастиц (в зависимости от конкретного вида системы этими частицами могут быть атомы, молекулы, ионы, электроны, фотоны, фононы и т.д.).

Существуют два метода изучения состояний макроскопических систем - *термодинамический* и *статистический*. Термодинамический метод не требует каких-либо модельных представлений об атомно-молекулярной структуре вещества и является по своей сути методом *феноменологическим*. Статистический метод изучения свойств макроскопических тел с самого начала основан на модельных атомно-молекулярных представлениях.

Термодинамический метод, не будучи связан с модельными представлениями, обладает весьма большой общностью, в то время как выводы статистической физики справедливы лишь в той мере, в какой справедливы предположения, сделанные о поведении мельчайших частиц системы. Термодинамический метод отличается большой простотой и ведет после ряда простых математических процедур к решению целого ряда конкретных задач, не требуя никаких сведений о свойствах атомов и молекул, В этом заключается его неоценимое преимущество особенно для решения задач технического характера.

Однако наряду с этим термодинамический метод обладает существенным недостатком, заключающимся в том, что при термодинамическом рассмотрении остается нераскрытым внутренний (атомно-молекулярный) механизм явлений. По этой причине в термодинамике, как правило, бессмысленны вопросы «почему»?

Термодинамика (как наука феноменологическая) рассматривает вещество как сплошную среду и использует для его исследования макропараметры, такие, как давление, объем, температура, определяемые путем прямого измерения.

Принято разделять термодинамику на физическую (или общую), химическую и техническую.

*Физическая термодинамика* разрабатывает метод термодинамики и применяет его для изучения фазовых превращений, термоэлектрических и магнитных явлений, излучения, поверхностных явлений и т.п.

*Химическая термодинамика* изучает процессы с физическими и химическими превращениями с помощью метода термодинамики.

*Техническая термодинамика* устанавливает закономерности взаимного преобразования теплоты и работы, для чего изучает свойства газов и паров (ра-

бочих тел) и процессы изменения их состояния; устанавливает взаимосвязь между тепловыми, механическими и химическими процессами, протекающими в тепловых двигателях и холодильных установках. Одна из основных ее задач - отыскание наиболее рациональных способов взаимного превращения теплоты и работы.

Мы иногда будем обращаться к элементам *молекулярно-кинетической теории*, которая не является разделом термодинамики, а используется нами для более наглядного описания рассматриваемых феноменологических явлений.

В фундаменте молекулярно-кинетической теории заложено представление о *молекулярном строении вещества*.

Масса молекул и атомов измеряется в атомных единицах. 1 а.е. = 1/12 массы атома углерода (раньше - 1/16 атома кислорода).

*Граммоль* (моль) вещества - количество вещества, масса которого в граммах равна молекулярной массе (обозначается  $\mu$ ).

Количество молекул в 1 моле  $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$  молекул/моль - число Авогадро. Масса протона  $m_p = 1,66 \cdot 10^{-24}$  г. Естественно,  $N_A m_p \cong 1$ .

Размеры молекул зависят от химической формулы вещества. Благородные газы, металлы имеют одноатомные молекулы.

$$\begin{aligned} He - d = 2,3 \text{ \AA}; & \quad Ar - d = 3,7 \text{ \AA}; & \quad H_2 - d = 3,0 \text{ \AA}; \\ O_2 - d = 3,6 \text{ \AA}; & \quad H_2O - d = 4,8 \text{ \AA}; & \quad 1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ см} = 10^{-10} \text{ м} \end{aligned} \quad (1.1)$$

Столкновения между молекулами приводят к обмену энергией и установлению равновесия. Поэтому важной характеристикой является средняя длина свободного пробега - среднее расстояние, которое проходит молекула между двумя соударениями.

Сделаем *оценку*. Пусть пробная молекула радиуса  $R_1$  сталкивается с молекулами газа радиуса  $R_2$ , плотности -  $n$ . Плотность молекул (концентрация)  $n = N/V$  - количество молекул в ед. объема.

Если представить, что молекулы газа покоятся, то, чтобы столкнуться молекуле пробного газа необходимо попасть в область сечения  $\sigma = \pi(R_1^2 + R_2^2)$ . В слое единичной площади и толщины  $x$  пробную молекулу «ожидают»  $xn$  молекул газа. Общая площадь сечений (если для оценки не считать перекрытий) равная  $xn\sigma = xn\pi(R_1^2 + R_2^2)$ , перекроет все (будет равна единице), если  $x$  равняется длине свободного пробега  $\lambda$ .

$$\text{То есть } \lambda n \sigma = 1, \quad \lambda \approx \frac{1}{n \sigma} = \frac{1}{n \pi (R_1^2 + R_2^2)}.$$

Из точной модели молекулярной физики для разреженного газа следует формула

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2n\sigma}} \quad (1.2)$$

*Альтернативная оценочная модель:* На одну молекулу приходится объем  $1/n$ . Этот объем она «прочертит» к моменту столкновения. Следовательно,  $\frac{1}{n} = \lambda\sigma$  и  $\lambda = \frac{1}{n\sigma}$ .

Если  $R_1 \approx R_2 \approx 10^{-10}$  м, то из формулы (1.2) получается оценка  $\lambda \approx \frac{1}{\sqrt{2} \cdot 10^{-20} \cdot 2,7 \cdot 10^{25}} \approx 2 \cdot 10^{-7}$  м.

Расстояния между молекулами существенно меньше:  $l = n^{-1/3} \approx 3 \cdot 10^{-9}$  м  $\ll \lambda$ .

### 1.1.2. Основные параметры термодинамической системы

Будем называть *термодинамической системой* любое макроскопическое тело или группу тел, выделенных из окружающей среды и находящихся в равновесном или близком к равновесному состоянии (о равновесном состоянии скажем ниже).

Исходя из характера взаимодействия различных систем с окружающей средой, их подразделяют на *открытые, закрытые и изолированные системы*.

*Открытой системой* называется система, которая может обмениваться с окружающей средой энергией и веществом.

*Закрытой системой* называют систему, в которой отсутствует обмен веществом с окружающей средой, но она может обмениваться с ней энергией.

*Изолированной системой* называют такую, которая не обменивается с окружающей средой ни энергией, ни веществом.

Термодинамическая система может быть *гомогенной* (однофазной) или *гетерогенной* (многофазной). Фаза - это часть системы, обладающая одинаковым составом и термодинамическими свойствами и отделённая от других частей поверхностями раздела. Примером гетерогенной системы могут служить система «водяной пар - вода».

Совокупность всех физических и химических свойств термодинамической системы называется *состоянием термодинамической системы*.

Состояние термодинамической системы может быть задано с помощью макроскопических *термодинамических параметров* (или просто параметров):  $P$  - давление,  $V$  - объем,  $T$  - температура, (в термодинамике жидких пленок  $\sigma$  - коэффициент поверхностного натяжения,  $S$  - площадь поверхности), (в термодинамике стержней  $L$  - длина,  $f$  - растягивающая сила) и т.д.

Физический смысл и принципы измерения термодинамических параметров достаточно понятны. О температуре, важнейшем термодинамическом параметре, поговорим ниже особо.

При взаимодействии термодинамической системы с окружающей средой (подвод тепла, совершение работы, обмен массой) ее состояние меняется. Изменение состояния термодинамической системы, характеризующееся изменением ее параметров, называется термодинамическим процессом.

### 1.1.3. Равновесное состояние. Равновесный термодинамический процесс

Следует заметить, что не в любом состоянии термодинамической системы все ее параметры имеют смысл. Например, герметичный сосуд разделен на два отсека, в одном - газ, в другом - вакуум. Открыли отверстие. Каков объем газа в процессе истечения газа? Давление и температура в различных точках разные.

Опыт показывает, что в таких состояниях термодинамической системы существуют выравнивающие потоки (тепла, импульса, массы - вспомните курс «Явления переноса»), и состояние не остается неизменным. Если его искусственно не поддерживать, то все устанавливается (релаксирует).

*Равновесное состояние* - состояние термодинамической системы, характеризующееся при постоянных внешних условиях неизменностью параметров во времени и отсутствием в системе потоков.

Если равновесие не установилось, в системе существуют градиенты макроскопических параметров и потоки, то состояние называется *неравновесным*.

Если, наблюдая за какой-то конкретной системой, установим, что в ней изменяется во времени хотя бы один из термодинамических параметров, то это значит, что в системе протекает *термодинамический процесс*.

Процесс, при протекании которого система снова возвращается в исходное положение, называется *круговым* или *циклическим*.

*Равновесный термодинамический процесс* представляет собой непрерывную последовательность равновесных состояний. Равновесным представляется процесс, протекающий при бесконечно малой разности параметров окружающей среды и термодинамической системы. Такой предельно замедленный процесс называется также *квазистатическим процессом*.

Термодинамика изучает в основном равновесные термодинамические процессы, хотя это, конечно, идеализация, приближенное рассмотрение реальных неравновесных процессов.

Вернемся к понятию важнейшего термодинамического параметра. Оно тесно связано с моделью *идеального газа*.

### 1.1.4. Идеальный газ. Температура. Уравнение состояния идеального газа

Среднее расстояние между атомами в веществе определяется через плотность молекул (концентрацию)  $n$ :  $l \approx n^{-1/3}$ .

$$\begin{aligned} \text{Вода} - n &\approx 3 \cdot 10^{22} \frac{\text{м}^{-3}}{\text{м}^3}, l \approx 3 \text{ \AA}; \text{ железо} - n \approx 8,4 \cdot 10^{22} \frac{\text{м}^{-3}}{\text{м}^3}, \boxed{\phantom{0000}}; \\ \text{Воздух} - n &\approx 2,7 \cdot 10^{19} \frac{\text{м}^{-3}}{\text{м}^3}, l \approx 30 \text{ \AA} \end{aligned} \quad (1.3)$$

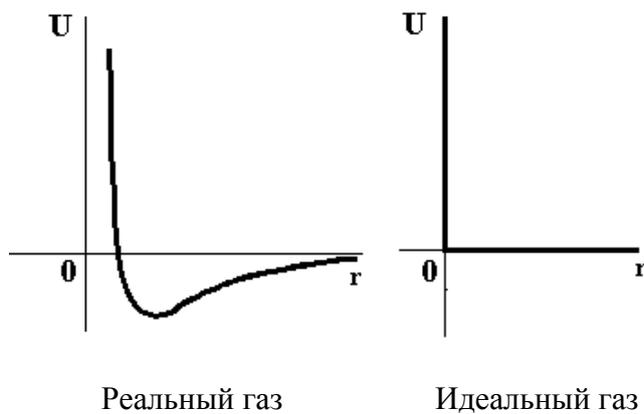


Рис.1.1

То есть, в твердом теле и в жидкости молекулы расположены на расстояниях, которых межмолекулярные силы существенны.

Идеальным называется газ, в котором можно пренебречь потенциальной энергией взаимодействия по сравнению с кинетической энергией  $U \ll E_{\text{кин}}$ . Но, при этом, нельзя пренебречь столкновениями. Именно столкновения приводят к обмену энергией и установлению равновесия.

Как видно из рис.1.1. в реальном газе молекулы притягиваются на больших расстояниях ( $U < 0$ ) и отталкиваются на малых ( $U > 0$ ).

#### Температура

Исходным пунктом для введения понятия температуры является весьма субъективный и расплывчатый термин - степень «нагретости».

Понятие температуры всегда связывали с понятием теплоты. Одним из первых научных высказываний о том, что теплота есть не вещество, а движение мельчайших частиц принадлежит М.В. Ломоносову ("Размышления о причине теплоты и холода" (1744-1747)). В 1857 году Р. Клаузиус утверждал более конкретно, что тепловая энергия есть кинетическая энергия движения молекул.

Рассмотрим идеальный газ. Энергия каждой молекулы газа равна  $\frac{mv^2}{2}$ .  
Определим температуру как *среднюю кинетическую энергию молекулы*

$$\frac{1}{N} \cdot \sum_i \frac{mv_i^2}{2} = \left( \frac{\overline{mv^2}}{2} \right) = \frac{3}{2} kT \quad , \quad (1.4)$$

где  $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{град}}$  - постоянная Больцмана (коэффициент перевода градусов в джоули).

Однако температура - более общее понятие, чем просто средняя энергия. Основное свойство температуры - ее выравнивание при контакте различных веществ.

*Принцип температуры:* Если два внешне изолированных произвольных тела разной температуры (газ, жидкость, твердое тело) привести в контакт, то их температура по истечении достаточного промежутка времени выравнивается.

Это аксиома, постулат. На практике этот принцип никогда не нарушался. Теперь мы можем дать определение температуры произвольного тела. Достаточно привести его в контакт с идеальным газом.

### **Уравнение состояния идеального газа**

Уравнение состояние любого вещества - связь между  $T$ ,  $P$  и  $V$  (или плотностью). Иными словами, уравнение состояние для фиксированной массы вещества выражается в виде

$$F(T, P, V) = const, \quad (1.5)$$

где  $F$  – некая функция трех переменных.

Для вывода уравнения состояния идеального газа рассмотрим силу, действующую со стороны газа на единицу площади стенки (давление). Пусть ось  $x$  перпендикулярна к стенке. После удара упругого удара одной молекулы, имеющей скорость  $v_x$ , ее импульс изменяется на величину  $2mv_x$ .

По закону Ньютона давление равно по величине среднему значению изменения суммарного импульса всех молекул, ударившихся о стенку в единицу времени

$$P = \frac{\overline{\Delta p}}{\Delta t} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\overline{(2mv_x n v_x \Delta t)}}{\Delta t} = \overline{mv_x^2}$$

Множитель  $1/2$  означает, что в среднем половина молекул движется в одну сторону. Из симметрии  $\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} = 3\overline{v_x^2}$ .

Поэтому

$$P = \frac{1}{3} n m \overline{v^2} = nkT \quad (1.6)$$

Из опыта получен закон Клапейрона – Менделеева

$$PV = \frac{m}{\mu}RT = \nu RT = \nu N_A kT = NkT \quad (1.7)$$

Здесь  $R = 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$  - универсальная газовая постоянная,  $\mu$  - масса моля вещества (в системе СИ ее надо выразить в килограммах, например, для кислорода  $\mu = 0,032$ ),  $\nu$  - число молей,  $N$  - общее число молекул.

Молекулярно-кинетическая теория и феноменологические (опытные) данные сошлись.

Шкала Кельвина - абсолютная температура. Наиболее естественна в физике. (Измеряется в кельвинах. температура кипения воды при 1 атмосфере равна 373,15 K, температура плавления льда равна 273,15 K);

Шкала Цельсия - бытовая шкала.  $t^{\circ}C = T - 273,15$

Шкала Фаренгейта -  $t^{\circ}F = \frac{9}{5}t^{\circ}C + 32$

Шкала Реомюра -  $t^{\circ}R = \frac{4}{5}t^{\circ}C$

### 1.1.5. Уравнения состояния реальных газов.

Реальные газы подчиняются уравнению состояния (1.7) лишь приближенно, тем точнее, чем выше температура газа и чем меньше его плотность. Решение задачи о теоретическом выводе уравнения состояния реального газа лежит относится к компетенции статистической физики, а не термодинамики. Существует множество полуэмпирических уравнений состояния, предложенных разными авторами, Простейшим и наиболее употребительным из этих уравнений (хотя и не наиболее точным) - *уравнение Ван-дер-Ваальса*. Оно получается в статистической физике при приближенном учете только парного столкновения молекул. Приведем элементарный вывод этого уравнения.

Как указывалось выше, в реальном газе молекулы притягиваются на больших расстояниях и отталкиваются на малых. Указанные свойства межмолекулярных сил позволяют ввести при грубом моделировании две поправки в уравнение состояния идеального газа

*Первая поправка* связана с отталкиванием молекул как твердых сфер. Каждая молекула окружена сферой радиуса  $r = d$  (диаметр молекулы), недоступной для центров других молекул. Объем этой сферы - восьмикратный объем молекул. Так как такой объем приходится на пару молекул (вероятностью тройного столкновения мы пренебрегаем), то «недоступный» объем, приходящийся на одну молекулу - учетверенный объем молекулы ( $4V_0$ ). Поэтому мы заменяем объем сосуда  $V$ , входящий в уравнение состояние идеального газа объемом

«свободным» для движения молекул  $V - b$ , где  $b = N_A 4V_0$ , и получаем (для одного моля) уравнение Клаузиуса

$$P = \frac{RT}{V - b} \quad (1.8)$$

Вторая поправка связана с притяжением молекул. Это притяжение эффективно уменьшает давление. Сила, действующая, на каждую молекулу в первом приближении пропорционально плотности  $n$ , а давление само пропорционально  $n$  (1.6). Поэтому поправка пропорциональна  $n^2$ , или при фиксированной массе - обратно пропорциональна  $V^2$ . В результате из уравнения (1.8) получаем уравнение Ван-дер-Ваальса для одного моля:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (1.9)$$

Здесь  $a$  и  $b$  - постоянные Ван-дер-Ваальса, зависящие только от сорта газа. Если при фиксированной температуре рассматривать уравнение (1.9) как уравнение для определения объема при данном значении давления, то получается уравнение 3-й степени:

$$V^3 - \left(b + \frac{RT}{P}\right)V^2 + \frac{a}{P}V - \frac{ab}{P} = 0 \quad , \quad (1.10)$$

которое, как известно из алгебры, имеет либо один, либо три вещественных (действительных) корня. Как устраняется это «нефизическая» неоднозначность мы будем обсуждать ниже в п. 2.1.4 при изучении фазовых переходов.

Некоторые другие уравнения состояния, применяемые для описания реальных газов:

Первое уравнение Дитеричи  $P(V - b) = RTe^{-\frac{a}{RTV}}$  (1.11)

Второе уравнение Дитеричи  $\left(P + \frac{a}{V^{5/3}}\right)(V - b) = RT$  (1.12)

Уравнение Бертло  $\left(P + \frac{a}{V^2T}\right)(V - b) = RT$  (1.13)

Наиболее широко используемое в термодинамике - Уравнение Камерлинг-Оннеса (вириальное разложение)

$$PV = RT \left( 1 + \frac{A_2}{V} + \frac{A_3}{V^2} + \dots \right) \quad (1.14)$$

где  $A_i = b_{i1} + \frac{b_{i2}}{T} + \frac{b_{i3}}{T^2} + \dots$  - вириальные коэффициенты,  $b_{ij}$  - постоянные.

В последнее время активно используется уравнение Каплуна, которое удовлетворительно описывает состояние различных неорганических и органических веществ в широком диапазоне параметров:

$$\left( P + \frac{a}{V^2} \right) = \left( 1 + \frac{c}{V-b} \right) \frac{RT}{V} \quad (1.15)$$

### 1.1.6. Газовые смеси

В термодинамике используется понятие чистого вещества и смеси. Чистое вещество однородно по химическому составу (состоит из одинаковых молекул). Компонент (смеси) - понятие, связанное с различными по химическому составу веществами. Например, воздух - многокомпонентный газ (смесь), состоящий из азота, кислорода, углекислого газа и т.д.

$\rho_i$  - приведенные плотности  $i$ -го компонента  $\left[ \frac{\hat{e}\tilde{a}}{i^3} \right]$  (масса  $i$ -го компонента в единице объема смеси). Их сумма равна плотности смеси  $\sum_i \rho_i = \rho$ .

Смеси задают *массовыми и молярными* (или *мольными*) долями компонентов. Пусть  $m_i$ ,  $\mu_i$ ,  $\nu_i$  - масса, молекулярная масса, число молей  $i$ -го компонента.

$$c_i = \frac{m_i}{m} = \frac{\rho_i}{\rho} - \text{массовая доля или просто}$$

концентрация  $i$ -го компонента (отношение массы  $i$ -го компонента ко всей массе смеси). Это величина безразмерная.

$$\text{Очевидно } \sum_i c_i = 1$$

$x_i = \frac{\nu_i}{\nu}$  - молярная доля (отношение количества молей  $i$ -го компонента к общему количеству молей смеси). Так как  $\sum_i \nu_i = \nu$ , то  $\sum_i x_i = 1$

Найдем связь между  $c_i$  и  $x_i$ . По определению  $\nu_i = \frac{m_i}{\mu_i}$ . Поэтому

$$x_i = \frac{v_i}{v} = \frac{\frac{m_i}{\mu_i}}{\sum_i \frac{m_i}{\mu_i}} = \frac{\frac{m_i}{m\mu_i}}{\sum_i \frac{m_i}{m\mu_i}} = \frac{\frac{c_i}{\mu_i}}{\sum_i \frac{c_i}{\mu_i}} \quad (1.16)$$

$$c_i = \frac{m_i}{m} = \frac{v_i \mu_i}{\sum_i v_i \mu_i} = \frac{\frac{v_i \mu_i}{v}}{\sum_i \frac{v_i \mu_i}{v}} = \frac{x_i \mu_i}{\sum_i x_i \mu_i} \quad (1.17)$$

Частный случай смеси является смесь идеальных газов.

**Закон Дальтона:** Каждый компонент в смеси газов ведет себя так, как будто он один при температуре смеси занимает весь объем. Иными словами, каждый компонент имеет такое давление, какое бы он имел, если бы один занимал весь объем смеси. Это давление  $P_i$  называется *парциальным*. Общее давление в смеси - сумма всех парциальных давлений.

То есть

$$P_i V = \frac{m_i}{\mu_i} RT = v_i RT \quad PV = \sum_i v_i RT = \nu RT \quad (1.18)$$

Можно ввести эффективную молярную массу  $\mu_{см}$  смеси из общего уравнения состояния смеси (1.18) :  $PV = \nu RT = \frac{m}{\mu_{см}} RT$ .

Откуда

$$\mu_{см} = \frac{m}{\nu} = \frac{\sum_i m_i}{\sum_i v_i} = \frac{m}{\sum_i \frac{m_i}{\mu_i}} = \frac{1}{\sum_i \frac{c_i}{\mu_i}} = \frac{\sum_i v_i \mu_i}{\nu} = \sum_i x_i \mu_i \quad (1.19)$$

## 1.2. Первое начало термодинамики

### 1.2.1. Внутренняя энергия. Работа. Теплота

**Внутренняя энергия термодинамической системы - полная энергия за вычетом кинетической и потенциальной энергий системы как целого.** Будем обозначать как  $E$ .

По сути дела внутренняя энергия - сумма кинетических и потенциальных энергий микрочастиц (атомов, молекул, электронов, фотонов и др.) в системе центра масс.

Из уравнения состояния для фиксированной массы вещества, которое выражается в виде некой функции  $F(T, P, V) = const$  (1.5) ясно, что независимыми являются любая двойка параметров (например,  $P$  и  $T$ ).

Каждое равновесное состояние термодинамической системы характеризуется определенным значением внутренней энергии  $E$ . Следовательно,  $E$  можно представить как функцию независимых переменных (термодинамических параметров). Например,  $E = E(T, P)$ ,  $E = E(T, V)$  или  $E = E(V, P)$ . Вообще, равновесное состояние термодинамической системы можно изобразить точкой на плоскости  $(T, P)$ ,  $(T, V)$  или  $(P, V)$  (см. рис.2.1). Следовательно, равновесный термодинамический процесс (как непрерывную последовательность равновесных состояний можно изобразить как кривую на плоскости.

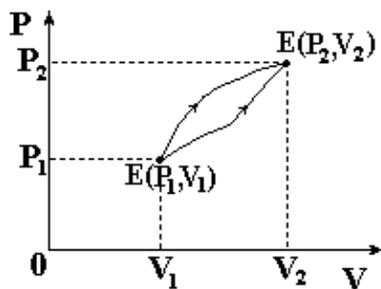


Рис. 1.2

Эти кривые называют  $(T, P)$ ,  $(T, V)$  или  $(P, V)$  - диаграммами термодинамического процесса.

Говорят, что внутренняя энергия - функция состояния, а не функция процесса. Ее изменение не зависит от пути, по которому система переходит из одного состояния (1) в другое (2) (рис.1.2). Математически это означает, что линейная часть приращения энергии является полным дифференциалом функции двух переменных (см. ниже п. 1.2.4).

### Работа

Понятие работы пришло в термодинамику из механики, в которой оно определено как скалярное произведение вектора силы на вектор бесконечно малого перемещения точки приложения силы.  $\delta W = \vec{F} \cdot \delta \vec{l}$ . Если на границе термодинамической системы приложены силы со стороны окружающей среды (внешних тел), то суммарная работа со стороны внешних тел определяется через изменение объема. Если разбить всю границу термодинамической системы на множество элементарных площадок  $\Delta S_i$ , на каждую из которых действует сила  $\Delta \vec{F}_i$  то  $\delta W_{внеш} = \sum_i \Delta \vec{F}_i \cdot \delta \vec{l}_i = \sum_i \Delta F_{i,n} \cdot \delta l_{i,n}$ . Если давление в окружающей среде обозначить  $P_{внеш}$ , то  $\Delta F_{i,n} = P_{внеш} \Delta S_i$ . Откуда

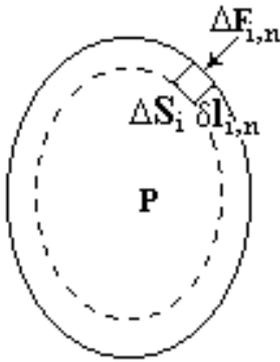


Рис. 1.3

$$\delta W_{\text{внеш}} = \sum_i P_{\text{внеш}} \Delta S_i \delta l_{i,n} = - \sum_i P_{\text{внеш}} \delta V_i = -P_{\text{внеш}} \delta V \quad (1.20)$$

В равновесных термодинамических процессах (квазистатических предельно медленных процессах) давление в термодинамической системе  $P$  и окружающей среде  $P_{\text{внеш}}$  практически одинаковы. Поэтому (см. рис.1.3) элементарная работа, совершенная термодинамической системой над окружающей средой  $\delta W$  равна по величине, но имеет противоположный знак:  $\delta W = -\delta W_{\text{внеш}} = P \delta V$ .

В неравновесных процессах работу невозможно представить в виде  $P \delta V$ , а работа, совершенная системой над внешней средой и внешней средой над системой не будут равны по модулю.

По самому определению видно, что работа совершается при макроремещениях. Работа - один из способов изменения внутренней энергии системы.

### Теплота

Есть и другая возможность изменения внутренней энергии (без макроремещений). После приведения термодинамической системы в контакт с другим телом происходит выравнивание температур из-за обмена энергии между молекулами при их микроперемещениях.

Теплота - работа микроскопических сил при отсутствии макроскопических перемещений. Работа и теплота - две основных формы изменения энергии термодинамической системы.

#### 1.2.2. Первое начало термодинамики.

Внутренняя энергия термодинамической системы изменяется за счет совершения работы над системой и подведения теплоты.

$$\Delta E = \Delta Q + \Delta W_{\text{внеш}} \quad (1.21)$$

Уравнение (1.21) имеет универсальный вид и будет справедливо как для равновесного, так и для неравновесного термодинамических процессов.

В равновесных процессах с учетом (1.20), если мы рассматриваем элементарные (малые) приращения теплоты и объема, получим

$$\delta E = \delta Q - P \delta V \quad (1.22)$$

По сути это закон сохранения и взаимопревращения различных видов энергии. В термодинамике этот закон называется первым началом или первым законом.

Исторически представление о теплоте было связано с некой придуманной невесомой жидкостью - «теплородом». Был сформулирован закон сохранения теплорода или теплоты. Впоследствии наука признала эти представления ошибочными.

Для равновесном термодинамическом процессе работу наиболее удобно графически представлять на  $(P, V)$  - диаграмме (рис. 1.4). Работа, совершенная термодинамической системой над окружающей средой в процессе 1-2-3 равна

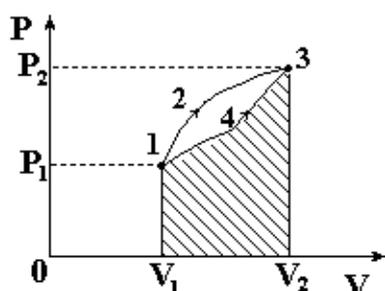


Рис. 1.4

заштрихованной площади:  $W_{123} = \int_{V_1}^{V_3} P dV$ . Поэтому

$(P, V)$  - диаграмма называется рабочей диаграммой. Если мы рассмотрим процесс 1-4-3, то  $W_{123} \neq W_{143}$ . Поэтому, говорят, что работа (и теплота тоже) - функция процесса, а не функция состояния. Ее изменение зависит от пути, по которому система переходит из одного состояния в другое.

### 1.2.3. Процессы обратимые и необратимые.

Мы говорили, что в равновесном термодинамическом процессе термодинамические параметры во всех точках объема системы принимают одинаковое значение (в некий момент времени). Наряду с понятиями «равновесный - неравновесный» в термодинамике используются понятия «обратимый - необратимый». Обратимость - характерная черта механического движения, если в системе сохраняется механическая энергия. Если заменить в уравнениях движения время  $t \rightarrow -t$ , то движение повторится по той же траектории в противоположную сторону.

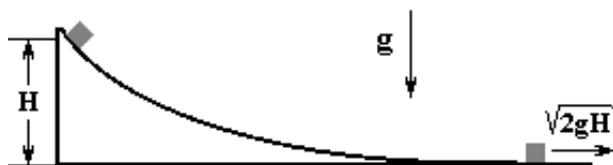


Рис. 1.5

Отпустите, например, груз с горки без трения (рис.1.5). Поставьте упругую стенку на его пути. Он вернется обратно. Причем в соответствующих точках траектории он будет иметь ту же по модулю скорость.

Если присутствуют диссипативные механизмы (силы трения), то обратимость исчезает. Спустим то же тело с горки при наличии трения. Оно само без вмешательства соскользнет и остановится. При этом потенциальная энергия выделится в виде тепла. Но самопроизвольно без вмешательства оно не заберется на горку, чтобы превратить тепло в потенциальную энергию.

Это примеры обратимого и необратимого процессов в механике.

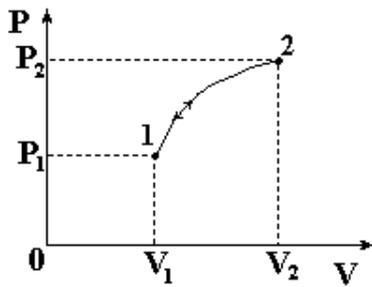


Рис. 1.6



Рис. 1.7

В термодинамике. Термодинамический процесс перехода из состояния 1 в состояние 2 будет *обратимым*, если возможен переход из 2 в 1, минуя все последовательные промежуточные состояния перехода 1-2 в обратном порядке (рис.1.6).

Рассмотрим процесс расширения идеального газа в вакуум (рис.1.7). В теплоизолированном сосуде объем, занимаемый газом, удваивается. Газ не совершил работу, и температура его не изменилась.

Самопроизвольно он не соберется обратно в объем  $V$ . Для возвращения в первоначальное состояние необходимо совершить работу и отвести энергию в виде тепла. Это пример необратимого процесса в термодинамике.

Равновесный процесс - обратимый, неравновесный процесс - необратимый. Мы будем рассматривать обратимые (или почти обратимые процессы).

#### 1.2.4. Энтропия. Якобианы. Термодинамические потенциалы.

##### *Энтропия*

Мы отмечали в п. 1.2.1, что внутренняя энергия - функция состояния. Математически это означает, что линейная часть приращения энергии является полным дифференциалом функции двух переменных (см. ниже). Теплота и работа - функции процесса. Их нельзя выразить через полный дифференциал функции двух переменных. Однако величина  $\delta Q$  имеет интегрирующий множитель  $\frac{1}{T}$ , где  $T$  - абсолютная температура. Произведение

$$\frac{\delta Q}{T} = dS \text{ - полный дифференциал} \quad (1.23)$$

Функция состояния  $S = \int \frac{\delta Q}{T}$  называется *энтропией*.

Энтропия изменяется в равновесных процессах вследствие подвода или отвода теплоты. Утверждение о существовании энтропии связано с 2-м началом термодинамики (см. ниже п. 1.3).

##### *Дифференциал функции двух переменных. Якобианы*

Дифференциал (или, говорят, полный дифференциал) функции двух переменных  $A(x, y)$  определяется как линейная часть приращения ее аргументов функции и записывается как

$$dA = \left( \frac{\partial A}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial A}{\partial y} \right)_x dy \quad (1.24)$$

Здесь и далее нижний индекс означает, что производная берется при постоянном значении этой переменной.

Перекрестные частные производные (если они непрерывны) тождественно равны

$$\frac{\partial^2 A}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 A}{\partial y \partial x}$$

То есть, если  $dA = L(x, y)dx + M(x, y)dy$  - дифференциал, то из (1.24) следует

$$\left( \frac{\partial L}{\partial y} \right)_y = \left( \frac{\partial M}{\partial x} \right)_x \quad (1.25)$$

Свойство коэффициентов дифференциала (1.25) называется *уравнением Максвелла*, выполнение которого является необходимым и достаточным, чтобы  $dA$  – было полным дифференциалом.

В термодинамике некая функция  $A$ , зависящая от параметров системы, и значение которой не зависит от пути, по которому система приходит в рассматриваемое состояние, называется *функцией состояния*. Бесконечно малое приращение функции состояния является полным дифференциалом. Например, внутренняя энергия системы - функция состояния.

Полный дифференциал будем обозначать знаком  $d$ , неполный, то есть изменение некоторой величины, не являющейся функцией состояния – знаком  $\delta$ . Рассмотрим переход от пары независимых переменных (аргументов)  $(x, y)$  к паре  $(\xi, \eta)$ . Вводится понятие *функционального определителя* (якобиана), который обозначается и определяется следующим образом:

$$D = \frac{\partial(x, y)}{\partial(\xi, \eta)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial \xi} & \frac{\partial y}{\partial \xi} \\ \frac{\partial x}{\partial \eta} & \frac{\partial y}{\partial \eta} \end{vmatrix} = \frac{\partial x}{\partial \xi} \frac{\partial y}{\partial \eta} - \frac{\partial x}{\partial \eta} \frac{\partial y}{\partial \xi} \quad (1.26)$$

Геометрический смысл якобиана  $D$  является коэффициентом изменения элементарной площади при переходе от  $(x, y)$ -плоскости к  $(\xi, \eta)$  плоскости:  $dxdy = |D|d\xi d\eta$

*Основные свойства якобианов*

$$1) \quad \frac{\partial(x, y)}{\partial(\xi, \eta)} = -\frac{\partial(y, x)}{\partial(\xi, \eta)} = -\frac{\partial(x, y)}{\partial(\eta, \xi)} \quad (1.27)$$

(1.27) следует из определения (1.26).

$$2) \quad \frac{\partial(x, y)}{\partial(u, v)} = \frac{\partial(y, x)}{\partial(\xi, \eta)} \frac{\partial(\xi, \eta)}{\partial(u, v)} \quad (1.28)$$

Теорема умножения. Вытекает из правил дифференцирования сложной функции.

$$3) \quad \frac{\partial(\eta, \xi)}{\partial(x, y)} = \frac{1}{\frac{\partial(y, x)}{\partial(\eta, \xi)}} \quad (1.29)$$

(1.29) Получается, если в (1.28) положить  $u \equiv x, v = y$ .

$$4) \quad \text{Если положить в (1.26) } y \equiv \eta, \text{ то } \left(\frac{\partial y}{\partial \xi}\right)_\eta = 0, \left(\frac{\partial y}{\partial \eta}\right)_\xi = 1 \text{ и получается}$$

$$\frac{\partial(x, y)}{\partial(\xi, y)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial x}{\partial \xi}\right)_\eta & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial x}{\partial \xi}\right)_\eta. \text{ Аналогично } \frac{\partial(x, y)}{\partial(x, \eta)} = \left(\frac{\partial y}{\partial \eta}\right)_\xi \quad (1.30)$$

Определение (1.26) и основные свойства якобианов (1.27)-(1.30) будут полезны в дальнейшем при определении и вычислении различных функций состояния и термодинамических коэффициентов.

### ***Термодинамические потенциалы***

Внутренняя энергия  $E$  – функция состояния. Ее полный дифференциал, как следует из (2.3) и (2.4) запишется в виде

$$dE = TdS - PdV \quad (1.31)$$

Применяя к (1.31) правило Максвелла (1.25) и свойства якобианов (1.27), (1.30),

$$\text{получим} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = -\frac{\partial(P, V)}{\partial(S, V)} = \frac{\partial(P, V)}{\partial(V, S)} \quad \text{или}$$

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} \equiv 1 \quad (1.32)$$

Нижний индекс, обозначающий термодинамический параметр, означает, что производная берется при постоянном значении этого параметра.

Тождество (1.32) означает симметрию пар термодинамических параметров  $(P, V)$ ,  $(T, S)$ . В некоторых классических учебниках термодинамики условие (1.32) считается исходным, и из него определяется абсолютная температура  $T$ .

Пара термодинамических параметров  $(S, V)$  для внутренней энергии как функции состояния являются собственными или «естественными» переменными. Частные производные от внутренней энергии по этим переменным суть известные термодинамические параметры:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S = -P, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V = T \quad (1.33)$$

Конечно внутреннюю энергию можно представить как функцию и другой пары параметров, например,  $(P, T)$ :

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P dT \quad (1.34)$$

Но в этом случае частные производные  $\left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_T$ ,  $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P$  не являются общепринятыми термодинамическими параметрами.

Если в равновесном процессе тепло не подводится (адиабатический процесс), то изменение внутренней энергии связано с работой  $dE_{Ad} = -PdV$ .

Поэтому внутреннюю энергию называют иногда *адиабатическим потенциалом* (по аналогии с механикой, где потенциальная энергия связана с работой).

Рассмотрим другие функции состояния (термодинамические потенциалы).

Введем функцию

$$F = E - TS \quad (1.35)$$

и выразим ее дифференциал

$$dF = dE - d(TS) = TdS - PdV - SdT = -SdT - PdV \quad (1.36)$$

Функция  $F$  (1.35) называется *свободной энергией (Гельмгольца)*. Ее собственные переменные  $(T, V)$ :

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \quad (1.37)$$

Если в равновесном процессе температура не меняется (изотермический процесс), то изменение свободной энергии связано с работой  $dE_{ИЗОТЕРМ} = -PdV$ . Поэтому свободную энергию называют *изотермическим потенциалом*.

Введем функцию

$$H = E + PV \quad (1.38)$$

$$dH = dE + d(PV) = TdS - PdV + PdV + VdP = TdS + VdP \quad (1.39)$$

Функция  $H$  (1.38) называется *энтальпией* или *теплосодержанием*. Ее собственные переменные ( $S, P$ ):

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V \quad (1.40)$$

И, наконец, введем функцию

$$G = E + PV - TS = F + PV = H - TS \quad (1.41)$$

$$dG = dF + d(PV) = -SdT - PdV + PdV + VdP = -SdT + VdP \quad (1.42)$$

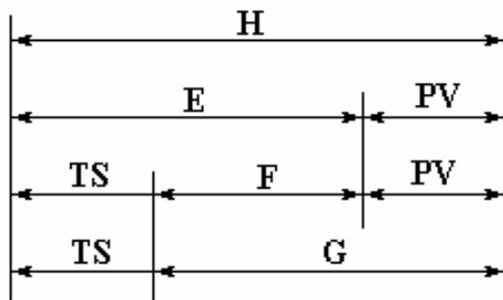


Рис. 1.8

Функция  $G$  (1.40) называется *термодинамическим потенциалом* или *потенциалом (энергией) Гиббса*. Особое значение она имеет при исследовании фазовых превращений. Ее собственные переменные ( $T, P$ ):

$$\boxed{\quad\quad\quad} \quad (1.43)$$

Наглядно определения термодинамических потенциалов и связь между ними можно проиллюстрированы на Рис.1.8 и в таблице 1.1.

Таблица 1.1

Термодинамический потенциал	«Естественные» (собственные) переменные	Полный дифференциал
$S$ - энтропия	$E, V$	$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{P}{T}dV$
$E$ - внутренняя энергия	$S, V$	$dE = TdS - PdV$
$F$ - свободная энергия	$T, V$	$dF = -SdT - PdV$

$H$ - энтальпия	$S, P$	$dH = TdS + VdP$
$G$ - потенциал Гиббса	$T, P$	$dG = -SdT + VdP$

### 1.2.5. Теплоемкость. Теплоемкость идеального газа

Теплоемкость термодинамической системы - количество тепла, которое необходимо подвести к системе, чтобы повысить температуру на один градус:

$$C = \frac{\delta Q}{\delta T} \quad (1.44)$$

Очевидно, что теплоемкость, как и теплота, - функция процесса. Частыми примерами теплоемкостей являются теплоемкости при постоянном объеме  $C_V$  и при постоянном давлении  $C_P$

*Теплоемкость при постоянном объёме.* Изохорический процесс:  $dV = 0$ . Из (1.22) и (1.31) следует:

$$(\delta Q)_V = T(dS)_V = (dE)_V \Rightarrow C_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad (1.45)$$

*Теплоемкость при постоянном давлении.* Изобарический процесс  $dP = 0$ . Из (1.39) следует:

$$(\delta Q)_P = T(dS)_P = (dH)_P \Rightarrow C_P = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad (1.46)$$

*Теплоемкость без подвода тепла.* Адиабатический процесс  $\delta Q = 0$ :

$$(\delta Q)_S = T(dS)_S \Rightarrow C_S = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_S = 0 \quad (1.47)$$

*Теплоемкость при постоянной температуре.* Изотермический процесс  $dT = 0$ :

$$(\delta Q)_T = T(dS)_T \Rightarrow C_T = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_T \rightarrow \pm\infty \quad (1.48)$$

Можно рассматривать как предельный случай процесса, в котором температура чрезвычайно медленно повышается (понижается) при подводе тепла.

Так как условия нагревания можно бесконечно варьировать, то существует бесконечное множество теплоемкостей термодинамической системы.

Удельная теплоемкость - теплоемкость единицы массы. В молекулярной физике принято рассматривать теплоемкость на одну молекулу, а в термодинамике - *на один моль*, в системе СИ - на 1 кг. Они связаны между собой через число Авагадро и массу моля:  $C_{\text{МОЛЕКУЛА}} N_A = C_{\text{МОЛЬ}} = C_{\text{КГ}}/\mu$ .

### ***Внутренняя энергия идеального и реального газа***

Исследуем зависимость теплоемкости  $C_V$  от объема и температуры.

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_V &= T \frac{\partial}{\partial V} \left[ \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right]_T \equiv T \frac{\partial}{\partial T} \left[ \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \right]_V = T \frac{\partial}{\partial T} \left[ \frac{\partial(S, T)}{\partial(V, T)} \right]_V = \\ &= T \frac{\partial}{\partial T} \left[ \frac{\partial(V, P)}{\partial(V, T)} \right]_V = T \left( \frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V \end{aligned} \quad (1.49)$$

Мы воспользовались в (1.49) тождеством (1.32)  $\frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} \equiv 1$ .

Для одного моля идеального газа из его уравнения состояния следует  $P = \frac{RT}{V}$  и  $\left( \frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V = 0$

Для газа Ван-дер-Ваальса газа -  $P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$  и  $\left( \frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V = 0$  также.

Поэтому для идеального и газа Ван-дер-Ваальса  $C_V$  зависит только от температуры  $C_V(T)$ .

Рассмотрим внутреннюю энергию как функцию переменных  $(T, V)$ . (Не забываем, что собственные переменные  $(S, V)$ ).

$$dE = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV = C_V(T) \cdot dT + \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV \quad (1.50)$$

Вычислим  $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T$ . Удобнее перейти при использовании якобианов к собственным переменным:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T &= \frac{\partial(E,T)}{\partial(V,T)} = \frac{\partial(E,T)}{\partial(S,V)} \frac{\partial(S,V)}{\partial(V,T)} = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \left[ \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S - \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \right] = \\ &= -P - T \frac{\partial(S,V)}{\partial(T,V)} \frac{\partial(T,S)}{\partial(V,S)} = -P - T \frac{\partial(S,V)}{\partial(T,V)} \frac{\partial(P,V)}{\partial(V,S)} = -P + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \end{aligned} \quad (1.51)$$

При выводе (1.51) мы использовали выражения  $\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V = T$ ,  $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S = -P$ .

Для одного моля идеального газа  $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V}$  и

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T - P + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{RT}{V} + \frac{RT}{V} = 0$$

Для газа Ван-дер-Ваальса  $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b}$  и

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T - P + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{RT}{V-b} + \frac{a}{V^2} + \frac{RT}{V-b} = \frac{a}{V^2}$$

Откуда можно записать дифференциал (1.50) и выражение для внутренней энергии.

*Идеальный газ* -  $dE = C_V(T) \cdot dT$ . Откуда

$$E = \int C_V(T) \cdot dT + const \quad (1.52)$$

*Газ Ван-дер-Ваальса* -  $dE = C_V(T) \cdot dT + \frac{a}{V^2} dV$ . Откуда

$$E = \int C_V(T) \cdot dT - \frac{a}{V} + const. \quad (1.53)$$

Идеальный газ, у которого  $C_V = const$  называется *совершенным*.

Для совершенного газа с точностью до постоянной

$$E = C_V T \quad (1.54)$$

С использованием уравнения состояния выражение (1.54) можно представить в удобной для решения ряда задач форме, в которую явно не входит количество вещества и температура

$$E = \frac{C_V}{R} PV \quad (1.55)$$

### ***Теплоемкость различных газов. Квантовая природа теплоемкости***

Согласно (1.4) средняя кинетическая энергия молекулы идеального газа, являясь по сути его внутренней на одну молекулу, равна

$$E_{\text{МОЛЕК}} = \frac{1}{N} \cdot \sum_i \frac{mv_i^2}{2} = \left( \frac{\overline{mv^2}}{2} \right) = \frac{3}{2} kT. \text{ Внутренняя энергия системы равна}$$

$$E = \frac{3}{2} NkT \quad (1.56)$$

Но формула (1.56) выражает всю энергию только для *одноатомных* молекул (благородные газы, пары металлов), а для более сложных молекул она описывает только *поступательную* энергию. Необходимо учитывать еще и *вращательную* и *колебательные* части энергии. В классической (неквантовой) статистической физике доказывается теорема о равномерном распределении энергии по степеням свободы. Согласно теореме, каждая степень свободы молекулы «имеет» энергию  $\frac{1}{2} kT$  (поэтому вследствие трехмерности пространства поступательная энергия равна  $3 \times \frac{1}{2} kT = \frac{3}{2} kT$ ).

Необходимо обратить внимание, что в линейной молекуле (например,  $CO_2$ ) из-за малости размера массивных ядер атомов вращение вокруг оси «не имеет момента инерции», и у такой молекулы только две вращательных степени свободы

Согласно формуле (1.45)  $C_V = \left( \frac{dE}{dT} \right)_V$  теплоемкости идеальных газов

должны быть постоянными. Экспериментальные измерения теплоемкости показали, что она практически всегда меньше расчетной величины и растет с ростом температуры! «Крах классической физики» разрешил М. Планк в начале XX века, предложив квантовую модель теплоемкости. Согласно модели энергия молекул может меняться лишь дискретным образом, то есть она квантуется. При низких температурах квантовые эффекты проявляются отчетливее.

Вводятся соответствующие критические значения температуры для поступательной вращательной и колебательной степеней свободы:

$$T_{\text{ПОСТ}} = \frac{\hbar^2}{mL^2}, \quad T_{\text{ВРАЩ}} = \frac{\hbar^2}{2Ik}, \quad T_{\text{КОЛ}} = \frac{\hbar\omega}{k} \quad (1.57)$$

Здесь где  $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$  - постоянная Больцмана (см. п. 1.1.4),  $\hbar = 1,054 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$  - постоянная Планка,  $L$  - характерный размер заполненного газом сосуда,  $m$  - масса молекулы,  $I$  - момент инерции молекулы ( $I \approx ma^2$ ,  $a$  - размер молекулы),  $\omega$  - частота колебаний молекулы ( $\omega \approx \sqrt{\frac{K}{m}}$ ,  $K$  - «жесткость» молекулярной связи).

Смысл этих критических значений следующий: при  $T_{\text{ПОСТ}} \ll T$  поступательные степени свободы полностью разморожены (справедливы классические соотношения), при  $T_{\text{ВРАЩ}} \ll T$  вращательные степени свободы полностью разморожены: при  $T_{\text{КОЛ}} \ll T$  колебательные степени свободы полностью разморожены. Если неравенства не выполняются, то проявляются квантовые эффекты, и соответствующие степени свободы «замораживаются». В таблице 1.2 приводятся значения критических температур для некоторых газов

Таблица 1.2

	$H_2$	$N_2$	$O_2$
$T_{\text{КОЛ}}, K$	6100	3340	2230
$T_{\text{ВРАЩ}}, K$	85,4	2,86	0,7
$T_{\text{ПОСТ}}, K$	$10^{-10} \div 10^{-7}$	$10^{-10} \div 10^{-7}$	$10^{-10} \div 10^{-7}$

Из таблицы видно, что при комнатных и более высоких температурах для обычных газов (азота, кислорода и т.п.) разморожены поступательные и вращательные степени, но заморожены колебательные. Для легких газов (водород) несколько «подмораживаются» вращательные степени свободы. В любом случае при температурах, когда «размораживаются» колебательные степени, уже необходимо учитывать диссоциацию молекул и даже ионизацию атомов. Поэтому, если проанализировать таблицу 1.2, то можно сделать вывод, что для всех двухатомных газов (кроме водорода) и линейных многоатомных молекул (углекислый газ)

$$C_V = \frac{5}{2}kT \quad (1.58)$$

для плоских многоатомных молекул (вода)

$$C_V = 3kT \quad (1.59)$$

### 1.2.6. Термодинамические коэффициенты

Термодинамическими коэффициентами называют выражения вида  $(\partial\lambda/\mu)_\nu$ , где символами  $\lambda$ ,  $\mu$ ,  $\nu$  обозначаются любые из основных термодинамических параметров  $P$ ,  $V$ ,  $T$ ,  $S$ . Термодинамические коэффициенты характеризуют определенные свойства веществ (термодинамических систем).

Величины  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ ,  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S$  связаны с *изобарическим*  $\alpha_P$  и *адиабатическим*  $\alpha_S$  коэффициентами объемного расширения:

$$\alpha_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P; \alpha_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S \quad (1.60)$$

Величины  $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ ,  $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S$  связаны с *изохорическим*  $K_V$  и *адиабатическим*  $K_S$  термическими коэффициентами давления:

$$K_V = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V; K_S = -\frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S \quad (1.61)$$

Величины  $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ ,  $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S$  связаны с *изотермической*  $\beta_T$  и *адиабатической*  $\beta_S$  сжимаемостями:

$$\beta_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T; \beta_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \quad (1.62)$$

Величины  $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ ,  $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$  связаны с *изохорической*  $C_V$  и *изобарической*  $C_P$  теплоемкостями:

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V, \quad C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \quad (1.63)$$

Составим таблицу всех возможных термодинамических коэффициентов так, чтобы первая строка не содержала  $S$ , вторая -  $P$ , третья -  $V$ , четвертая -  $T$ :

Имеем двенадцать термодинамических коэффициентов. Нетрудно показать, что только три из них являются независимыми, а остальные девять могут быть выражены через них. Произведение трех коэффициентов, стоящих в таблице 1.3 в одной строке равно -1. Например, для первой строки:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = \frac{\partial(V,T)}{\partial(P,T)} \frac{\partial(P,V)}{\partial(T,V)} \frac{\partial(T,P)}{\partial(V,P)} = -1 \text{ и т.д.}$$

Еще пять соотношений между коэффициентами дает термодинамическое тождество (1.32)  $\frac{\partial(T,S)}{\partial(P,V)} \equiv 1$ . Например,  $\frac{\partial(T,S)}{\partial(T,V)} \frac{\partial(T,V)}{\partial(P,V)} = 1 = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V$  и т.д.

Пятое соотношение получаем, раскрывая тождественный якобиан (1.32):

**Таблица 1.3**

$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$	$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P$
$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$	$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T$
$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$	$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S$	$\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T$
$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S$	$\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P$

$$\left(\frac{\partial(T,S)}{\partial(P,V)}\right) = 1 = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P - \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V$$

Выбор трех независимых термодинамических коэффициентов остается произвольным. Остальные девять выражаются через них. Поскольку эти три коэффициента в рамках термодинамического метода найдены быть не могут, их значения берут из опыта или из статистической физики.

Наиболее удобно выбрать следующие:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \beta_T V, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = K_V P, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T} \quad (1.64)$$

Это - *изотермическая сжимаемость, изохорический термический коэффициентами давления, изохорическая теплоемкость*. Кроме того, что эти коэффициенты можно измерить, первые два из них непосредственно вычисляются из уравнение состояния. Зависимость  $C_V(T)$  теоретически может быть найдена только методом статистической физики. Зависимость теплоемкости от объема определяется по формуле (1.49) при наличии уравнения состояния.

Таким образом, статистической физике, помимо вывода уравнения состояния, остается лишь задача установления зависимости теплоемкости от температуры.

Определим связь между изохорической и изобарной теплоемкостями.

$$\begin{aligned}
 C_V &= T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = T \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} = T \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, P)} \frac{\partial(T, P)}{\partial(T, V)} = T \frac{\left[ \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T - \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right]}{\left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} = \\
 &= C_P - T \frac{\left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{\left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} = C_P - T \frac{\left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{\left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} = C_P + T \frac{\left[ \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right]^2}{\left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} \quad (1.65)
 \end{aligned}$$

При выводе (1.65) использовалось соотношение

$$\left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = \frac{\partial(S, T)}{\partial(P, T)} = \frac{\partial(V, P)}{\partial(P, T)} = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (1.66)$$

Так как для всех веществ  $\left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T < 0$  (условие глобальной устойчивости), то

$C_P > C_V$ . В частности, для идеального газа из (1.65) следует, что для молярных теплоемкостей

$$C_P - C_V = R \quad (1.67)$$

В термодинамике часто ставят задачу выразить плохо измеряемые в опыте коэффициенты через хорошо измеряемые. В арсенале экспериментальной физики имеются достаточно точные манометры, термометры, но нет «энтропиметров». Поэтому плохо измеряемыми коэффициентами называют все, свя-

занные с энтропией. Для «изгнания» энтропии из якобианов существуют три простых правила:

$$1) \text{ Энтропия в паре с температурой } \frac{\partial(T, S)}{\partial(\dots, \dots)} = \frac{\partial(P, V)}{\partial(\dots, \dots)} \quad (1.68)$$

$$2) \text{ Энтропия в паре с объемом } \frac{\partial(S, V)}{\partial(\dots, \dots)} = \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(\dots, \dots)} = \frac{C_V}{T} \frac{\partial(T, V)}{\partial(\dots, \dots)} \quad (1.69)$$

$$3) \text{ Энтропия в паре с давлением } \frac{\partial(S, P)}{\partial(\dots, \dots)} = \frac{\partial(S, P)}{\partial(T, P)} \frac{\partial(T, P)}{\partial(\dots, \dots)} = \frac{C_P}{T} \frac{\partial(T, P)}{\partial(\dots, \dots)} \quad (1.70)$$

$$\text{Например, } \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, S)} = \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} \frac{\partial(P, V)}{\partial(P, T)} \frac{\partial(P, T)}{\partial(P, S)} = \frac{T}{C_P} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{\alpha_P T V}{C_P} \quad (1.71)$$

Формула (1.71) проверялась в опыте Джоуля. Это была первая удачная попытка экспериментальной проверки справедливости термодинамических соотношений. Из-за малости величины  $\alpha_P T$  для жидкостей Джоуль, измеряя изменения температуры и давления при адиабатическом сжатии жидкостей, проверял приближенную формулу

$$\Delta T_S \cong \frac{\alpha_P V T}{C_P} \Delta P_S \quad (1.72)$$

### 1.2.7. Основные термодинамические процессы

#### *Энтропия и энтальпия совершенного газа*

Определим энтропию и энтальпию как функцию термодинамических параметров. Из уравнения (1.31) для дифференциала внутренней энергии выражается дифференциал энтропии

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV \quad (1.73)$$

С учетом уравнения состояния идеального газа (1.7) и выражения для внутренней энергии совершенного газа (1.54)  $E = C_V T$  (1.73) переходит в

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{R}{V} dV \quad (1.74)$$

Интегрируя (1.74)

$$\Delta S = S - S_0 = C_V \ln \left( \frac{TV^{R/C_V}}{T_0V_0^{R/C_V}} \right) \quad (1.75)$$

Кстати из (1.75) можно поучить выражение для внутренней энергии совершенного газа как функции собственных переменных ( $S, V$ ):

$$E(S, V) = C_V T(S, V) = C_V T_0 \left( \frac{V}{V_0} \right)^{-R/C_V} e^{(S-S_0)/C_V} \quad (1.76)$$

Используя уравнение состояния, можно выразить изменение энтропии (1.75) через другие пары параметров:

$$\Delta S = S - S_0 = C_V \ln \left( \frac{PV^{C_P/C_V}}{P_0V_0^{C_P/C_V}} \right) = C_V \ln \left( \frac{P^{-R/C_V} T^{C_P/C_V}}{P_0^{-R/C_V} T_0^{C_P/C_V}} \right) \quad (1.77)$$

Из определения энтальпии (1.38) можно получить ее выражение для *идеального*

$$H = E + PV = \int C_V(T) dT + RT = \int C_P(T) dT \quad (1.78)$$

и *совершенного* газов

$$H = E + PV = C_V T + RT = C_P T = \frac{C_P}{R} PV \quad (1.79)$$

В технической термодинамике обычно для описания термодинамических процессов обычно используют кроме четырех основных термодинамических параметров  $P, V, T, S$  термодинамические потенциалы  $E, H$ . Выбор тех или величин зависит от условий конкретной задачи. Любая пара из вышеуказанных шести величин определяет состояние какого либо вещества и характеристики процесса, кроме *пар* ( $T, E$ ), ( $T, H$ ), ( $E, H$ ), так как для идеального газа, например, внутреннюю энергию и энтальпию можно выразить как функцию только температуры.

### ***Тепловая и рабочая диаграммы***

В п. 1.2.2 были введены понятия диаграмм термодинамических процессов. В частности,  $(P, V)$  - диаграмму называли *рабочей диаграммой*, из-за удобства графического изображения на ней работы.

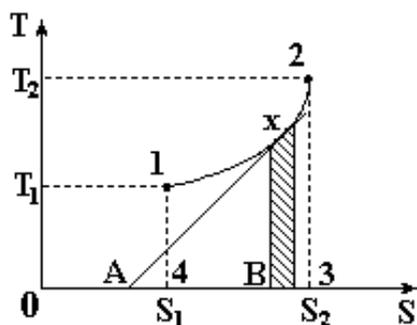


Рис.1.9

Рассмотрим  $(T, S)$  - диаграмму (см. рис.1.9). Заштрихованная элементарная площадь равна  $TdS = \delta Q$ . Следовательно площадь фигуры 1-2-3-4 равна количеству теплоты подведенному в процессе 1-2 :



(1.80)

Если процесс протекает с увеличением энтропии, то теплота положительна. Естественно графическое изображение термодинамического процесса в координатах  $(T, S)$  называют *тепловой диаграммой*.

По тепловой диаграмме можно графически определить теплоемкость в процессе. На рис.1.9 теплоемкость в некой точке  $x$  численно равна отрезку  $AB$  подкасательной к кривой процесса: По определению  $\frac{T}{AB} = \frac{dT}{dS}$ . Откуда

$$AB = T \frac{dS}{dT} = \frac{dQ}{dT} = C \quad (1.81)$$

Если точка  $A$  лежит левее точки  $B$  (как на рис. 1.9), то теплоемкость положительна и наоборот.

### ***Политропические процессы***

Рассмотрим термодинамический процесс с произвольной, но постоянной теплоемкостью - *политропический процесс*. Имеем (см. (1.50))



(1.82)

Подставляя в (1.82) выражение для 1-го закона термодинамики (1.22) и формулу для  $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T$  (1.51), получим

$$\delta Q = CdT = dE - PdV = C_v dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV - PdV =$$

$$= C_V dT + \left[ -P + T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right] dV - PdV = C_V dT + T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV \quad (1.83)$$

Следовательно,

$$\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_C = \frac{C - C_V}{T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V} \quad (1.84)$$

Если известно из уравнения состояния зависимость  $P=P(T,V)$ , уравнение (1.84) может быть проинтегрировано, что приводит к *уравнению политропы* для любого вещества  $T=T(V)$ , либо  $P=P(V)$ , либо  $T=T(P)$ .

Проделаем процедуру интегрирования для *совершенного газа* ( $PV = RT$ ,  $C_V = const$ ). Уравнение (1.84) принимает вид:

$$\frac{dV}{dT} = \frac{C - C_V}{R} \frac{V}{T} = \frac{C - C_V}{C_P - C_V} \frac{V}{T} \quad \text{или} \quad \frac{dT}{T} + (\kappa - 1) \frac{dV}{V} = 0 \quad (1.85)$$

где постоянная величина  $\kappa$  называется *показателем политропы* и равна

$$\kappa = \frac{C_P - C}{C_V - C} \quad (1.86)$$

Интегрируя (1.85), получаем *уравнение политропы*  $TV^{\kappa-1} = const$  или (с учетом уравнения состояния)  $PV^\kappa = const$  или  $T^{-\kappa} P^{\kappa-1} = const$ .

Частные случаи политропических процессов.

**Изобарический процесс.**  $C = C_P$ ,  $\kappa = 0$ ,  $P = const$ ,  $V/T = const$  - закон Гей-Люссака. Для  $(T, S)$ -диаграммы процесс удобно представить из (1.77):  $T(S) = T_0 e^{(S-S_0)/C_V}$ .

**Изотермический процесс**  $C \rightarrow \pm\infty$ ,  $\kappa = 1$ ,  $T = const$ ,  $PV = const$  - закон Бойля-Мариотта.

**Адиабатический процесс**  $C = 0$ ,  $\kappa = C_P / C_V = \gamma$  (показатель адиабаты),  $PV^\gamma = const$ ,  $TV^{\gamma-1} = const$ ,  $P^{\gamma-1} T^{-\gamma} = const$  - закон Пуассона.

Изохорический процесс  $C = C_V$ ,  $\kappa \rightarrow \pm\infty$ ,  - закон Шар-

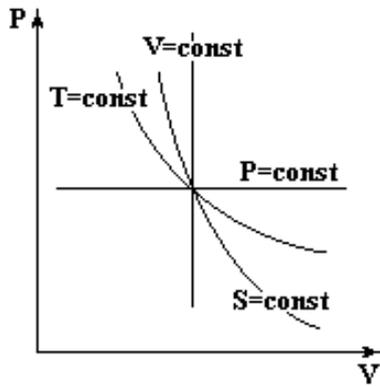


Рис.1.10

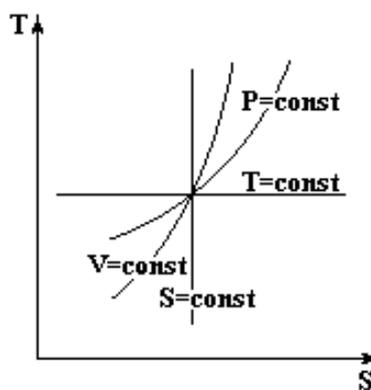


Рис.1.11

ля (самый древний из этих законов, выведен в 17 веке). Для  $(T, S)$ -диаграммы процесс представляется из (1.75):

$$\text{[Blank box]}$$

Все эти процессы можно представить на рабочей (рис. 1.10) и тепловой (рис. 1.11) диаграммах.

Из определения показателя политропы

(1.85) следует

$$C = \frac{C_P - \kappa C_V}{1 - \kappa} \quad (1.87)$$

Рассматривая в (1.87) неравенства  $C > 0$  и  $C < 0$ , находим, что положительные теплоемкости  $C > 0$  имеют место при  $-\infty < \kappa < 1$  и  $\gamma < \kappa < \infty$ , а интервал  $1 < \kappa < \gamma$  соответствует отрицательным теплоемкостям.

### 1.3. Второе начало термодинамики

#### 1.3.1. Направление термодинамических процессов

В п.2.3 мы ввели понятие обратимых и необратимых (самопроизвольных процессов). Опыт показал, что при контакте двух тел тепло всегда переходит от более нагретого тела к менее нагретому, но не наоборот. Газ может самопроизвольно расширяться в вакуум, но не наоборот. Хотя обратные процессы не противоречат 1-му началу термодинамики (закону сохранения энергии), они в природе неосуществимы. Их можно совершить только в случае дополнительной затраты работы. Почему? Опыт показывает, что в системах многих частиц (термодинамических системах) должен действовать закон, накладывающий ограничения на направление процессов.

Впервые этот закон был сформулирован французским инженером Сади Карно (1796-1832) в начале 19 века. Он получил название *второго начала термодинамики (второй закон)*.

Приведем его формулировку, принадлежащую английскому физiku Уильяму Томпсону (лорду Кельвину (1824-1907)):

*При постоянной температуре нельзя извлечь тепло из его источника и превратить его в работу, не производя больших никаких изменений в заданной термодинамической системе или окружающем пространстве.*

Это утверждение можно сформулировать как *принцип невозможности создания вечного двигателя 2-го рода* (В. Оствальд). Вечный двигатель 1-го рода основан на «нарушении» закона сохранения энергии. Вечный двигатель 2-го рода может при постоянной температуре превращать тепло в механическую работу.

Оценим, сколько энергии выделилось бы при понижении температуры Мирового океана на 0,1К (больше не разрешат «зеленые движения»). Океан занимает 2/3 поверхности Земли. Взяв среднюю глубину 1 км, получим массу воды  $m = \frac{2}{3} \rho 4\pi R^2 h \approx 3,4 \cdot 10^{20}$  кг. Удельная теплоемкость воды  $4200 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$ . Исходящая величина энергии равна  $1,4 \cdot 10^{23}$  Дж. При сгорании 1 кг высокооктанового бензина выделяется  $4,4 \cdot 10^5$  Дж. Следовательно, охлаждение океана всего на 0,1К дает энергию эквивалентную сгоранию  $3,2 \cdot 10^{14}$  тонн бензина. Мировая добыча нефти за год около  $3 \cdot 10^9$  тонн. То есть на сотню тысяч лет человечеству хватило бы этой даровой энергии. Но второе начало запрещает протекание такого процесса.

Рассмотрим содержание второго начала термодинамики подробнее. Возьмем цилиндр с идеальным газом, закрытый подвижным поршнем. Пусть имеется, кроме того, тело с очень большой теплоемкостью (нагреватель). Приведем цилиндр в контакт с нагревателем, и предоставим возможность газу изотермически расширяться (кривая 1-2 на рис. 1.12). Так как внутренняя энергия

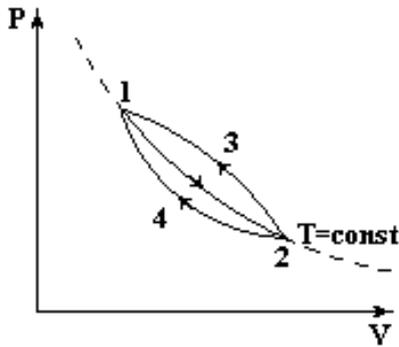


Рис.1.12

идеального газа не изменилась, вся работа  $\Delta W$  совершена газом за счет полученного от нагревателя тепла  $\Delta Q$ . Вернем газ в начальное состояние 1. Если сжатие газа идет по пути 2-3-1, лежащему выше изотермы, мы затратим большую работу, чем получили при расширении. Никакого выигрыша нет. Более того, излишек тепла поступит в нагреватель.

Если бы удалось сжать газ по пути 2-4-1, лежащему ниже изотермы, то вернув газ в начальное состояние, мы затратили бы меньшую работу  $\Delta W'$ . Второе начало термодинамики запрещает такой процесс.

Забрав тепло из нагревателя и ничего не изменив в термодинамической системе, мы получили полезную работу  $\Delta W - \Delta W'$ . То есть, при сжатии газ не может охлаждаться. Но это утверждение не всегда верно. Если бы было еще одно тело с более низкой температурой - холодильник, можно было бы при сжатии отводить тепло от газа и пройти по пути 2-4-1. Но второе начало не нарушилось бы: в окружающей среде (холодильнике) произошли изменения.

Вернемся к нашей системе. Вывод: *минимальная работа сжатия при наличии одного внешнего тела будет совершена при изотермическом сжатии*. Аналогично рассуждая, рассмотрев предыдущий пример, начинающийся не с расширения, а с сжатия, можно утверждать, что *максимальная работа расширения при наличии одного внешнего тела будет совершена при изотермическом расширении*.

### 1.3.2. Цикл Карно. Обратимая тепловая машина

Мы показали необходимость наличия двух тел (нагревателя и холодильника) для получения механической работы, используя внутреннюю энергию этих тел. Кроме того, необходима



Рис.1.13

*тепловая машина (тепловой двигатель)* - некоторый механизм, преобразующий тепло в работу. Точнее, тепловой двигатель - система для непрерывного перевода теплоты в работу путем осуществления кругового процесса, или цикла. В предыдущем параграфе мы рассматривали один из таких механизмов - цилиндр с газом, закрытый поршнем. В данном случае газ называют *рабочим телом*. Хотя можно использовать и другие тела.

На рис. 1.13 представлена схема производства механической энергии. Тепловая машина, забрав некоторое тепло  $Q_n$  из нагревателя, совершает замкнутый процесс над рабочим телом, производя механическую работу, и отдает тепло

нагревателю. Если сжатие газа идет по пути 2-3-1, лежащему выше изотермы, мы затратим большую работу, чем получили при расширении. Никакого выигрыша нет. Более того, излишек тепла поступит в нагреватель.

$Q_x$  холодильнику. Ясно, что оптимизация процесса состоит в том, чтобы тепло  $Q_H$  было побольше, а  $Q_x$  поменьше. При оптимальной ситуации должны отсутствовать потери внутри самой машины. Для этого нужно убрать трение и исключить неравновесные процессы, которые приводят к диссипации (рассеянию) механической энергии. Естественно, лучшая машина совершает только обратимые процессы. В этом случае из 1-го начала термодинамики, примененному к полному циклу:

$$W = Q_H - Q_x \quad (1.88)$$

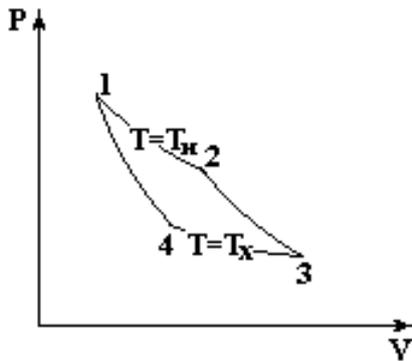


Рис.1.14

Возьмем в качестве конкретной тепловой машины цилиндром с поршнем и рабочим телом - идеальным газом. Пусть теплоемкости нагревателя и холодильника очень велики, а их температуры равны соответственно  $T_H$  и  $T_X$ .

Рассмотрим вслед за С. Карно цикл, состоящий из двух изотерм и двух адиабат (рис.1.14). Выбор цикла естественен: работа на изотерме 1-2 максимальна, а на изотерме 3-4 минимальна, а адиабатические процессы не требуют затрат тепла. Рассчитаем работу цикла. Работа на изотермах равна подведенному теплу, так

как внутренняя энергия идеального газа не меняется.

$$W_{1-2} = \int_1^2 P dV = \int_1^2 \frac{\nu R T_H}{V} dV = \nu R T_H \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = Q_i \quad (1.89)$$

$$W_{3-4} = \int_3^4 P dV = \int_3^4 \frac{\nu R T_X}{V} dV = \nu R T_X \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right) = -Q_o \quad (\text{считаем } Q_x > 0) \quad (1.90)$$

В адиабатических процессах 2-3 и 4-1 теплообмена нет, поэтому полная работа совершенная газом за цикл равна

$$W = Q_H - Q_x = \nu R \left( T_H \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) - T_X \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right) \right) \quad (1.91)$$

На адиабатах температуры и объемы связаны по формуле (1.85):

$$T_H V_2^{\gamma-1} = T_X V_3^{\gamma-1}, \quad T_H V_1^{\gamma-1} = T_X V_4^{\gamma-1} \quad (1.92)$$

Из (1.92) получаем  $\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$  и после подстановки (1.91):

$$W = Q_H - Q_X = \nu R(T_i - T_o) \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad (1.93)$$

Определим естественным образом термодинамический (или термический) коэффициент полезного действия тепловой машины (КПД) как отношение полезной механической работы к теплу, забранному в нагревателе:

$$\eta = \frac{W}{Q_H} \quad (1.94)$$

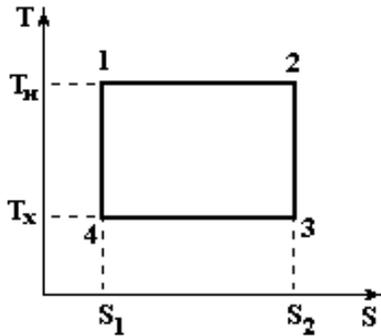


Рис.1.15

Подставляя в (1.94) выражения (1.89) и (1.93), получаем для цикла Карно тепловой машины с данным рабочим телом (идеальным газом):

$$\eta = \frac{T_H - T_X}{T_H} \quad (1.95)$$

Еще удобней представить цикл Карно и рассчитать его КПД пользуясь  $(T,S)$  - диаграммой (рис. 1.15). Поскольку

$$Q_H = T_H(S_2 - S_1) \quad Q_X = T_X(S_2 - S_1) \quad (1.96)$$

то 
$$\eta = \frac{W}{Q_H} = \frac{Q_H - Q_X}{Q_H} = \frac{T_H(S_2 - S_1) - T_X(S_2 - S_1)}{T_H(S_2 - S_1)} = \frac{T_H - T_X}{T_H} \quad (1.97)$$

Все процессы в цикле Карно обратимы, а весь цикл на  $(P,V)$  и  $(T,S)$  - диаграммах осуществляется *по часовой стрелке*. Его называют *прямым*. Но цикл Карно можно пройти в обратном направлении, минуя все промежуточные состояния. Такой цикл называют *обратным*.

Иногда для определенности говорят о *прямом обратимом цикле Карно* и *обратном обратимом цикле Карно*.



Рис.1.16

В обратном цикле на участке 4-3 газ расширяется и тепло забирается из холодильника (при более низкой температуре!), на участке 2-1 тепло отдается нагревателю. Теперь не газ совершил положительную работу, а внешние силы.

Это цикл *холодильной установки и теплового насоса*. Схема работы такой машины представлена на рис. 1.16. В этом цикле тепло переходит от менее нагретого к более нагретому телу, но нарушения второго начала нет, поскольку совершается работа над газом (рабочим телом). Для этой машины выполняется также закон сохранения энергии (1.88):  $W = Q_H - Q_X$ .

### 1.3.3. Теорема Карно

Покажем, что КПД любой тепловой машины (М) не превышает КПД обратимой машины Карно (МК) при условии, что машины работают при одинаковых холодильнике и нагревателе.

Доказательство проведем от противного: Пусть КПД машины (М) выше КПД машины Карно (МК). Это означает, что если каждая из них заберет из нагревателя тепло  $Q_H$ , то работа  $W'$ , полученная (М), больше работы  $W$  (МК).

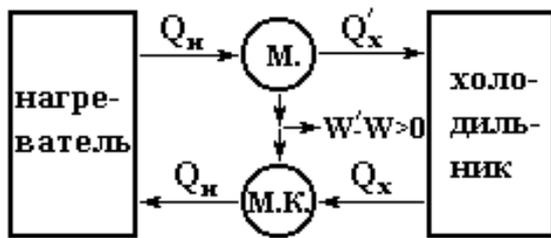


Рис. 1.17

Пользуясь обратимостью (МК), включим машины по схеме (рис.1.17). Машина (М) забирает из нагревателя тепло  $Q_H$  и, отдав холодильнику тепло  $Q'_X$ , производит работу  $W'$ . Машина (МК) работает по обратному циклу. Для того чтобы она отдала нагревателю тепло  $Q_H$ , нужно затратить внешнюю работу  $W$ , по предположению меньшую  $W'$ . Используем для этого часть работы  $W'$ .

При этом из холодильника забирается тепло.

Окончательный итог совместной работы двух машин таков: забрав из холодильника тепло  $\Delta Q = Q_X - Q'_X$ , мы превратили его в механическую работу  $\Delta W = W' - W$ . В других окружающих телах ничего не изменилось.

Создан вечный двигатель 2-го рода! Следовательно, наше первоначальное предположение оказалось неверным и  $W' \leq W$ .

Пусть машина (М) также обратима. Тогда, пустив ее по обратному циклу, аналогично доказывается, что  $W' \geq W$ .

Доказаны два важнейших утверждения:

1. КПД *всех обратимых машин*, работающих между определенными нагревателем и холодильником, одинаков и не зависит ни от устройства машины, ни от вещества, используемого в качестве рабочего тела.

2. КПД любой тепловой машины не может превышать КПД машины Карно  $\eta = \frac{T_H - T_X}{T_H}$ , если они работают при одинаковых холодильнике и нагревателе.

Всякий реальный процесс в той или иной степени необратим, КПД, определяемый формулой (1.97), является недостижимым верхним пределом.

**Пример.** Для паровоза  $T_H \cong 420K$  соответствует температуре пара. Пусть пар выходит при  $T_X \cong 373\hat{E}$ .  $\eta = 1 - \frac{T_X}{T_H} \approx 0,11$ .

Повышение  $T_H$  один из способов повышения КПД. В современных мощных парогенераторах используется пар при температуре  $T_H \cong 1100\hat{E}$  и  $T_X \cong 373\hat{E}$ ,  $\eta \approx 0,66$ . В реальных турбинах КПД не превышает 0,4.

Понижение температуры холодильника также повышает КПД. Можно взять, например, резервуар с жидким гелием ( $T_X \cong 4,2\hat{E}$ ). Для поддержания такой температуры, необходимо затрачивать энергию, что понижает КПД системы как целого.

### 1.3.4. Второе начало термодинамики (формулировка Клаузиуса). Закон возрастания энтропии

Немецкий физик Клаузиус (1822-1888) предложил свою формулировку *Невозможен процесс, единственным результатом которого был бы переход тепла от менее нагретого тела к более нагретому.*

Докажем эквивалентность формулировок Клаузиуса и Томпсона.

1) Если верно определение Томпсона, то верно определение Клаузиуса.

Допустим противное: тепло может с помощью какого-либо *устройства* переходить от холодного тела к горячему. Возьмем нагреватель и холодильник и включим между ними тепловую машину. Забрав из нагревателя тепло  $Q_H$  и отдав холодильнику  $Q$ , машина совершит работу  $W$ . Включим *устройство* и вернем тепло  $Q_X$  из холодильника нагревателю. Забрав из нагревателя тепло  $Q_H - Q_X$ , полностью превратим его в работу. Это невозможно по определению Томпсона.

Мы уже отмечали, что существование холодильных машин не противоречит определению Клаузиуса: во внешней среде происходят изменения, так как совершается работа над рабочим телом.

2) Если верно определение Клаузиуса, то верно определение Томпсона.

Допустим противное: пусть возможен круговой процесс, полностью превращающий тепло в работу. Возьмем из холодильника тепло  $Q_X$ , проведем этот процесс, а полученную работу с помощью трения снова превратим в тепло и отдадим нагревателю. В результате тепло от холодного тела перешло к горячему, и больше ничего не изменилось. Это невозможно по определению Клаузиуса.

Эквивалентность формулировок доказана.

### *Закон возрастания энтропии*

Второе начало термодинамики можно также представить в виде совокупности двух закономерностей (частей):

1) *принцип существования энтропии для обратимых (равновесных) процессов.*

Мы воспользовались этим принципом в п.1.2.4, введя некую функцию состояния - энтропию

$$dS_{\text{ОБРАТ}} = \frac{\delta Q}{T} \quad (1.98)$$

2) принцип возрастания энтропии для (неравновесных) необратимых процессов.

Реальные (неравновесные, необратимые) процессы передачи энергии в форме работы или теплоты от одного тела к другому происходят только в случае, если между телами есть перепад давления или температуры. В таких процессах дополнительно по сравнению с обратимым процессом увеличивается энтропия системы:

$$dS = dS_{\text{ОБРАТ}} + dS_{\text{НЕОБРАТ}} \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (1.99)$$

Для изолированной системы  $dQ = 0$ ,  $dS_{\text{ОБРАТ}} = 0$  следовательно, для изолированной системы энтропия всегда возрастает (неравновесный процесс)  $dS = dS_{\text{НЕОБРАТ}} \geq 0$  или остаётся равной нулю (равновесный процесс).  $dS = dS_{\text{НЕОБРАТ}} = 0$

Энтропия является мерой необратимости превращения или «разупорядоченности» системы.

### 1.3.5. Изменение энтропии конкретных систем

#### *Расширение идеального газа в вакуум*

Определим изменение энтропии в процессе расширения идеального газа в вакуум (рис.1.7) в случае, когда в теплоизолированном сосуде объем, занимаемый газом увеличился от  $V_0$  до  $V_1$ . Тепло не подводилось, газ не совершил работу и, следовательно, внутренняя энергия не изменилась. Для идеального газа это эквивалентно сохранению температуры. Процесс неравновесный. Хотя система изолированная, энтропия возрастает. Подсчитаем разницу энтропии конечного (равновесного) и начального (равновесного) состояний. Для этого можно взять формулу выражающую зависимость энтропии как функции состояния через объем и температуру (1.75)

$$\Delta S = S - S_0 = \nu C_V \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + \nu R \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) = \nu R \ln\left(\frac{V_1}{V_0}\right) \quad (1.100)$$

**Тепловой контакт двух тел**

Пусть изолированная термодинамическая система состоит из двух несжимаемых тел с независимыми от температуры теплоемкостями  $C_1$  и  $C_2$ , с начальными температурами  $T_1$  и  $T_2$  соответственно.

Приведем в тепловой контакт. Из-за внешней изолированности

$$\Delta Q = \Delta Q_1 + \Delta Q_2 = C_1(T_1 - T^*) + C_2(T_2 - T^*) = 0, \quad (1.101)$$

откуда можно определить установившуюся в равновесии температуру  $T^*$ :

$$T^* = \frac{C_1 T_1 + C_2 T_2}{C_1 + C_2} \quad (1.102)$$

В этом неравновесном процессе меняется энтропия системы. Зная начальное и конечное состояние ее можно рассчитать по равновесным формулам. Так как тела несжимаемы, процесс проходит при постоянном объеме (по сути теплоемкости изохорические), и энтропию можно выразить как функцию состояния только от температуры:  $C = T \left( \frac{dS}{dT} \right)$ ,  $dS = C \frac{dT}{T}$ . Поэтому

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = C_1 \int_{T_1}^{T^*} \frac{dT}{T} + C_2 \int_{T_2}^{T^*} \frac{dT}{T} = (C_1 + C_2) \ln \left( \frac{T^*}{T_1^{\frac{C_1}{C_1+C_2}} T_2^{\frac{C_2}{C_1+C_2}}} \right) \quad (1.103)$$

Выражение (1.103) положительно при любых параметрах системы. Например, при  $C_1 = C_2 = C$

$$T^* = \frac{T_1 + T_2}{2}, \quad \Delta S = 2C \ln \left( \frac{(T_1 + T_2)}{2\sqrt{T_1}\sqrt{T_2}} \right) > 0 \quad (1.104)$$

**1.3.6. Обратимая тепловая машина с холодильником и нагревателем конечной теплоемкости**

Рассматривая тепловые машины, брали для простоты нагреватель и холодильник очень большой (бесконечной) теплоемкости. Поэтому в процессе работы их температуры можно было считать постоянными.

Поставим задачу. Пусть имеются изолированная термодинамическая система, состоящая из двух тел теплоемкостей  $C_1$  и  $C_2$  соответственно, начальные температуры которых  $T_1$  и  $T_2$  (см. п.1.3.5). Для определенности,  $T_1 > T_2$ . Какую

максимальную полезную работу можно получить за счет разности температур этих тел?

Нужно взять обратимую машину, использовать тело 1 в качестве нагревателя, а тело 2 в качестве холодильника. КПД этой машины  $\eta = \frac{T_H - T_X}{T_H}$  будет

меняться в процессе обмена тепла, и непосредственный подсчет работы затруднен. В конечном счете, термодинамическая система придет к равновесию при некоторой температуре  $T'$ . Система изолированная (тепло извне не подводится), поэтому если мы делаем обратимый (равновесный) процесс, энтропия не меняется. Дифференциально малые изменения энтропии каждого тела равны

$$\text{соответственно (см. (1.103)): } dS_1 = \frac{dQ_H}{T_H} = C_1 \frac{dT_H}{T_H},$$

$$dS_2 = \frac{dQ_X}{T_X} = C_2 \frac{dT_X}{T_X} \quad dS = dS_1 + dS_2 = 0 = C_1 \frac{dT_H}{T_H} + C_2 \frac{dT_X}{T_X} \quad (1.105)$$

Интегрируя (1.105), получаем

$$\Delta S = C_1 \int_{T_1}^{T'} \frac{dT_H}{T_H} + C_2 \int_{T_2}^{T'} \frac{dT_X}{T_X} = (C_1 + C_2) \ln \left( \frac{T'}{T_1^{C_1+C_2} T_2^{C_1+C_2}} \right) = 0 \quad (1.106)$$

Отсюда

$$T' = T_1^{\frac{C_1}{C_1+C_2}} T_2^{\frac{C_2}{C_1+C_2}} \quad (1.107)$$

При этом тепло, забранное у нагревателя

$$Q_H = C_1(T_1 - T'), \text{ а тепло, отданное холодильнику } Q_X = C_1(T' - T_2) \quad (1.108)$$

Работа, совершенная машиной

$$W = Q_i - Q_o = C_1 T_1 + C_2 T_2 - (C_1 + C_2) T' \quad (1.109)$$

Температура  $T'$  естественно ниже температуры  $T^*$  (1.102), устанавливающейся при непосредственном тепловом контакте тел в необратимом процессе. Именно за счет этой разницы и совершается работа:

$$W = C_1 T_1 + C_2 T_2 - (C_1 + C_2) T' = (C_1 + C_2) (T^* - T') \quad (1.110)$$

**Пример.** Возьмем 1 кг кипящей воды и 1 кг воды при  $0^{\circ}\text{C}$ . Теплоемкости примерно одинаковы  $T' = \sqrt{T_1 T_2} \approx 319\text{K}$ ,  $T^* = (T_1 + T_2)/2 \approx 323\text{K}$ ,

$$\eta = \frac{W}{Q_i} = \frac{(\sqrt{T_1} - \sqrt{T_2})^2}{(T_1 - \sqrt{T_1 T_2})} = \frac{\sqrt{T_1} - \sqrt{T_2}}{\sqrt{T_1}} \approx 0,145 \quad (1.111)$$

Кстати, КПД для цикла Карно при тех же параметрах  $\eta_{\text{К}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \approx 0,27$ .

### 1.3.7. Эксергия.

Рассмотрим для примера из п. 1.3.6 предельный случай, когда холодильник является термостатом (имеет бесконечную теплоемкость).

Пусть  $C_2 = C_1/\varepsilon$ , а параметр  $\varepsilon \rightarrow 0$ . Из формул п. 1.3.6 при малом параметре  $\varepsilon$  получим выражения для  $T^*$  и  $T'$ :

$$T^* \approx T_2 + \varepsilon(T_1 - T_2), \quad T' \approx T_2 \left[ 1 + \varepsilon \ln \left( \frac{T_1}{T_2} \right) \right] \quad (1.112)$$

и для максимальной полученной работы при  $\varepsilon \rightarrow 0$ :

$$W \approx C_1 \left[ (T_1 - T_2) - \ln \left( \frac{T_1}{T_2} \right) \right] = -\Delta E_1 + T_2 \Delta S_1 \quad (1.113)$$

Здесь  $\Delta E_1$  и  $\Delta S_1$  - изменение внутренней энергии и энтропии 1-го тела после достижения им конечной температуры.

Обобщая результаты, полученные выше, можно сделать вывод, что изолированная система может произвести работу только в случае, когда она не находится в равновесном состоянии. По мере производства работы изолированная система будет приближаться к равновесному состоянию. Иными словами:

1. Изолированная система способна к производству работы только в случае, когда она находится в неравновесном состоянии. После достижения равновесного состояния работоспособность системы оказывается исчерпанной.

2. Для получения наибольшей возможной работы при переходе системы из неравновесного состояния к равновесному необходимо, чтобы все процессы, протекающие в системе, были полностью обратимы.

Весьма важной задачей является, поэтому, численное определение работоспособности (максимальной полезной работы, которую может произвести система):

$$W_{MAX} = (E_1 - E_2) + P_2(V_1 - V_2) - T_2(S_1 - S_0) = (H_1 - H_2) - T_2(S_1 - S_2) \quad (1.114)$$

Формула (1.114) получается из (1.113) обобщением на случай возможного изменения объема.

Здесь индекс 1 относится к начальному (неравновесному) состоянию системы, а индекс 2 - к конечному (равновесному) состоянию.  $P_2$  и  $T_2$  - давление и температура среды (они равны давлению и температуре источника работы, когда он приходит в термодинамическое равновесие со средой).

В большинстве теплосиловых и холодильных установках приходится иметь дело с непрерывным потоком рабочего тела.

Величину удельной работоспособности потока называют его *эксергией*:

$$e = \tilde{W}_{MAX} = (\tilde{H}_1 - \tilde{H}_2) - T_2(\tilde{S}_1 - \tilde{S}_2) \quad (1.115)$$

Понятие эксергии оказывается весьма удобным для анализа степени термодинамического совершенства той или иной тепловой машины.

### 1.3.8. Обобщенный цикл Карно. Процессы с регенерацией теплоты.

Как было показано в п. 1.3.3., цикл Карно в заданном диапазоне температур нагревателя и холодильника имеет самый высокий КПД по сравнению с другими циклами. Цикл Карно принят за эталонный. Совершенство других циклов определяют путем сравнения их КПД с КПД цикла Карно.

Например, вычислим КПД, изображенного на  $PV$ -диаграмме «прямоугольника» (рис.1.18), если рабочее тело - идеальный двухатомный газ.

$$W = P_0 V_0, Q_H = W_{1-2} + \Delta E_{1-2} = 2P_0 V_0 + \frac{5}{2}(4P_0 V_0 - P_0 V_0) = \frac{19}{2} P_0 V_0$$

$$\eta = \frac{W}{Q_H} = \frac{2}{19} \approx 0,105 \quad (1.116)$$

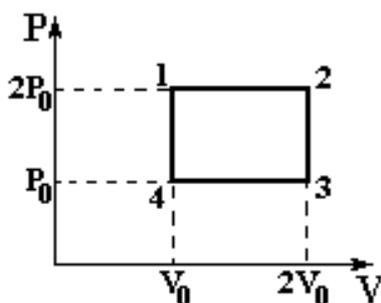


Рис. 1.18

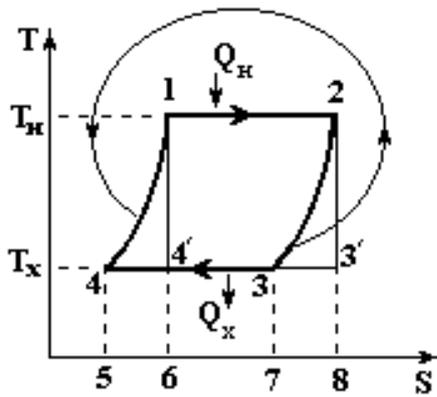


Рис.1.19

В этом цикле  $T_{MAX} = 4T_{MIN}$ . Если сравнить КПД цикла (1.116) с КПД цикла Карно,  $T_H$  которого совпадает с  $T_{MAX}$ , а  $T_X$  с  $T_{MIN}$ , то получим  $\eta_K = 0,75$ .

Однако можно составить отличающийся от цикла Карно цикл, имеющий с ним одинаковый КПД. Пусть цикл (рис.1.19.) состоит из двух изотерм 1-2 и 3-4 и двух *эквидистантных* линий 2-3 и 4-1. *Эквидистантными* линиями в данном случае на  $TS$ -диаграммы называют семейство линий, удовлетворяющих условию  $dS/dT = idem$  при  $T = idem$ . В частности, все процессы с одинаковой теплоемкостью, эквидистантны, ибо  $C = TdS/dT = idem$ .

На  $TS$ -диаграмме площади фигур 1-2-3-4-1 и 1-2-3'-4'-1 равны, то есть равны полезные работы для цикла Карно и цикла 1-2-3-4-1. Площади 1-6-5-4-1 (тепло подведенное на 4-1) и 2-8-7-3-2 (тепло, отведенное на линии 2-3) также равны. Оба эти процесса осуществляют в *регенераторе*. Например, газ отдает тепло, нагревая толстостенную теплоемкую стенку, а затем забирает это же тепло у стенки.

Использование теплоты, выделяющейся на одном из участков цикла, для осуществления процесса на другом участке, имеющим одинаковые с ним температуры, называется *регенерацией теплоты в цикле*.

КПД циклов равны:

$$\eta_K = \frac{S_{1-2-3'-4'-1}}{S_{1-2-8-6-1}} = \frac{S_{1-2-3-4-1}}{S_{1-2-8-6-1}} = \eta_{OK} \quad (3.30)$$

Цикл 1-2-3-4-1 называется *обобщенным циклом Карно*.

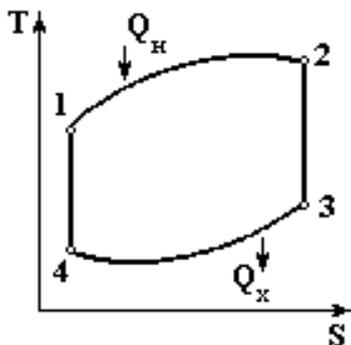


Рис.1.20

Регенерация может быть осуществлена лишь в цикле, у которого имеются участки, соответствующие подводу и отводу тепла при одинаковых температурах. Например, в цикле (рис.1.20) тепло подводится на участке 1-2, а отводится на участке 3-4. Регенерация в таком цикле невозможна.

В цикле (рис.1.21) 1-2-3-4-1 тепло подводится на участке 1-2-3, а отводится на 3-4-1. На участке 1-7 и 3-8 тепло подводится и отводится при одинаковых температурах, и можно осуществить регенерацию теплоты. Процесс 1-5 может быть полностью осуществлен за счет теплоты, выделяющейся в избытке на участке 6-8. Процесс 5-7- частично за счет теплоты участка 3-6.

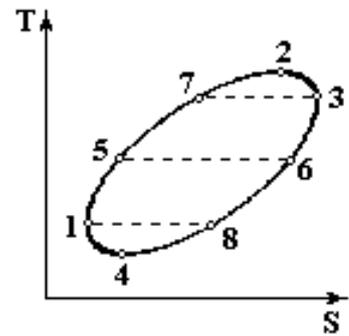


Рис.1.21

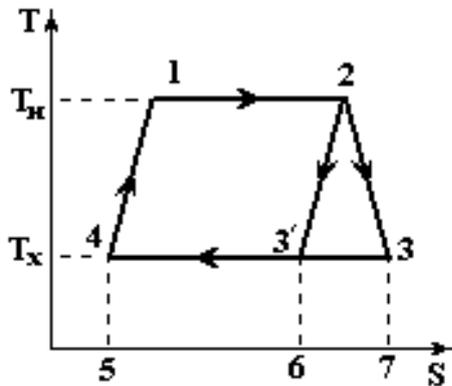


Рис.1.22

Во всех случаях, когда это представляется практически осуществимым, целесообразно видоизменять цикл для его улучшения, чтобы стала возможна регенерация. В цикле 1-2-3-4-1 (рис.1.22) участок 2-3 нужно заменить на 2-3', эквидистантным 4-1. Это повышает КПД цикла.

## 2. ТЕРМОДИНАМИКА ДВУХФАЗНЫХ СИСТЕМ

### 2.1. Термодинамические системы с фазовыми переходами

#### 2.1.1. Система с переменным количеством вещества. Химический потенциал

До сих пор мы рассматривали термодинамические системы с фиксированной массой.

В системах с переменной массой (химические превращения, фазовые переходы, такие как плавление, испарение...) внутренняя энергия  $U$  (и другие термодинамические потенциалы) зависит не только от собственных переменных  $S$  и  $V$ , но и от количества вещества (числа молей  $\nu$ ):

$$dE = TdS - PdV + \mu d\nu \quad (2.1)$$

Величина  $\mu$ , имеющая размерность Дж/моль называется *химическим потенциалом* вещества. Иногда  $\mu$  нормируют на 1 кг или на одну молекулу.

Из (2.1) следует

$$\mu = \left( \frac{\partial E}{\partial \nu} \right)_{S,V} \quad (2.2)$$

Для остальных потенциалов их дифференциал переписывается в виде:

$$dF = -SdT - PdV + \mu d\nu \quad dH = TdS + VdP + \mu d\nu \quad dG = -SdT + VdP + \mu d\nu \quad (2.3)$$

$$\mu = \left( \frac{\partial E}{\partial \nu} \right)_{S,V} = \left( \frac{\partial F}{\partial \nu} \right)_{T,V} = \left( \frac{\partial H}{\partial \nu} \right)_{S,P} = \left( \frac{\partial G}{\partial \nu} \right)_{T,P} \quad (2.4)$$

Термодинамические величины (параметры, потенциалы) делятся на *экстенсивные* (аддитивные) и *интенсивные*.

Экстенсивные величины возрастают пропорционально количеству вещества при неизменных прочих условиях (объем, энтропия, все термодинамические потенциалы).

Интенсивные величины - давление, температура.

Удельная величина - экстенсивная величина, нормированная на один моль:  $\tilde{V} = V/\nu$ ,  $\tilde{E} = E/\nu$ .... и т.д.

Естественно, что удельные термодинамические потенциалы зависят как от собственных переменных только от интенсивных и удельных параметров. В

частности, для потенциала Гиббса, собственные переменные которого являются интенсивными параметрами:

$$\tilde{G} = \mu, \quad d\tilde{G} = d\mu - \tilde{S}dT + \tilde{V}dP \quad (2.5)$$

Сравнивая (4.4) с (4.5), получим

$$\tilde{G} = \mu \text{ и } d\mu = -\tilde{S}dT + \tilde{V}dP \quad (2.6)$$

Рассмотрим выражения полных дифференциалов от потенциалов (4.1), (2.3) как функций трех переменных.

«Замораживая» поочередно одну из переменных, рассматривая равенство перекрестных производных полном дифференциале для  $E$  (уравнения Максвелла), получим

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,v} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{v,v}, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_{S,v} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{v,v}, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{S,v} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{S,v} \quad (2.7)$$

Переходя к якобианам, получим

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(v, S)} = \frac{\partial(P, V)}{\partial(v, S)} \quad \text{или} \quad \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} = 1 \quad \text{при } v = const \quad (2.8)$$

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(v, S)} = \frac{\partial(v, \mu)}{\partial(v, S)} \quad \text{или} \quad \frac{\partial(T, S)}{\partial(\mu, v)} = -1 \quad \text{при } V = const \quad (2.9)$$

$$\frac{\partial(P, V)}{\partial(v, V)} = \frac{\partial(\mu, v)}{\partial(v, V)} \quad \text{или} \quad \frac{\partial(P, V)}{\partial(\mu, v)} = 1 \quad \text{при } S = const \quad (2.10)$$

При аналогичном рассмотрении дифференциалов свободной энергии, энтальпии, потенциала Гиббса, дополнительно к (2.8)-(2.10) получим:

$$\frac{\partial(P, V)}{\partial(\mu, v)} = 1 \quad \text{при } T = const \quad (2.11)$$

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(\mu, v)} = -1 \quad \text{при } P = const \quad (2.12)$$

**Пример:** Выразить производную  $\left(\frac{\partial v}{\partial \mu}\right)_{T,v}$  через легко измеримые величины.

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial v}{\partial \mu}\right)_{T,v} &= \left[\frac{\partial(v, V)}{\partial(\mu, V)}\right]_T = \left[\frac{\partial(v, V)}{\partial(v, P)} \frac{\partial(v, P)}{\partial(P, V)} \frac{\partial(P, V)}{\partial(\mu, V)}\right]_T = \\ &= -\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{v,T} \left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{v,T} \left[\frac{\partial(v, P)}{\partial(\mu, v)}\right]_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{v,T} \left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{v,T} \left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{v,T} \end{aligned} \quad (2.13)$$

Так как  $\left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{v,T} = \left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{v,T} = \frac{1}{\tilde{V}} = \frac{v}{V}$  то

$$\left(\frac{\partial v}{\partial \mu}\right)_{T,v} = -\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{v,T} \frac{v^2}{V^2} \quad (2.14)$$

### 2.1.2. Условия равновесия термодинамических систем

В п. 1.1.3 вводилось понятие *равновесного состояния*. Другими словами, это состояние, к которому стремится термодинамическая система при данных постоянных внешних условиях.

Рассмотрим изолированную систему ( $E = const, V = const$ ). Из 1-го и 2-го начал термодинамики

$$TdS \geq \delta Q = dE + PdV \quad (2.15)$$

Откуда при

$$dE = 0, dV = 0 \quad (2.16)$$

$$dS \geq 0 \Rightarrow S = S_{MAX}, dS = 0, d^2S < 0 \quad (2.17)$$

Энтропия изолированной термодинамической системы *стремится к максимальному значению* при стремлении системы к равновесию.

Определим условия равновесия внешне изолированной системы, состоящей из двух подсистем (1 и 2).

Для всей системы выполняется условие (2.16), а в равновесии и

$$dS = 0 \quad (2.18)$$

Учитывая что система состоит из подсистем, подставим выражение для дифференциала энтропии (1.73) в (2.18)

$$dS = dS_1 + dS_2 = 0 = \frac{dE_1}{T_1} + \frac{P_1}{T_1} dV_1 + \frac{dE_2}{T_2} + \frac{P_2}{T_2} dV_2 \quad (2.19)$$

Поскольку  $dV = dV_1 + dV_2 \Rightarrow dV_1 = -dV_2$ ,  $dE = dE_1 + dE_2 \Rightarrow dE_1 = -dE_2$ , то (2.19) переходит в

$$dS = dS_1 + dS_2 = \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dE_1 + \left( \frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) dV_1 = 0 \quad (2.20)$$

Так как объем и энергия 1-й подсистемы может меняться независимо, то условие (2.20) дает условия равновесия

$$\text{термическое } T_1 = T_2 \text{ и динамическое } P_1 = P_2 \quad (2.21)$$

### 2.1.3. Равновесие фаз. Фазовые переходы 1-го рода

*Фаза* – физически однородная часть термодинамической системы, отличающаяся своими физическими свойствами от других ее частей и отделенная от других ее частей четко выраженной границей (жидкость и ее насыщенный пар, жидкость и кристалл и т.д.). Фаза – понятие, связанное с понятием агрегатного состояния вещества (твердое, жидкое, газообразное, плазма), но более «узкое». Например, твердое состояние для углерода бывает в виде графита. Кристаллическая решетка графита состоит из плоских параллельных слоев, в которых атомы расположены в вершинах правильных шестиугольников. Кристаллическая структура алмаза – трехмерная тетраэдрическая. Графит и алмаз – различные фазы одного агрегатного состояния.

*Правило фаз Гиббса* устанавливает для термодинамической системы, находящейся в равновесии, связь между числом степеней свободы (количеством независимых переменных), числом фаз и числом компонентов (химически однородных веществ):

$$m \text{ (число степеней свободы)} = n \text{ (число компонентов)} - r \text{ (число фаз)} + 2 \quad (2.22)$$

#### *Примеры.*

а) жидкость и ее насыщенный пар:  $n = 1$ ,  $r = 2 \Rightarrow m = 1$ .

б) жидкость, ее насыщенный пар и ее кристалл:  $n = 1$ ,  $r = 3 \Rightarrow m = 0$  (тройная точка)

в) азот, вода и водяной пар:  $n = 2$ ,  $r = 2 \Rightarrow m = 2$  (лучше выбрать  $T$  и  $P_{\text{азот}}$ ). Вместо азота можно рассматривать многокомпонентную инертную смесь (воздух)

Заметим, что в системе, в которой фазы находятся в равновесии, незначительное изменение внешних условий (подвод тепла, например) приводит к тому, что некоторое количество переходит из одной фазы в другую (плавление, испарение). Изучая равновесие фаз, мы одновременно изучаем и протекание самого процесса фазовых переходов (превращений).

Условия равновесия изолированной системы, состоящей из двух фаз как двух подсистем с возможностью протекания фазового перехода между фазой 1 и фазой 2:

$$dS = dS_1 + dS_2 = 0 = \frac{dE_1}{T_1} + \frac{P_1}{T_1} dV_1 + \frac{dE_2}{T_2} + \frac{P_2}{T_2} dV_2 + \frac{\mu_1}{T_1} dv_1 + \frac{\mu_2}{T_2} dv_2 \quad (2.23)$$

Помимо связей  $dV_1 = -dV_2$ ,  $dE_1 = -dE_2$ , необходимо использовать условие сохранения массы  $dv_2 = -dv_1$ :

$$dS = dS_1 + dS_2 = \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dE_1 + \left( \frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) dV_1 + \left( \frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2} \right) dv_1 = 0 \quad (2.24)$$

Термическое  $T_1 = T_2$  и динамическое  $P_1 = P_2$  равновесие дополняется фазовым

$$\mu_1(T, P) = \mu_2(T, P) \quad (2.25)$$

Если менять температуру, то давление  $P(T)$  будет меняться согласно тождеству (2.25). Что следует из правила фаз Гиббса (одна степень свободы).

Конкретно зависимость  $P(T)$  проще получить вариацией (2.25) с использованием (2.6):  $d\mu_1 = -\tilde{S}_1 dT + \tilde{V}_1 dP = d\mu_2 = -\tilde{S}_2 dT + \tilde{V}_2 dP$  или

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\tilde{S}_2 - \tilde{S}_1}{\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1} \quad (2.26)$$

Если при фазовом переходе удельная энтропия и удельный объем (плотность) претерпевают скачок, то говорят о *фазовом переходе I-го рода*.

Из  $dQ = TdS$  следует, что при фазовом переходе изменение энтропии «требуется» выделения (поглощения) теплоты.

$$\Delta Q = T(\tilde{S}_2 - \tilde{S}_1) = L - \text{удельная теплота фазового перехода} \quad (2.27)$$

С учетом (2.27) уравнение (2.26) примет вид - формула Клапейрона - Клаузиуса

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1)} \quad (2.28)$$

При испарении (кипении) жидкости (2 - пар, 1 - жидкость)  $\tilde{V}_2 > \tilde{V}_1$ ,  $\tilde{S}_2 > \tilde{S}_1$  (подводится тепло)  $\Rightarrow \frac{dP}{dT} > 0$

При плавлении льда (1- лед, 2 - жидкость)  $\tilde{V}_2 < \tilde{V}_1$ ,  $\tilde{S}_2 > \tilde{S}_1$  (подводится тепло)  $\Rightarrow \frac{dP}{dT} < 0$ .

Вода - аномальное вещество. У большинства веществ плотность твердой фазы выше плотности жидкой и  $\frac{dP}{dT} > 0$ .

### Равновесие трех фаз. Фазовые диаграммы

Кривая равновесия 1-й и 2-й фаз функционально задается уравнением  $\mu_1(T, P) = \mu_2(T, P)$ , а 2-й и 3-й фаз  $\mu_2(T, P) = \mu_3(T, P)$ . Если две кривые пересекаются в точке  $(T_0, P_0)$ , то в этой точке выполняется соотношение

$$\mu_1(T_0, P_0) = \mu_2(T_0, P_0) = \mu_3(T_0, P_0) \quad (2.29)$$

Точка, в которой находятся в равновесии все три фазы называется *тройной точкой* (правило фаз Гиббса (2.22) дает  $m = 0$ , то есть отсутствие степеней свободы). Если тройная точка существует, то только одна. Для воды, например, параметры тройной точки следующие

$$T_0 = 273,1578 \text{ K}, \quad P_0 = 609 \text{ Па} \quad (2.30)$$

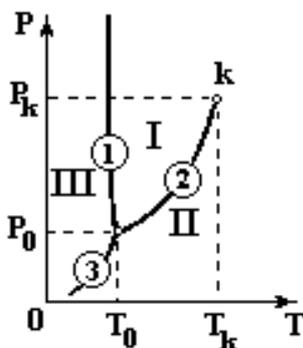


Рис. 2.1

Если изобразить равновесные кривые на  $(P, T)$ -диаграмме (рис.2.1), то в тройной точке сойдутся три кривые равновесия: кривая плавления (кристаллизации) - 1, кривая кипения или парообразования (конденсации) - 2, кривая сублимации (возгонки или десублимации). Кривые называются *кривыми равновесия фаз*, а  $(P, T)$ -диаграмма - *фазовой диаграммой* (не путать с механикой). Область I - газовое состояние, II - жидкое состояние, III - твердое тело (кристалл).

Кривая равновесия 2 замыкается критической точкой  $k$ . В критической точке (для воды при температуре  $647\text{ K}$  и давлении  $22,064\text{ МПа}$ ) исчезает разница между жидкостью и газом. Кривая равновесия 3 (жидкости и твердого тела) подходит к началу координат (кроме гелия-II), так как при абсолютном нуле все вещества находятся в кристаллическом состоянии. Кривая 1 уходит, по всей видимости, в бесконечность. Нет оснований считать, что различие между кристаллом (фаза, обладающая симметрией) и жидкостью исчезнут.

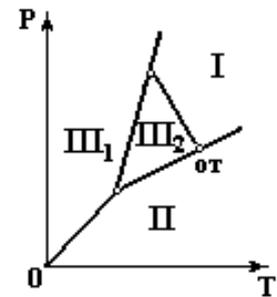


Рис. 2.2

Большинство веществ имеет не одну, а множество кристаллических фаз (аллотропических модификаций). Например, у воды их 5!

На рис. 2.2. изображена фазовая диаграмма для

Случай двух аллотропических модификаций. Имеются три тройных точки. Точку **от** можно считать главной, так как в ней сосуществует три агрегатных состояния: кристалл, жидкость, газ.

#### 2.1.4. Метастабильные состояния

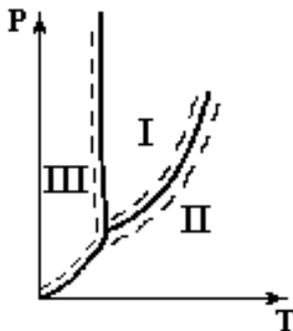


Рис. 2.3

К кривым равновесия двух фаз вещества примыкают области существования «полуустойчивых» метастабильных состояний (пунктирные линии на рис.2.3).

В области I при некоторых условиях может «полуустойчиво» существовать пересыщенный (переохлажденный) пар. Аналогично в области II - перегретая жидкость, в области III - переохлажденная жидкость или пар. «Перегретого кристалла» не бывает. Возможность существования метастабильных состояний связана с поведением молекул в тонком поверхностном слое, разделяющим две фазы.

Если проходить по изотерме из

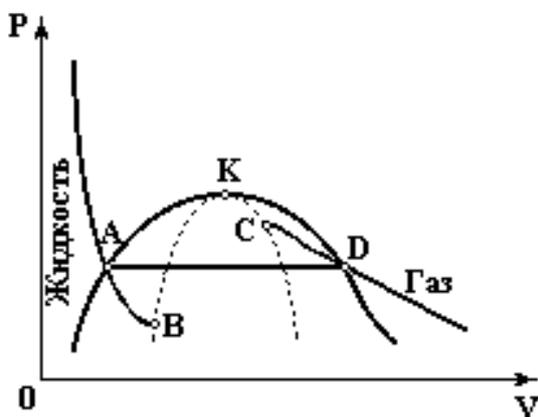


Рис. 2.4

жидкого состояния через точку A (Рис. 2.4) то возможно движение по кривой AB (метастабильная перегретая жидкость) и прямой AD в области сосуществования (равновесия) жидкости и пара (двухфазная область).

При обратном движении по изотерме из газообразного состояния возможно движение по кривой DC (метастабильный переохлажденный пар) и прямой равновесия DA.

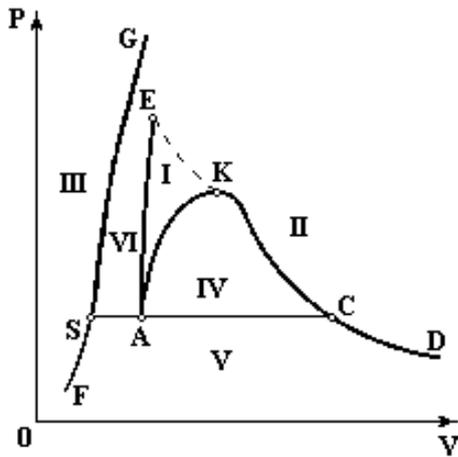


Рис.2.5

Ниже точки  $B$  и выше точки  $C$  не могут существовать даже метастабильные состояния.

Кривая  $AKD$ , ограничивающая двухфазную область при равновесии называется *бинодалью*, а кривая  $BCD$  (пунктирная) - *спинодалью*.

Спинодаль ограничивает минимально возможную двухфазную область условием  $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0$ . Внутри спинодали (участок  $BC$ , который описывается, например, уравнением состояния Ван-дер-Ваальса) не могут существовать даже метастабильные однородные состояния вещества, так как нет веществ, для которых  $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T > 0$ .

Итак «нефизическая» неоднозначность уравнений состояния реальных веществ (см. п. 1.1.5) устраняется, если не попадать в область метастабильных состояний. В общем случае вещество при одинаковых значениях температуры и давления может находиться в разных фазовых состояниях (например, в жидком и газообразном).

Нарисуем полную картину, то есть все кривые равновесия на  $PV$  и  $TS$ -диаграммах (Рис.2.5) для *нормального* вещества (не воды, для которой  $\frac{dP}{dT} < 0$  при равновесии кристалл - жидкость).

Здесь I - жидкость, II - пар, III - кристалл,  $ABC$  - тройная точка. (IV-VI - двухфазные области): IV - сосуществование жидкость + пар, V - сосуществование кристалл + пар, VI - сосуществование жидкость + кристалл.

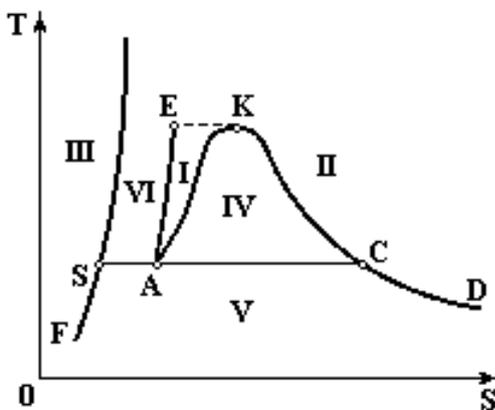


Рис.2.6

А что будет для воды вместо области VI?

Оказывается, что кривые равновесия на  $(T, V)$ ,  $(P, S)$  и  $(T, S)$ -диаграммах выглядят качественно одинаково. Например, на рис.2.6 представлена  $(T, S)$ -диаграмма равновесия.

### Примеры:

1) Получим формулу Клапейрона - Клаузиуса (2.28) из простых физических соображений.

Рассмотрим на рабочей диаграмме обратимый дифференциально малый цикл

испарения и конденсации для одного моля вещества 1-2-3-4-1 (Рис. 2.7).

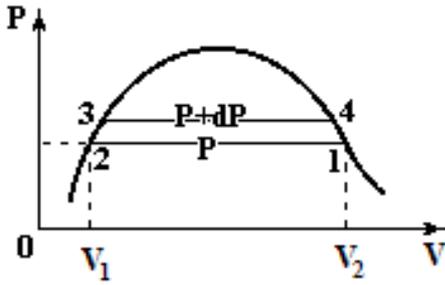


Рис.2.7

Из точки равновесия 1 (чистый пар) по изотерме (и по изобаре с давлением  $P$ ) через двухфазную область переходим в т.2 (чистая жидкость). Поднимаясь по кривой равновесия до точки 3, далее изотермическое расширение через двухфазную область при давлении  $P+dP$  до т.4 (чистый пар) и замыкаем частью кривой равновесия 4-1. Так как цикл дифференциально близок по давлению, то его полезную работу в этом цикле можно приближенно рассчитать,

заменив участки 2-3 и 4-1 адиабатами. Тогда мы имеем обратимый цикл Карно.

$dW \approx (\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1)dP$ ,  $\eta_K \approx \frac{dT}{T} = \frac{dW}{q_H} = \frac{(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1)dP}{L}$ . Подведенное тепло в «нагревателе» идет на испарение пара на участке 3-4:  $q_H = L$  - удельная теплота фазового перехода. Далее  $\frac{dT}{T} = \frac{(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1)dP}{L}$ . Откуда и получается формула (2.28).

2) Вычислим из (2.28) приближенную теоретическую зависимость  $P(T)$  на линии насыщения. Если мы далеки от критической точки, то  $\tilde{V}_2 \gg \tilde{V}_1$ . Если считать, что  $L \approx const$ , а для пара использовать приближенно уравнение состояния идеального газа  $\tilde{V}_2 \approx \frac{RT}{P}$ , то  $\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1)} \approx \frac{LP}{RT^2}$ .

$$\text{Откуда } P(T) = P_0 \exp\left[\frac{L_0}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right] \quad (2.31)$$

3) Рассмотрим зависимость  $L$  от температуры «вдоль кривой фазового равновесия». Представим производную  $\left(\frac{dL}{dT}\right)_{SAT}$  как полную производную с учетом того, что на линии насыщения известна зависимость  $P(T)$ :

$$\left(\frac{dL}{dT}\right)_{SAT} = \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial L}{\partial P}\right)_T \left(\frac{dP}{dT}\right)_{SAT} = \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial L}{\partial P}\right)_T \frac{L}{T(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1)} \quad (2.32)$$

Вообще структуру формулы (2.32) можно (и мы будем) использовать для определения зависимости от температуры на линии насыщения для произвольной величины.

Так как  $L = T(\tilde{S}_2 - \tilde{S}_1)$ , то

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial L}{\partial P}\right)_T \frac{L}{T(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1)} &= (\tilde{S}_2 - \tilde{S}_1) + T \left[ \left(\frac{\partial \tilde{S}_2}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial \tilde{S}_1}{\partial T}\right)_P \right] + T \left[ \left(\frac{\partial \tilde{S}_2}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial \tilde{S}_1}{\partial P}\right)_T \right] \frac{L}{T(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1)} = \\ &= \frac{L}{T} + C_{P2} - C_{P1} - L \frac{\left[ \left(\frac{\partial \tilde{V}_2}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial \tilde{V}_1}{\partial P}\right)_T \right]}{(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1)} \approx (C_{P2} - C_{P1})(T - T_0) \end{aligned} \quad (2.33)$$

Откуда

$$L \approx L_0 + (C_{P2} - C_{P1})(T - T_0) \quad (2.34)$$

Для упрощения выражения (2.33) пар рассматривался как идеальный газ с малой плотностью  $\tilde{V}_2 \gg \tilde{V}_1$  (далеко от критической точки), и зависимостью объема жидкости от температуры пренебрегли.

Для воды  $L \approx 2,2 \cdot 10^6$  Дж/кг,  $C_{P2} \approx 2 \cdot 10^3$  Дж/кг·К,  $C_{P1} \approx 4,2 \cdot 10^3$  Дж/кг·К, и при  $\Delta T \approx 10$ ,  $\frac{(C_{P2} - C_{P1})\Delta T}{L} \approx 0,01$ . То есть, при изменении температуры на 10 К теплота фазового перехода изменяется лишь на 1%.

4) Теплоемкость насыщенного пара (пара на линии насыщения).

$$\begin{aligned} C_{SAT,2} &= T \left(\frac{d\tilde{S}_2}{dT}\right)_{SAT} = C_{P2} + T \left(\frac{\partial \tilde{S}_2}{\partial P}\right)_T \left(\frac{dP}{dT}\right)_{SAT} = \\ &= C_{P2} - \left(\frac{\partial \tilde{V}_2}{\partial T}\right)_P \frac{L}{(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1)} \approx C_{P2} - \frac{L}{T} \end{aligned} \quad (2.35)$$

Далеко от критической точки  $C_{SAT,2} < 0$ .

Теплоемкость жидкости на линии насыщения слабо отличается от теплоемкости при постоянном давлении. Поэтому:

$$C_{SAT,1} = T \left(\frac{d\tilde{S}_1}{dT}\right)_{SAT} = C_{P1} - \left(\frac{\partial \tilde{V}_1}{\partial T}\right)_P \frac{L}{(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1)} \approx C_{P1} \quad (2.36)$$

## 2.2. Влажный пар. Двухфазная система

Вначале определения.

*Насыщенный пар* - пар, находящийся в термодинамическом равновесии с жидкой фазой.

*Перегретый (ненасыщенный) пар* - газообразное состояние вещества при температурах, больших температуры насыщения при данном давлении. Разность между температурой перегретого пара  $T$ , давление которого  $P$ , и температурой насыщенного пара  $T_{SAT}$  при том же давлении называют степенью перегрева ( $T - T_{SAT}$ ).

*Влажный пар* - термодинамически равновесная смесь насыщенного пара с жидкостью. Называют также *двухфазной системой* или *двухфазной смесью*.

*Степень сухости влажного пара  $X$*  - относительное массовое содержание (массовая доля) паровой фазы во влажном паре. Называют также, для краткости, *массовым паросодержанием*.

Удельный объем влажного пара

$$\tilde{V} = (1 - X)\tilde{V}_1 + X\tilde{V}_2 \quad (2.37)$$

(здесь и далее 1 - жидкость, 2 - пар). Плотность

$$\frac{1}{\rho} = (1 - X)\frac{1}{\rho_1} + X\frac{1}{\rho_2} \quad (2.38)$$

При  $X = 1$  влажный пар называют *сухим паром*.

По свойству аддитивности термодинамических функций.

$$\tilde{E} = (1 - X)\tilde{E}_1 + X\tilde{E}_2, \quad \tilde{H} = (1 - X)\tilde{H}_1 + X\tilde{H}_2, \quad \tilde{S} = (1 - X)\tilde{S}_1 + X\tilde{S}_2 \dots \quad (2.39)$$

Так как удельная теплота фазового перехода - теплота, подведенная при постоянном давлении, то

$$L = T(\tilde{S}_2 - \tilde{S}_1) = \tilde{H}_2 - \tilde{H}_1 = \tilde{E}_2 - \tilde{E}_1 + P(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1) \quad (2.40)$$

Так как в равновесии на линии насыщения давление и температура связаны согласно уравнению Клапейрона - Клаузиуса (2.28),

то удельный объем (или плотность), удельная энтропия, удельная внутренняя энергия и другие параметры и потенциалы зависят от пары параметров -  $X$  и  $T$  или  $X$  и  $P$ . Это связано с тем, что на линии насыщения и другие величины зависят только от  $T$  или от  $P$ .

Вообще-то, из набора параметров  $P, T, \tilde{V}, X$  можно выбрать любую пару, кроме  $P$  и  $T$ .

Так как давление насыщенного пара - однозначная функция от температуры, то в двухфазной области любые частные производные  $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)$  равны:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\tilde{V}} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\tilde{E}} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\tilde{S}} = \left(\frac{dP}{dT}\right)_{SAT} = \frac{L}{T(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1)} \quad (2.41)$$

### 2.2.1. Теплоемкость влажного пара

Так же как и для однофазной среды (п. 1.2.5) рассмотрим характерные теплоемкости для двухфазной системы. Из выражений энтропии и удельного объема двухфазной системы

$$\tilde{S} = (1 - X)\tilde{S}_1 + X\tilde{S}_2 \quad \tilde{V} = (1 - X)\tilde{V}_1 + X\tilde{V}_2 \quad (2.42)$$

следует

$$\left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial X}\right)_T = \tilde{S}_2 - \tilde{S}_1, \quad \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial X}\right)_T = \tilde{V}_2 - \tilde{V}_1 \quad (2.43)$$

С учетом (2.28)

$$\left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial X}\right)_T \left(\frac{\partial X}{\partial \tilde{V}}\right)_T = \frac{\tilde{S}_2 - \tilde{S}_1}{\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1} = \frac{L}{T(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1)} = \left(\frac{dP}{dT}\right)_{SAT} \quad (2.44)$$

*Изобарная теплоемкость*  $C_p \rightarrow \infty$ , так как на линии насыщения совпадает с изотермической теплоемкостью.

*Изохорная теплоемкость* определим с помощью якобианов, считая собственными переменными  $T$  и  $X$ .

Используя свойства якобианов (п. 1.2.4) и формулы (2.43), (2.44), преобразуем изохорную теплоемкость:

$$\begin{aligned} T \left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial T}\right)_{\tilde{V}} &= T \frac{\partial(\tilde{S}, \tilde{V})}{\partial(T, \tilde{V})} \frac{\partial(T, X)}{\partial(T, X)} = T \frac{\partial(\tilde{S}, \tilde{V})}{\partial(T, X)} \frac{\partial(T, X)}{\partial(T, \tilde{V})} = T \left(\frac{\partial X}{\partial \tilde{V}}\right)_T \left[ \left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial T}\right)_X \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial X}\right)_T - \left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial X}\right)_T \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T}\right)_X \right] = \\ &= T \left[ \left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial T}\right)_X - \left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial X}\right)_T \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T}\right)_X \left(\frac{\partial X}{\partial \tilde{V}}\right)_T \right] = (1 - X) \left(\frac{d\tilde{S}_1}{dT}\right)_{SAT} + X \left(\frac{d\tilde{S}_2}{dT}\right)_{SAT} - \\ &\frac{L}{(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1)} \left[ (1 - X) \left(\frac{d\tilde{V}_1}{dT}\right)_{SAT} + X \left(\frac{d\tilde{V}_2}{dT}\right)_{SAT} \right] \end{aligned} \quad (2.45)$$

С учетом того, что производные от удельных объема и энтропии по температуре на линии преобразуются по формуле (2.32)

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\tilde{V}_i}{dT}\right)_{SAT} &= \left(\frac{\partial\tilde{V}_i}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial\tilde{V}_i}{\partial P}\right)_T \frac{L}{T(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1)} \\ \left(\frac{d\tilde{S}_i}{dT}\right)_{SAT} &= \left(\frac{\partial\tilde{S}_i}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial\tilde{S}_i}{\partial P}\right)_T \frac{L}{T(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1)} = C_{Pi} - \left(\frac{\partial\tilde{V}_i}{\partial T}\right)_P \frac{L}{(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1)} \end{aligned} \quad (2.46)$$

После упрощения (2.45) переходит в

$$\begin{aligned} C_{\tilde{V}} &= (1-X) \left\{ C_{P1} - 2T \left(\frac{dP}{dT}\right)_{SAT} \left(\frac{\partial\tilde{V}_1}{\partial T}\right)_P - T \left[\left(\frac{dP}{dT}\right)_{SAT}\right]^2 \left(\frac{\partial\tilde{V}_1}{\partial P}\right)_T \right\} + \\ &X \left\{ C_{P2} - 2T \left(\frac{dP}{dT}\right)_{SAT} \left(\frac{\partial\tilde{V}_2}{\partial T}\right)_P - T \left[\left(\frac{dP}{dT}\right)_{SAT}\right]^2 \left(\frac{\partial\tilde{V}_2}{\partial P}\right)_T \right\} \end{aligned} \quad (2.47)$$

Так как  $X$  рассматривается как основной параметр для двухфазной системы, то целесообразно ввести еще две характерные теплоемкости.

*Теплоемкость при постоянной степени сухости  $C_X$ :*

$$\begin{aligned} C_X &= T \left(\frac{\partial\tilde{S}}{\partial T}\right)_X = (1-X)C_{SAT,1} + XC_{SAT,2} = C_{SAT,1} + X(C_{SAT,2} - C_{SAT,1}) = \\ C_{SAT,1} + XT \frac{d}{dT} (\tilde{S}_2 - \tilde{S}_1)_{SAT} &= C_{SAT,1} + XT \frac{d}{dT} \left(\frac{L}{T}\right)_{SAT} \end{aligned} \quad (2.48)$$

С учетом (2.36), формулу (4.52) можно упростить

$$C_X \approx C_{P1} + X \left[ \left(\frac{dL}{dT}\right)_{SAT} - \frac{L}{T} \right] \quad (2.49)$$

В выражении (2.49)  $C_{P1} > 0$ , а скобка отрицательна. Поэтому существует значение  $X$ , при котором  $C_X$  меняет знак.

Рассматривая удельную энтропию двухфазной системы как функцию  $T$  и  $X$ , получим

$$d\tilde{S} = \left(\frac{\partial\tilde{S}}{\partial T}\right)_X dT + \left(\frac{\partial\tilde{S}}{\partial X}\right)_T dX = \frac{C_X}{T} dT + \frac{L}{T} dX \quad (2.50)$$

Это уравнение можно получить и просто из теплового баланса: удельная теплота расходуется на фазовый переход и на повышение температуры двухфазной системы:

$$d\tilde{Q} = Td\tilde{S} = C_X dT + LdX \quad (2.51)$$

### 2.2.2. Основные процессы с влажным паром

*Изотермический процесс* ( $T = const, P = const$ ).

На  $(P, \tilde{V})$  и  $(T, \tilde{S})$  - диаграммах - прямые линии. Рассмотрим  $(H, \tilde{S})$  - диаграмму. Согласно (2.39)  $\tilde{H} = (1 - X)\tilde{H}_1 + X\tilde{H}_2$ ,  $\tilde{S} = (1 - X)\tilde{S}_1 + X\tilde{S}_2$ . На изотермах (изобарах)  $\tilde{H}_K = const, \tilde{S}_K = const$ ,  $d\tilde{H} = (\tilde{H}_2 - \tilde{H}_1)dX = LdX$ ,  $d\tilde{S} = (\tilde{S}_2 - \tilde{S}_1)dX = \frac{L}{T}dX$ . Следовательно

$$\frac{d\tilde{H}}{d\tilde{S}} = T = const \quad (2.52)$$

На  $H, \tilde{S}$  - диаграмме Изотермы (изобары) - прямые линии, тангенс угол наклона которых равен  $T$ .

*Процесс*  $X = const$ . Линии постоянной сухости пара

$$X = \frac{\tilde{V} - \tilde{V}_1}{\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1} = \frac{\tilde{S} - \tilde{S}_1}{\tilde{S}_2 - \tilde{S}_1} = \frac{\tilde{H} - \tilde{H}_1}{\tilde{H}_2 - \tilde{H}_1} = const \quad (2.53)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_X = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\tilde{E}} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\tilde{S}} = \left(\frac{dP}{dT}\right)_{SAT} = \frac{L}{T(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1)} = \frac{XL}{T(\tilde{V} - \tilde{V}_1)} \quad (2.54)$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial T}\right)_X = \frac{C_X}{T} \approx \left\{ C_{P1} + X \left[ \left(\frac{dL}{dT}\right)_{SAT} - \frac{L}{T} \right] \right\} / T \quad (2.55)$$

*Изохорный процесс.* Из (2.42), (2.43) получим

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{\tilde{V}} &= \frac{\partial(X, \tilde{V})}{\partial(T, \tilde{V})} \frac{\partial(T, X)}{\partial(T, X)} = \frac{\partial(X, \tilde{V})}{\partial(T, X)} \frac{\partial(T, X)}{\partial(T, \tilde{V})} = - \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T}\right)_X \left(\frac{\partial X}{\partial \tilde{V}}\right)_T = \\ &= - \frac{1}{(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1)} \left[ (1 - X) \left(\frac{d\tilde{V}_1}{dT}\right)_{SAT} + X \left(\frac{d\tilde{V}_1}{dT}\right)_{SAT} \right] \end{aligned} \quad (2.56)$$

В (2.56) необходимо подставить из (2.46) выражение для  $\left(\frac{d\tilde{V}_i}{dT}\right)_{SAT}$

$\left(\frac{d\tilde{V}_2}{dT}\right)_{SAT} < 0$  всегда,  $\left(\frac{d\tilde{V}_1}{dT}\right)_{SAT} > 0$  обычно (у воды может менять знак). Поэтому  $\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{\tilde{V}}$  может иметь любой знак. То есть, при изохорном процессе степень сухости может, как убывать, так и возрастать.

*Адиабатический процесс.*

Учитывая формулы (2.43), (2.49), преобразуем производную от  $X$  по температуре:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{\tilde{S}} &= \frac{\partial(X, \tilde{S})}{\partial(T, \tilde{S})} \frac{\partial(T, X)}{\partial(T, X)} = \frac{\partial(X, \tilde{S})}{\partial(T, X)} \frac{\partial(T, X)}{\partial(T, \tilde{S})} = -\frac{C_X}{T(\tilde{S}_2 - \tilde{S}_1)} = \\ &= -\frac{C_X}{L} = -\left\{ C_{P1} + XT \frac{d}{dT} \left( \frac{L}{T} \right)_{SAT} \right\} / L \end{aligned} \quad (2.57)$$

Из (2.57) следует, что при  $C_X > 0$   $\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{\tilde{S}} < 0$ , а при  $C_X < 0$   $\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{\tilde{S}} > 0$ . Иными словами, адиабатическое охлаждение влажного пара в области, где  $C_X < 0$  сопровождается испарением, а в области  $C_X > 0$  - конденсацией.

Уравнение (2.51) для адиабатического случая  $0 = Td\tilde{S} = C_X dT + LdX$  с учетом выражения для  $C_X$  (2.57) можно переписать в виде

$$\frac{C_{P1}}{T} dT + d\left(\frac{XL}{T}\right) = 0 \quad (2.58)$$

и, при  $C_{P1} \approx const$ , проинтегрировать:

$$C_{P1} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + \frac{XL}{T} = \frac{X_0 L_0}{T_0} \quad (2.59)$$

Из (2.54)  $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\tilde{S}} = \left(\frac{dP}{dT}\right)_{SAT} = \frac{L}{T(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1)} = \frac{XL}{T(\tilde{V} - \tilde{V}_1)} > 0$ . Поэтому в адиабатическом процессе повышение давления сопровождается всегда нагреванием, а понижение - охлаждением.

Далее,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \tilde{V}}\right)_{\tilde{S}} = \frac{\partial(T, \tilde{S})}{\partial(\tilde{V}, \tilde{S})} = \frac{\partial(P, \tilde{V})}{\partial(\tilde{V}, \tilde{S})} \frac{\partial(\tilde{V}, T)}{\partial(\tilde{V}, T)} = -\frac{T}{C_{\tilde{V}}} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\tilde{V}} < 0 \quad (2.60)$$

Дифференциалы  $dT$  и  $d\tilde{V}$  в адиабатическом процессе имеют противоположный знак.

*Изоэнтальпический процесс.*  $\tilde{H} = (1 - X)\tilde{H}_1 + X\tilde{H}_2 = const$ . Из термодинамического тождества (2.51) и формул (2.28), (2.54) :

$$d\tilde{H} = Td\tilde{S} + \tilde{V}dP = C_X dT + LdX + \tilde{V}dP = \left[ C_{P1} + X \left( \frac{dL}{dT} - \frac{L}{T} \right) + \frac{\tilde{V}XL}{T(\tilde{V} - \tilde{V}_1)} \right] dT + LdX = 0,$$

которое, при «не очень малых» значениях  $X$  ( $\tilde{V} - \tilde{V}_1 \approx \tilde{V}$ ) упрощается:  $C_{P1}dT + d(XL) = 0$ , и после интегрирования получается формула

$$C_{P1}T + XL = const = C_{P1}T_0 + X_0L_0 \quad (2.61)$$

### 3. ТЕРМОДИНАМИКА ПОТОКОВ

#### 3.1. Уравнение 1-го начала термодинамики для потока

До сих пор мы рассматривали только системы, вещество в которых не перемещалось как целое в пространстве. При движении сплошной среды баланс полной (внутренней и кинетической энергии как целого) описывается следующим уравнением

$$\frac{\partial \left( \rho \left( \tilde{E} + \frac{u_i u_i}{2} \right) \right)}{\partial t} + \frac{\partial \left( \rho u_j \left( \tilde{E} + \frac{u_i u_i}{2} \right) \right)}{\partial x_j} - \frac{\partial (u_i \Pi_{ij})}{\partial x_j} + \frac{\partial q_j}{\partial x_j} = \rho g_i u_i \quad (3.1)$$

Здесь  $u_i$  - вектор локальной скорости сплошной среды,  $g_i$  - вектор ускорения свободного падения  $\Pi_{ij}$  - тензор напряжений,  $q_j$  - вектор плотности молекулярного потока тепла. Знак суммы опускается, подразумевая суммирование, когда в выражении встречаются два "немых" индекса.

Тензор напряжений  $\Pi_{ij}$  можно выразить через давление и тензор вязких (или рейнольдсовских в случае турбулентного движения) напряжений  $\Pi'_{ij}$ :

$$\Pi_{ij} = -P \delta_{ij} + \Pi'_{ij} \quad (3.2)$$

Умножив (3.2) на  $u_i$ , получим

$$u_i \Pi_{ij} = -P \delta_{ij} u_i + u_i \Pi'_{ij} = -P u_j + u_i \Pi'_{ij}, \quad (3.3)$$

где  $\delta_{ij}$  - символ Кронекера.

Подставляем (3.3) в (3.1) и используем термодинамическое тождество  $\tilde{E} = \tilde{H} - P\tilde{V} = \tilde{H} - P/\rho$ , получим:

$$\frac{\partial \left( \rho \left( \tilde{E} + \frac{u_i u_i}{2} \right) \right)}{\partial t} + \frac{\partial \left( \rho u_j \left( \tilde{H} + \frac{u_i u_i}{2} \right) - u_i \Pi'_{ij} + q_j \right)}{\partial x_j} = \rho g_i u_i \quad (3.4)$$

Рассмотрим далее течение среды в узком канале со слабо изменяющимся сечением (Рис. 3.1).

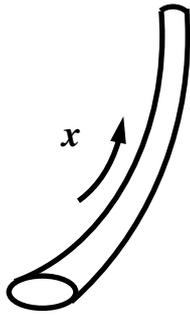


Рис. 3.1

В стационарном (явно независимом от времени) случае и в пренебрежении гравитацией уравнение (3.4) переходит в

$$\frac{\partial \left( \rho u_j \left( \tilde{H} + \frac{u_i u_i}{2} \right) - u_i \Pi_{ij} + q_j \right)}{\partial x_j} = 0 \quad (3.5)$$

Проинтегрируем выражение (3.5) по объему канала между некоторыми произвольными точками 1 и 2. Далее преобразуем интеграл по объему к интегралу по поверхности с помощью теоремы Гаусса-Остроградского с учетом того, что скорость на твердой поверхности «зануляется»:

$$\frac{u_2^2}{2} + \tilde{H}_2 - \frac{u_1^2}{2} - \tilde{H}_1 = \tilde{Q}_{\hat{A}\hat{I}\hat{A}\hat{\emptyset}} = \int_{\hat{A}\hat{I}\hat{A}\hat{I}\hat{A}\hat{I}\hat{E}} q_j dS_j \quad (3.6)$$

Здесь  $\tilde{Q}_{\hat{A}\hat{I}\hat{A}\hat{\emptyset}, 1-2}$  - приток тепла через стенки канала.

Строго говоря, значения энтальпии и скорости в точках 1 и 2 являются средними по сечению канала. Эта упрощенная квазиодномерная модель широко используется в прикладной гидродинамике и технической теплофизики. Она будет тем точнее, чем медленнее меняется сечение канала в зависимости от продольной координаты.

Уравнение (3.6), переписанное в виде

$$\Delta \left( \frac{u^2}{2} + \tilde{H} \right) = \tilde{Q}_{\hat{A}\hat{I}\hat{A}\hat{\emptyset}, 1-2} \quad (3.7)$$

называют обобщением *1-го начала термодинамики для стационарных потоков*.

В теплоизолированных каналах (адиабатическое течение) с учетом и без учета вязкого трения уравнение (3.7) принимает вид:

$$\frac{u^2}{2} + \tilde{H} = const \quad (3.8)$$

Величину в газодинамике  $\frac{u^2}{2} + \tilde{H}$  называют энтропией торможения. Формулу (3.8) можно интерпретировать как закон сохранения энтропии торможения в адиабатических условиях.

Если трения нет, то адиабатическое течение является и изоэнтропическим. В противном случае из-за диссипативных сил трения производится энтропия.

При учете сил тяжести уравнение (3.8) переходит в

$$\frac{u^2}{2} + gh + \tilde{H} = const \quad (3.9)$$

В простейшем случае изоэнтропического движения несжимаемой жидкости  $\Delta\tilde{H} = \tilde{V}\Delta P = \Delta P / \rho$  и из уравнения (3.9) получается уравнение Бернулли

$$\frac{u^2}{2} + gh + \frac{P}{\rho} = const \quad (3.10)$$

### 3.2. Скорость звука. Скорость звука в двухфазных системах

В термодинамике потока фундаментальное значение имеет понятие скорости распространения слабых возмущений. Звуковыми волнами называют распространяющиеся возмущения в материальной среде упругие волны малой амплитуды. Эти волны возникают под действием сил упругости самой среды. Для описания волн исходим из общей системы уравнений переноса:

$$\begin{cases} \rho \frac{d\vec{u}}{dt} = \rho \left( \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \vec{\nabla}) \vec{u} \right) = -grad P + \eta \Delta \vec{u} + \rho \vec{g} \\ \frac{\partial \rho}{\partial t} + div(\rho \vec{u}) = 0 \\ \rho T \frac{dS}{dt} = \rho T \left( \frac{\partial S}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \vec{\nabla}) S \right) = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x_j \partial x_j} + \Pi'_{ij} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \end{cases} \quad (3.11)$$

В волнах малой амплитуды можно пренебречь всеми «квадратичными» членами в уравнениях переноса, в частности, конвективными. Как правило вязкие и тепловые потери в процессе распространения волн являются малыми, и ими также можно пренебречь. В этом случае уравнение переноса тепла переходит в  $S = const$ .

Пусть вначале в равновесном невозмущенном состоянии среды  $P = P_0 = const$ ,  $\rho = \rho_0 = const$ ,  $\vec{u} = 0$ . Рассмотрим малые возмущения, т.е. малые отклонения параметров среды от равновесных

$$P' = P - P_0 \ll P_0, \quad \rho' = \rho - \rho_0 \ll \rho_0, \quad u \ll c_0$$

Учитывая лишь одномерное движение (по оси  $Ox$ ) и вышеуказанные предположения, получим из системы (3.11):

$$\begin{cases} \rho_0 \frac{\partial u}{\partial t} = -\frac{\partial P'}{\partial x} \\ \frac{\partial \rho'}{\partial t} + \rho_0 \frac{\partial u}{\partial x} = 0 \end{cases} \quad (3.12)$$

При постоянной энтропии возмущение давления и плотности однозначно связаны. Введем обозначение

$$c_0 = \sqrt{\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_S} \quad (3.13)$$

Величина  $c_0$  называется скоростью звука, а уравнение (3.13) уравнением Лапласа.

При малых возмущениях в системе (3.12) можно с помощью подстановки  $\rho' \approx P' \left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_S = P' / c_0^2$  избавиться от плотности, а с помощью перекрестного дифференцирования, - от скорости. Тогда для возмущения давления получается уравнение:

$$\frac{\partial^2 P'}{\partial t^2} - c_0^2 \frac{\partial^2 P'}{\partial x^2} = 0, \quad (3.14)$$

Произведем в (3.14) замену переменных

$$\xi = x - c_0 t, \quad \zeta = x + c_0 t \quad (3.15)$$

Уравнение (3.14) в новых переменных переходит в

$$\frac{\partial^2 P'}{\partial t^2} - c_0^2 \frac{\partial^2 P'}{\partial x^2} \equiv -4 \left( \frac{\partial^2 P'}{\partial \xi \partial \zeta} \right) c_0^2 = 0 \quad (3.16)$$

Интегрируя (3.16) вначале по  $\xi$ , а затем по  $\zeta$ , получим общий вид решения

$$P' = f_1(\xi) + f_2(\zeta) = f_1(x - c_0 t) + f_2(x + c_0 t) \quad (3.17)$$

Здесь  $f_1$  и  $f_2$  - произвольные функции. Решение есть суперпозиция волны  $f_1(x - c_0 t)$ , распространяющейся в положительном направлении оси  $OX$  со скоростью  $c_0$  и волны  $f_2(x + c_0 t)$ , распространяющейся в противоположном направлении.

Например, для идеального газа скорость звука вычисляется из уравнения адиабаты:  $c_0 = \sqrt{\left( \frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_S} = \sqrt{\frac{\gamma P_0}{\rho_0}} = \sqrt{\frac{\gamma R T_0}{\mu}}$  (3.18)

В воздухе при обычных температурах она несколько больше 300 м/с.

В п. 2.2. рассматривалась термодинамика влажного пара (двухфазной системы) - термодинамически равновесной смеси насыщенного пара с жидкостью. Вычислим скорость звука в такой системе.

Плотность влажного пара связана с его удельным объемом (2.37), (2.38):

$$\frac{1}{\rho} = (1 - X) \frac{1}{\rho_1} + X \frac{1}{\rho_2} = \tilde{V} = (1 - X) \tilde{V}_1 + X \tilde{V}_2 \quad (3.19)$$

Здесь и далее индекс 1 относится к жидкости, 2 - к пару. Формулу Лапласа (3.13) удобно представить в виде:

$$c_0 = \sqrt{\left( \frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_{\tilde{S}}} = \sqrt{-\tilde{V}^2 \left( \frac{\partial P}{\partial \tilde{V}} \right)_{\tilde{S}}} \quad (3.20)$$

В равновесии на линии насыщения давление и температура связаны согласно уравнению Клапейрона - Клаузиуса Менделеева, то удельный объем (или плотность) и другие параметры и потенциалы зависят от пары параметров (переменных)  $X$  и  $P$ .

Вычислим  $\left( \frac{\partial \tilde{V}}{\partial P} \right)_{\tilde{S}}$ :

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial P}\right)_{\tilde{S}} &= \frac{\partial(\tilde{V}, \tilde{S})}{\partial(P, \tilde{S})} \frac{\partial(P, X)}{\partial(P, X)} = \frac{\partial(\tilde{V}, \tilde{S})}{\partial(P, X)} \frac{\partial(P, X)}{\partial(P, \tilde{S})} = \left(\frac{\partial X}{\partial \tilde{S}}\right)_P \left[ \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial P}\right)_X \left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial X}\right)_P - \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial X}\right)_P \left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial P}\right)_X \right] = \\
&\left[ \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial P}\right)_X - \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial X}\right)_P \left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial P}\right)_X \left(\frac{\partial X}{\partial \tilde{S}}\right)_P \right] = X \left[ \left(\frac{d\tilde{V}_2}{dP}\right)_{SAT} - \frac{T(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1)}{L} \left(\frac{d\tilde{S}_2}{dP}\right)_{SAT} \right] + \\
(1-X) &\left[ \left(\frac{d\tilde{V}_1}{dP}\right)_{SAT} - \frac{T(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1)}{L} \left(\frac{d\tilde{S}_1}{dP}\right)_{SAT} \right] \\
(3.21)
\end{aligned}$$

Здесь мы учли формулу (2.44)  $\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial X}\right)_P \left(\frac{\partial X}{\partial \tilde{S}}\right)_P = \frac{\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1}{\tilde{S}_2 - \tilde{S}_1} = \frac{T(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1)}{L} = \left(\frac{dT}{dP}\right)_{SAT}$ .

Далее в (3.21) необходимо вставить выражения (2.46)

$$\left(\frac{d\tilde{V}_i}{dP}\right)_{SAT} = \left(\frac{\partial \tilde{V}_i}{\partial P}\right)_P + \left(\frac{\partial \tilde{V}_i}{\partial T}\right)_P \left(\frac{dT}{dP}\right)_{SAT} = \left(\frac{\partial \tilde{V}_i}{\partial P}\right)_P + \left(\frac{\partial \tilde{V}_i}{\partial T}\right)_P \frac{T(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1)}{L} \quad (3.22)$$

$$\left(\frac{d\tilde{S}_i}{dP}\right)_{SAT} = \left(\frac{\partial \tilde{S}_i}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial \tilde{S}_i}{\partial T}\right)_P \frac{T(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1)}{L} = -\left(\frac{\partial \tilde{V}_i}{\partial T}\right)_P + C_{Pi} \frac{(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1)}{L} \quad (3.23)$$

Формула (3.20) с учетом (3.21), (3.22), (3.23) определяет скорость звука в двухфазной системе.

На рис. 3.2 приведена зависимость равновесной скорости звука в парожидкостной смеси (3.20) от массового паросодержания при разных температурах. Красная линия –  $T=373,15K$  ( $t = 100^{\circ}C$ ), синяя линия –  $T=473,15K$  ( $t = 200^{\circ}C$ ), коричневая линия –  $T = 563,15K$  ( $t = 290^{\circ}C$ ).

Если  $\tilde{V}_2 \gg \tilde{V}_1$  и  $X \ll 1$  (масса пара мала, но относительный занимаемый им объем может быть велик), то из (3.21)-(3.23) следует:

$$c_0 \cong \frac{\tilde{V}_1 L}{\tilde{V}_2 \sqrt{C_{P1} T}} \quad (3.24)$$

Для воды при атмосферном давлении (и температуре  $100^{\circ}\text{C}$ ) скорость

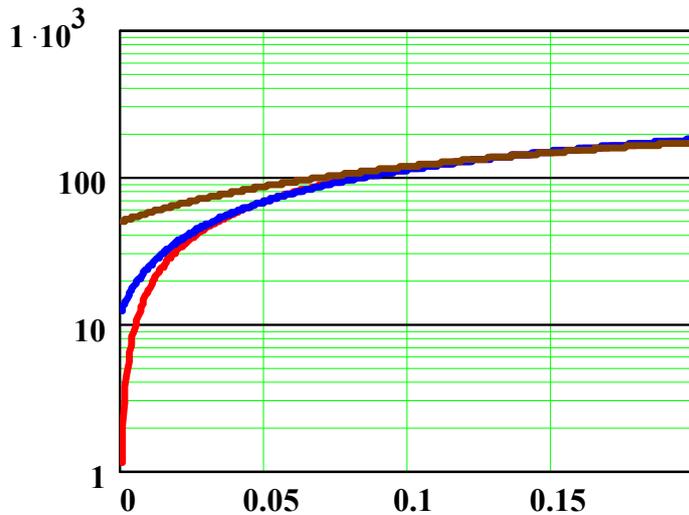


Рис. 3.2.

звуча (3.24) очень мала:  $c_0 \approx 1,1$  м/с! Это связано с тем, что при малых значениях  $X$  небольшие возмущения давления приводят к существенным изменениям плотности, вызванными фазовым переходом. С ростом температуры скорость звука (3.24) резко растет (см. Рис.3.2). Например, при температуре

$200^{\circ}\text{C}$   $c_0 \approx 12$  м/с, а при температуре  $290^{\circ}\text{C}$   $c_0 \approx 48$  м/с.

На рис. 3.2 приведена зависимость равновесной скорости звука в парожидкостной смеси (3.21) от массового паросодержания  $X$  при разных температурах: красная линия –  $T=373,15\text{K}$  ( $t=100^{\circ}\text{C}$ ), синяя линия –  $T=473,15\text{K}$  ( $t=200^{\circ}\text{C}$ ), коричневая линия –  $T=563,15\text{K}$  ( $t=290^{\circ}\text{C}$ ).

При  $(1-X) \ll 1$  (пар с незначительным количеством жидкости) из (3.21)-(3.23) следует упрощенная формула:

$$c_0^{-2} \cong \frac{\mu}{RT} - \frac{2}{L} + \frac{C_{P1}T}{L^2} \quad (3.25)$$

Как правило,  $c_0$  незначительно отличается от скорости звука в сухом паре.

Отметим, что при  $X = 0$  и  $X = 1$  скорость звука испытывает скачок при переходе от однофазной системы к двухфазной.

### 3.3. Дросселирование газов и паров.

Рассмотрим процесс, называемый процессом Джоуля - Томпсона (или процессом дросселирования), идеальная схема которого изображена на рис.3.3. Газ в теплоизолированном канале продавливается с помощью поршня через пористую перегородку. Слева и справа от перегородки с помощью поршней поддерживается постоянное давление  $P_1$  и  $P_2$  ( $P_1 > P_2$ ). Процесс стационарен. В реальных производственных условиях такой процесс осуществляется иначе: роль поршней выполняет компрессор, создающий перепад давления и формирую-

щий стационарный поток газа, а роль пористой перегородки - вентиль. Пусть некоторое количество газа занимает слева от перегородки объем  $V_1$ , а справа –  $V_2$ . Процесс адиабатический. Поэтому  $E_2 - E_1 = W = P_1 V_1 - P_2 V_2$ . Откуда  $E_2 + P_2 V_2 = W = E_1 + P_1 V_1$  или

$$H_1 = H_2 \quad (3.26)$$

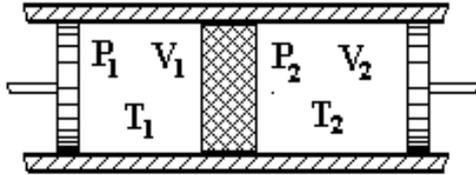


Рис.3.3

Процесс Джоуля-Томпсона - изэн-тальпический. Но он необратим. Процесс адиабатический, но вырабатывается энтропия (за счет обязательного наличия внутреннего трения в перегородке).

Можно заменить реальный процесс воображаемым равновесным процессом, в котором сохраняется энтальпия, но подводится тепло.

Выражение (3.26) можно было получить сразу, пренебрегая кинетической энергией поступательного движения в уравнении 1-го начала термодинамики потока для адиабатического случая (3.8).

В процессе Джоуля-Томпсона понижается давление. А как меняется температура? Важной характеристикой процесса дросселирования является производная  $\alpha_H = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H$ , которую называют дифференциальным дроссель-эффектом.

Значение  $\alpha_H$  можно определить, записав дифференциал энтальпии через дифференциалы  $P$  и  $T$

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP \quad (3.27)$$

Согласно (1.46)  $\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = C_P$ . Далее, по правилам якобианов выразим

$\left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T$  через  $P$  и  $S$  собственные переменные для  $H$ :

$$\left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = \frac{\partial(H, T)}{\partial(P, T)} \frac{\partial(P, S)}{\partial(P, S)} = -\frac{C_P}{T} \left[ \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_S \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_P - \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_P \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_S \right] \quad (3.28)$$

Выражение (3.28) с помощью (1.40) и (1.71) преобразуется к виду

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = \frac{\partial(H,T)}{\partial(P,T)} \frac{\partial(P,S)}{\partial(P,S)} = -\frac{C_P}{T} \left[ V \frac{T}{C_P} - \frac{T^2}{C_P} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right] = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (3.29)$$

С учетом (3.29) перепишем (3.27) и приравняем нулю ( $dH = 0$ , изоэнтальпический процесс)

$$dH = C_P dT + \left[ V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right] dP = 0 \quad (3.30)$$

Из (3.30)

$$\alpha_H = \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V}{C_P} \quad (3.31)$$

Для идеального газа  $T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = T \frac{R}{P} = V$ . Следовательно  $\alpha_H = 0$  (дроссель-эффект отсутствует).

*Газ Ван-дер-Ваальса.* Для удобства исследования в правой части перейдем к переменным  $(T, V)$ , пользуясь соотношением

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{\partial(V,P)}{\partial(V,T)} \frac{\partial(V,T)}{\partial(T,P)} = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \text{ получаем}$$

$$\alpha_H = -\left[ V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \right] \frac{1}{C_P} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{\lambda}{C_P} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad (3.32)$$

В п. 2.1.4 было отмечено, что для уравнения состояния любого вещества всегда выполняется неравенство  $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0$ . Поэтому знак  $\alpha_H$  совпадает со зна-

ком величины  $\lambda = \left[ V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \right]$ . Из уравнения состояния газа Ван-дер-

Ваальса (1.9) следует:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b}, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{2a}{V^3} - \frac{RT}{(V-b)^2}, \quad \lambda = \frac{2a}{V^2} - \frac{RTb}{(V-b)^2} \quad (3.33)$$

При  $\lambda < 0$  имеем отрицательный дроссель-эффект - просачивание через перегородку сопровождается нагреванием, при  $\lambda > 0$  имеем положительный эффект - охлаждение газа.  $\lambda = 0$  соответствует *точке инверсии* (смена знака эффекта). Температура инверсии  $T_i$  определяется уравнением

$$\lambda = \frac{2a}{V^2} - \frac{RT_i b}{(V-b)^2} = 0 \quad (3.34)$$

$T_i$  как функция давления находим, исключая объем:

$$\frac{V-b}{V} = \sqrt{\frac{RT_i b}{2a}} = x \quad (3.35)$$

Из (3.35) получаем

$$V = \frac{b}{1-x}, \quad V-b = \frac{bx}{1-x} \quad (3.36)$$

Подставляя (3.36) в уравнение состояния (1.9), получим для  $x$  квадратное уравнение:

$$3x^2 - 4x + 1 + \frac{Pb^2}{a} = 0, \quad (3.37)$$

решение которого

$$x = \frac{2}{3} \left[ 1 \pm \frac{1}{2} \sqrt{1 - \frac{3Pb^2}{a}} \right], \quad T_i = \frac{8a}{9Rb} \left[ 1 \pm \frac{1}{2} \sqrt{1 - \frac{3Pb^2}{a}} \right]^2 \quad (3.38)$$

При низких давлениях имеется две точки инверсии, разница между которыми уменьшается с ростом давления. При  $P = \frac{a}{3b^2}$  обе точки сливаются. На рис. 3.4 кривая инверсии изображена в  $(P, T)$ -плоскости. Область положительного эффекта лежит внутри кривой.

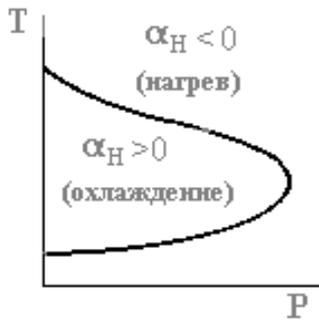


Рис.3.4

Для большинства газов при низких давлениях нижняя точка инверсии находится в области жидкого состояния. Верхняя температура инверсии велика по сравнению с комнатной ( $T_i \geq 600K$ ), и метод дросселирования эффективно используют для охлаждения и сжижения газов. Однако у водорода  $T_i = 216K$ , а у гелия даже  $T_i = 34K$ . Поэтому для их сжижения (особенно гелия), необходимо предварительно охладить другими методами. Для водорода используют контакт с жидким воздухом, а для гелия

- с жидким водородом.

Изменение температуры в процессе адиабатного дросселирования при значительном перепаде давления на дросселе называется *интегральным дроссель-эффектом*:

$$T_2 - T_1 = \int_{P_1}^{P_2} \alpha_H dP \quad (3.39)$$

Эффект может достигать очень большой величины. Например при дросселировании водяного пара от давления 29400кПа и температуры 723 K до давления 98 кПа, температура уменьшается на 180 K!

Для водяного пара, используемого в современной технике, практически возможен только положительный дроссель-эффект, так как его температура инверсии равна  $T_i = 4370K$ .

При дросселировании пара может существенно изменяться его состояние. Перегретый пар может стать сухим насыщенным, потом влажным, далее снова сухим насыщенным и перегретым.

Напомним в заключение, что полученные результаты только качественно согласуются с опытом, так как уравнение Ван-дер-Ваальса лишь приближенно описывает поведение реальных газов.

### 3.4. Адиабатический процесс истечения газов. Сопло Лавала

Рассмотрим стационарную задачу адиабатического течения сплошной среды в канале переменного сечения в квазиодномерном приближении в пренебрежении силами тяжести и (вначале) трения. Из (3.8) вдоль линий тока

$$\frac{u^2}{2} + \tilde{H} = \tilde{H}_0 \quad (3.40)$$

$\tilde{H}_0$  - энтальпия в сечении, где скорость равна нулю. Обычно рассматривают течение из сосуда большого сечения, так что  $\tilde{H}_0$  - энтальпия среды в сосуде.

Если  $A(x)$  - площадь сечения сосуда, где  $x$  - продольная координата, то из закона сохранения массы в стационарном случае получаем постоянство массового расхода среды вдоль канала

$$\rho u A = j = const \quad (3.41)$$

При адиабатическом течении в отсутствии вязкости энтропия не изменяется (обратимое движение). Так как в этом случае

$$d\tilde{H} = T d\tilde{S} + \frac{dP}{\rho} = \frac{dP}{\rho}, \quad (3.42)$$

то, после дифференцирования уравнения Бернулли (3.8), получим с учетом (3.42):

$$\frac{d\tilde{H}}{dx} + u \frac{du}{dx} = 0 = \frac{1}{\rho} \frac{dP}{dx} + u \frac{du}{dx} \quad (3.43)$$

Уравнение (3.43), естественно, является стационарным уравнением Эйлера одномерного движения невязкой среды.

При адиабатическом течении энтальпия и плотность зависят только от давления.

Из (3.42) следует, что  $\tilde{H} - \tilde{H}_0 = \int_P^{P_0} \frac{dP}{\rho(P)}$ , а из (3.40)

$$u = \sqrt{2(\tilde{H}_0 - \tilde{H})} = \sqrt{2 \int_P^{P_0} \frac{dP}{\rho(P)}} \quad (3.44)$$

Продифференцировав (3.41), получим

$$\frac{dA}{A} + \frac{du}{u} + \frac{d\rho}{\rho} = 0 \quad (3.45)$$

Из формулы (3.43) и из формулы Лапласа (3.13) следует  $\rho u du = -dP = -c^2 d\rho$ .

Откуда  $\frac{d\rho}{\rho} = -\frac{u du}{c^2}$  и

$$\frac{dA}{A} = -\frac{du}{u} \left(1 - \frac{u^2}{c^2}\right) \quad (3.45)$$

Определим давление (для фиксированного  $P_0$ ), при котором массовый расход среды  $j$  (3.41) достигает максимума. Такое давление  $P_{KP}$  называется *критическим*.

С учетом (3.44)

$$\rho u A = j = \rho A \sqrt{2 \int_P^{P_0} \frac{dP}{\rho(P)}} \quad (3.46)$$

Условие максимума расхода  $\frac{d}{dP} \left[ \rho^2 \int_P^{P_0} \frac{dP}{\rho(P)} \right] = \left[ 2\rho \frac{d\rho}{dP} \int_P^{P_0} \frac{dP}{\rho(P)} - \rho \right] = 0$ . Откуда

$$2 \int_{P_{KP}}^{P_0} \frac{dP}{\rho(P)} = \frac{dP}{d\rho}(P_{KP}) \quad (3.47)$$

При критическом давлении

$$u_{KP} = \sqrt{2 \int_{P_{KP}}^{P_0} \frac{dP}{\rho(P)}} = \sqrt{\frac{dP}{d\rho}(P_{KP})} = c_{KP} \quad (3.48)$$

То есть, *критическая* (максимальная) *скорость* истечения равна местной скорости звука.

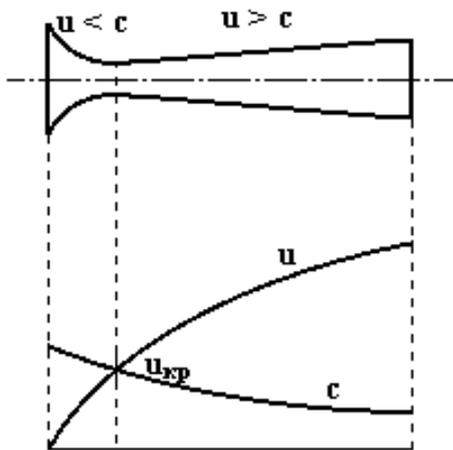


Рис.3.5

Из анализа выражений (3.45) и (3.48) можно сделать выводы

1. При *дозвуковом* течении ( $u < c$ ) ускорение (замедление) потока происходит при сужении (расширении) канала (как и для случая несжимаемой жидкости), а при *сверхзвуковом* ( $u > c$ ) - наоборот.

2. Если  $u = c$ , то  $dA = 0$  (*критическое сечение*). Критическое сечение минимально: при подходе к максимальному сечению дозвуковой поток замедляется, а сверхзвуковой – ускоряется, поэтому в максимальном сечении течение не может быть звуковым. При этом в этом сечении давление равно  $P_{кр}$ .

3. Если  $dA = 0$  и сечение экстремально (максимально или минимально) и  $u \neq c$ , то  $du = 0$ , то есть скорость экстремальна: при *дозвуковом* течении – минимальна в максимальном сечении и максимальна в минимальном, при *сверхзвуковом* течении – наоборот.

Если газ вытекает из сосуда лишь через суживающееся сопло (диффузор), а снаружи давление меньше  $P_1 < P_{кр}$ , то расход газа не будет зависеть от величины  $P_1$ . Такое сопло называется *простым*, а явление - *запирание потока*. С физической точки зрения запирание потока означает, что информация о любом изменении давления, распространяющееся со скоростью звука, не может «пройти» через минимальное сечение внутрь сосуда. Далее, в этом случае, газ необратимо «трехмерно дорасширяется» до окружающего давления  $P_1$  (на самом деле, вначале падает до еще более низкого значения, затем, скачком растет, и далее медленно поднимается до  $P_1$ ).

Далее, чтобы обратимо увеличивать скорость, необходимо использовать комбинированное сопло Лавалья, то есть увеличивать сечение. На Рис. 5.2 приведены качественные графики распределения давления, скорости и скорости звука по длине сопла Лавалья.

### **Течения совершенного газа**

При исследовании течения совершенного газа из большого сосуда можно получить простые аналитические формулы для расчета скорости, плотности, температуры газа в канале.

Связь между плотностью и давлением в адиабатическом (и изоэнтропическом) течении совершенного газа, а также выражение для его энтальпии записываются в виде:

$$\rho = \rho_0 \left( \frac{P}{P_0} \right)^{1/\gamma} \quad (3.49)$$

$$\tilde{H} = C_p T = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \frac{P}{\rho} \quad (3.50)$$

Из (3.40) с учетом (3.49), (3.50) скорость в произвольном сечении при истечении газа из большого сосуда с температурой  $T_0$ , давлением  $P_0$  и плотности  $\rho_0$  равна:

$$u = \sqrt{2(\tilde{H}_0 - \tilde{H})} = \sqrt{\frac{2\gamma}{\gamma - 1} \left( \frac{P_0}{\rho_0} - \frac{P}{\rho} \right)} = \sqrt{\frac{2\gamma}{\gamma - 1} \frac{P_0}{\rho_0} \left( 1 - \left( \frac{P}{P_0} \right)^{1 - \frac{1}{\gamma}} \right)} \quad (3.51)$$

Расход газа  $j$  определяется из (3.41) и (3.51):

$$j = \rho u A = A \sqrt{\frac{2\gamma}{\gamma - 1} P_0 \rho_0 \left( \left( \frac{P}{P_0} \right)^{\frac{2}{\gamma}} - \left( \frac{P}{P_0} \right)^{1 + \frac{1}{\gamma}} \right)} \quad (3.52)$$

При истечении в область с малым давлением ( $P \rightarrow 0$ ) скорость достигает максимально возможного значения

$$u_{MAX} = \sqrt{\frac{2\gamma}{\gamma - 1} \frac{P_0}{\rho_0}} = \sqrt{\frac{2}{\gamma - 1}} c_0, \quad (3.53)$$

где  $c_0$  - скорость звука в сосуде. Для воздуха  $\gamma = 1,4$  и  $u_{MAX} = \sqrt{5} c_0$ . В космических реактивных двигателях, где силу тяги определяет значение скорости истечения из сопла продуктов сгорания, это ограничение принципиально.

Из выражения для скорости течения (3.51), уравнения адиабаты (3.49) и уравнения состояния идеального газа получаются аналитические зависимости для давления, плотности и температуры как функции от скорости  $u$ :

$$P = P = P_0 \left( 1 - \frac{\gamma - 1}{2} \frac{u^2}{c_0^2} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}} = P_0 \left( 1 + \frac{\gamma - 1}{2} M^2 \right)^{\frac{-\gamma}{\gamma - 1}} \quad (3.54)$$

$$\rho = \rho_0 \left( 1 - \frac{\gamma - 1}{2} \frac{u^2}{c_0^2} \right)^{\frac{1}{\gamma - 1}} = \rho_0 \left( 1 + \frac{\gamma - 1}{2} M^2 \right)^{\frac{-1}{\gamma - 1}} \quad (3.55)$$

$$T = T_0 \left( 1 - \frac{\gamma - 1}{2} \frac{u^2}{c_0^2} \right) = T_0 \left( 1 + \frac{\gamma - 1}{2} M^2 \right)^{-1} \quad (3.56)$$

Здесь  $M = u/c$  - число Маха,  $c$  - «местная», изменяющаяся вдоль канала скорость звука, которая определяется выражением:

$$\tilde{n}^2 = \left( \frac{dP}{d\rho} \right)_s = \frac{\gamma P}{\rho} = \rho = \frac{\gamma P}{\rho_0} \left( \frac{P}{P_0} \right)^{-1/\gamma} \quad (3.57)$$

Теперь неявная аналитическая зависимость, например, скорости потока  $u$  от площади сечения  $A$  определяется из выражения для полного расхода газа  $j = \rho u A = \text{const}$  и зависимости  $\rho(u)$  (3.55).

Определим *критическое* давление  $P_{KP}$  (для фиксированного  $P_0$ ), при котором  $j$  (3.52) достигает максимума.

$$\frac{d}{dP} \left( \left( \frac{P}{P_0} \right)^{\frac{2}{\gamma}} - \left( \frac{P}{P_0} \right)^{1+\frac{1}{\gamma}} \right) = 0 \quad \frac{P_{KP}}{P_0} = \left( \frac{2}{\gamma+1} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \quad (3.58)$$

Величина  $P_{KP}$  слабо зависит от величины показателя адиабаты. Для воздуха ( $\gamma = 1,4$ )  $\frac{P_{KP}}{P_0} \approx 0,528$ , для сухого пара ( $\gamma = 1,33$ )  $\frac{P_{KP}}{P_0} \approx 0,540$ .

Вычислим скорость при критическом перепаде давления с учетом (3.58):

$$u_{\hat{E}\hat{D}} = \sqrt{\frac{2\gamma}{\gamma-1} \frac{P_0}{\rho_0} \left( 1 - \left( \frac{P_{\hat{E}\hat{D}}}{P_0} \right)^{1-\frac{1}{\gamma}} \right)} = \sqrt{\frac{2\gamma}{\gamma-1} \frac{P_0}{\rho_0} \left( 1 - \left( \frac{2}{1+\gamma} \right) \right)} = \sqrt{\frac{2\gamma}{\gamma+1} \frac{P_0}{\rho_0}} \quad (3.59)$$

Поскольку из (3.49) и (3.58) следует  $\frac{\rho_{KP}}{\rho_0} = \left( \frac{P_{KP}}{P_0} \right)^{\frac{1}{\gamma}} = \left( \frac{2}{\gamma+1} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}}$ , то

$$\frac{P_0}{\rho_0} = \frac{P_{KP}}{\rho_{KP}} \left( \frac{2}{\gamma+1} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} \left( \frac{2}{\gamma+1} \right)^{\frac{-\gamma}{\gamma-1}} = \frac{P_{KP}}{\rho_{KP}} \left( \frac{\gamma+1}{2} \right), \text{ а из (3.59)}$$

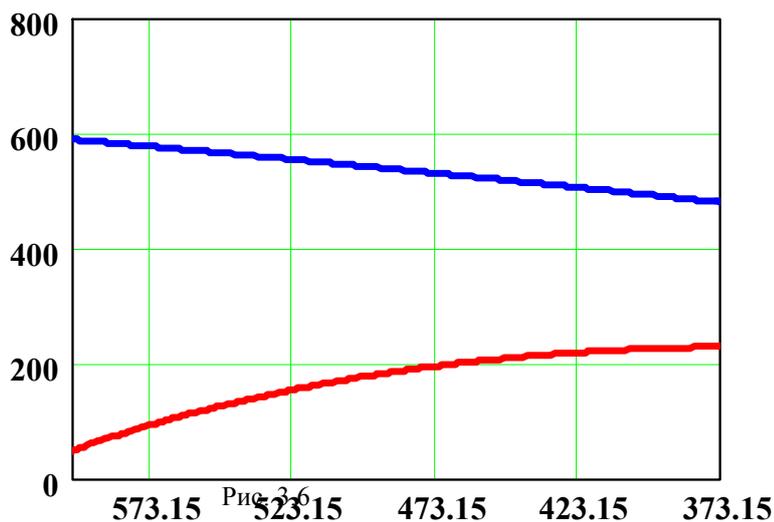
$$u_{KP} = \sqrt{\gamma \frac{P_{KP}}{\rho_{KP}}} = c_{KP}. \quad (3.60)$$

Как следовало ожидать, *критическая* (максимальная) *скорость* истечения равна местной скорости звука.

### 3.5 Адиабатический процесс истечения равновесной парожидкостной смеси из простого сопла

В современных энергетических установках часто используется большие объемы горячей, но недогретой воды при высоком давлении. Например, в контуре современных атомных станций температура воды может достигать 300°C и выше, а давление – 18 МПа. В случае аварии, может произойти разрыв контура. При этом вода начинает вытекать в область низкого давления, переходя в метастабильное состояние и взрывообразно вскипая. Моделирование таких процессов необходимо для анализа возможных последствий аварии. Анализ поведения термодинамически равновесной парожидкостной среды, при этом, позволяет выявить основные закономерности развития процесса.

Большой сосуд с отверстием, заполненный водой является, по сути, простым соплом (конфузором). Как отмечалось в п. 3.4, наибольшая скорость, которую можно получить, выпуская любую сплошную среду через простое сопло, равна скорости звука, и достигается эта скорость звука в наиболее узком сечении, то есть на срезе сопла (у отверстия).



Особенностью равновесной скорости звука (п. 3.2) в испаряющейся парожидкостной смеси состоит в том, что она *растет* с падением давления и температуры (красная линия на рис. 3.6), тогда как для классического совершенного газа скорость звука *падает* (синяя линия на рис. 3.6). Эта особенность равновесной скорости звука связано с тем, что в адиабатических условиях массовое паросодержание  $X$  растет при понижении давления. Сравнение скоростей звука

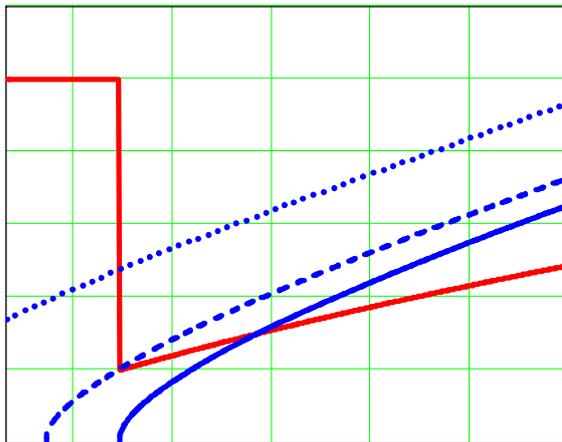


Рис. 3.7

на рис. 3.6 приведено для модельного совершенного газа с показателем адиабаты водяного пара  $\gamma = 4/3$  и температуре и начала парообразования при  $T_0 = 563,15\text{K}$  ( $290^\circ\text{C}$ ). Давление, при этом, падает от равновесного при  $T_0$  до атмосферного. При анализе необходимо также учитывать, что в воде, которая находится в сосуде, скорость звука велика (при вышеуказанных параметрах по температуре и давлению она составляет  $990\text{ м/с}$ ). В точке

начала парообразования скорость звука претерпевает разрыв и падает до примерно  $50\text{ м/с}$ . Поэтому зависимость скорости звука от давления, в отличие от истечения обычного газа, в этом случае носит немонотонный скачкообразный характер (красная линия на рис. 3.7).

В общем случае при истечении нагретой жидкости из сосуда в пространство, где давление меньше давления насыщения, соответствующего температуре жидкости в сосуде, может иметь место вскипание в сосуде (насадке) или непосредственно за ним.

В зависимости от начальных параметров горячей недогретой жидкости  $P_0$  и  $T_0$  в сосуде возможны *три различных режима истечений*

**а) Истечение несжимаемой жидкости или гидравлический режим**

При температуре воды  $T_0 \leq 373\text{ K}$  ( $\leq 100^\circ\text{C}$ ) парообразования (формирования парожидкостной смеси) нет.

Формула (3.44) в этом упрощенном случае превращается в формулу Бернулли для несжимаемой среды:

$$u = \sqrt{\frac{2(P_0 - P_{ATM})}{\rho_1(T_0)}} \quad (3.61)$$

При этом вытекает жидкость, а давление на срезе сопла равно атмосферному.

**б) Истечение слабо недогретой жидкости**

При условии  $P_{SAT}(T_0) \leq P_0$  внутри сосуда в некоей точке траектории в окрестности отверстия давление резко падает до давления насыщения  $P_{SAT}(T_0)$  после чего в рамках равновесной модели начинается парообразование. К точке начала парообразования скорость жидкости становится равной

$$u_1 = \sqrt{\frac{2(P_0 - P_{SAT}(T_0))}{\rho_1(T_0)}} \quad (3.62)$$

При малых значениях недогрева скорость жидкости (3.62) меньше равновесной скорости звука в парожидкостной смеси при  $X = 0$   $c_0 \cong \frac{\rho_2 L}{\rho_1 \sqrt{C_{P1} T}}$  (3.24).

Далее скорость потока растет и достигает значения местной скорости звука в парожидкостной смеси на срезе сопла.

Значение скорости потока на срезе сопла  $u$ , давление  $P$ , паросодержание смеси  $X$  вычисляются по транцидентным формулам:

$$c_0(X(P), P) = u = \sqrt{u_1^2 + 2(\tilde{H}_1(P_{SAT}(T_0), T_0) - XL(P))} \quad (3.63)$$

Скорость  $c_0$  в зависимости от  $X$  и  $P$  берется из общей формулы (3.21), зависимость  $X(P)$  – из уравнения (2.59) для адиабатических условий с учетом  $X_0 = 0$ :

$$X(P) \approx -\frac{C_1 T_{SAT}(P)}{L(P)} \ln\left(\frac{T_{SAT}(P)}{T_0}\right) \quad (3.64)$$

Граница «малого недогрева» определяется условием: скорость жидкости (3.62) равна скорости звука парожидкостной смеси при  $X = 0$ :

$$u_1 = \sqrt{\frac{2(P_0 - P_{SAT}(T_0))}{\rho_1(T_0)}} \leq c_S(T_0, X = 0) = \frac{\rho_2(T_0)L(T_0)}{\rho_1(T_0)\sqrt{C_{P1}(T_0)T_0}} \text{ или}$$

$$(P_0 - P_{SAT}(T_0)) \leq \frac{\rho_2^2(T_0)L^2(T_0)}{2\rho_1(T_0)C_{P1}(T_0)T_0} \quad (3.65)$$

Если  $P_{SAT}(T_0) = P_0$  (вода в сосуде насыщена), то парообразование происходит сразу ( $u_1 = 0$ ).

**в) Истечение сильно недогретой жидкости**

В случае  $(P_0 - P_{SAT}(T_0)) > \frac{\rho_2^2(T_0)L^2(T_0)}{2\rho_1(T_0)C_{P1}(T_0)T_0}$  парообразование в сосуде

(простом сопле) невозможно, и начало парообразования с местной скоростью звука переносится на срез сопла (Рис. 3.7). Скорость истечения определяется по формуле Бернулли (3.62).

На рис. 3.7 пересечение *синих линий* ( скорости потока) и *красной линии* (местной скорости звука) соответствует скорости парожидкостной смеси на срезе сопла. Здесь *сплошная* синяя линия соответствует начальному условию – равновесному состоянию; *штриховая* синяя линия – граница «слабо недогретая – сильно недогретая вода», *пунктирная* синяя линия – истечение «сильно недогретая воды».

**3.6. Вязкое течение сжимаемого газа в канале**

Рассмотрим стационарное течение вязкого сжимаемого газа в канале с постоянным сечением и теплоизолированными стенками. Такое течение является адиабатическим, но *не изэнтропическим*. То есть энтропия газа вдоль канала растет

$$\frac{dS}{dx} > 0 \quad (3.65)$$

Здесь  $x$  - координата вдоль оси канала.

При постоянном сечении канала условие постоянства расхода вдоль него (3.41) записывается в виде

$$j = \rho u = const \quad (3.66)$$

Закон сохранения энтропии торможения в адиабатических условиях (3.8) с учетом (3.66) перепишем в виде

$$\frac{u^2}{2} + \tilde{H} = \frac{j^2}{2\rho^2} + \tilde{H} = const \quad (3.67)$$

Продифференцируем (3.67) по  $x$ , помня, что  $d\tilde{H} = TdS + \frac{1}{\rho}dP$ , получим

$$\frac{d\tilde{H}}{dx} = \frac{j^2}{\rho^3} \frac{d\rho}{dx} = T \frac{dS}{dx} + \frac{1}{\rho} \frac{dP}{dx} \quad (3.68)$$

Выразим плотность газа через давление и энтропию

$$\frac{d\rho}{dx} = \left(\frac{\partial\rho}{\partial P}\right)_S \frac{dP}{dx} + \left(\frac{\partial\rho}{\partial S}\right)_P \frac{dS}{dx} = \left(\frac{\partial\rho}{\partial P}\right)_S \frac{dP}{dx} + \frac{T}{C_P} \left(\frac{\partial\rho}{\partial T}\right)_P \frac{dS}{dx} \quad (3.69)$$

Здесь произведена замена производной  $\left(\frac{\partial\rho}{\partial S}\right)_P = \frac{\partial(\rho, P)}{\partial(S, P)} \frac{\partial(T, P)}{\partial(T, P)} = \frac{T}{C_P} \left(\frac{\partial\rho}{\partial T}\right)_P$ .

Сравнивая  $d\rho/dx$  в (3.69) и (3.68)

$$\frac{d\rho}{dx} = \left(\frac{\partial\rho}{\partial P}\right)_S \frac{dP}{dx} + \frac{T}{C_P} \left(\frac{\partial\rho}{\partial T}\right)_P \frac{dS}{dx} = \frac{\rho^3}{j^2} T \frac{dS}{dx} + \frac{\rho^2}{j^2} \frac{dP}{dx},$$

получим связь между изменением энтропии и давления вдоль канала

$$\frac{dP}{dx} \left[ \frac{j^2}{\rho^2} \left(\frac{\partial\rho}{\partial P}\right)_S - 1 \right] = \frac{dP}{dx} \left[ \frac{u^2}{c^2} - 1 \right] = \frac{dS}{dx} \left[ \rho T - j^2 \frac{T}{C_P \rho^2} \left(\frac{\partial\rho}{\partial T}\right)_P \right] \quad (3.70)$$

Термодинамический коэффициент  $\frac{T}{C_P} \left(\frac{\partial\rho}{\partial T}\right)_P$  всегда отрицателен для газа, энтропия вдоль канала растет (3.65), поэтому знак градиента давления в (3.70) совпадает со знаком выражения  $\left[ \frac{u^2}{c^2} - 1 \right]$ . То есть

$$\frac{dP}{dx} < 0 \text{ при } u < c, \quad \frac{dP}{dx} > 0 \text{ при } u > c \quad (3.71)$$

Таким образом, при дозвуковом течении газа, как и для несжимаемой жидкости, давление вдоль канала падает. При сверхзвуковом течении движения давление, наоборот, возрастает.

Получим связь между изменением энтропии и плотности вдоль канала (избавимся от  $dP/dx$  в (3.70))

$$\frac{dP}{dx} \left[ \frac{u^2}{c^2} - 1 \right] = \frac{dS}{dx} \left[ \rho T - j^2 \frac{T}{C_P \rho^2} \left(\frac{\partial\rho}{\partial T}\right)_P \right] = \left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_S \frac{d\rho}{dx} \left[ \frac{u^2}{c^2} - 1 \right] = \frac{d\rho}{dx} [u^2 - c^2] \quad (3.72)$$

Из выражения (3.72) можно установить характер изменения скорости течения зависит от величины самой скорости. Ввиду того, что из (3.66)

$\frac{du}{dx} = -\frac{j}{\rho^2} \frac{d\rho}{dx}$  то, знак  $du/dx$  противоположен знаку производной  $d\rho/dx$ . Последняя же может быть выражена через положительную производную  $dS/dx$  с помощью (3.72). В результате найдем, что

$$\frac{du}{dx} > 0 \text{ при } u < c, \quad \frac{du}{dx} < 0 \text{ при } u > c, \quad (3.73)$$

то есть скорость возрастает вдоль канала при дозвуковом и падает при сверхзвуковом движении. При дозвуковом течении газ в канале ускоряется при наличии трения!

Все выводы не зависят от закона сопротивления в канале и от уравнения состояния газа.

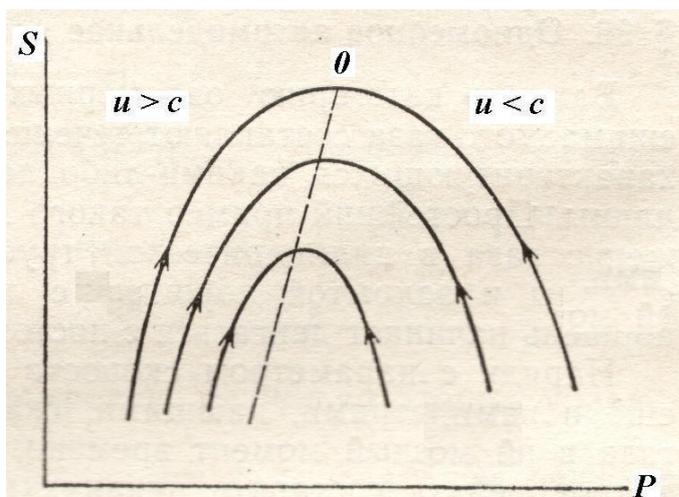
Из условия сохранения расхода (3.66), энтальпии торможения (3.67) и уравнения состояния газа следует, что любые две термодинамические величины – функции друг от друга. Получим, например, из (3.70) прямую связь между энтропией и давлением

$$\frac{dS}{dP} = \frac{u^2/c^2 - 1}{\rho T - j^2 \frac{T}{C_p \rho^2} \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P} \quad (3.74)$$

Из (3.74) видим, что в точке, где  $u = c$ , энтропия имеет экстремум. Можно показать, что этот экстремум является максимумом, так как значение второй

производной  $\frac{d^2 S}{dP^2}$  в этой точке

экстремума отрицательно.



Кривые зависимости  $S$  от  $P$  имеют вид, изображенный на рис. 3.8. Справа от максимумов лежит область дозвуковых, а слева — сверхзвуковых скоростей. При увеличении расхода газа  $j$  переходим от более высоко к более низко расположенным кривым.

Вдоль канала энтропия может только возрастать. Поэтому, анализируя выражение (3.74) и поведение кривых на рис. 3.8, можно сделать выводы:

1) Если на входе трубы скорость газа меньше скорости звука, то движение остается дозвуковым и на всем дальнейшем ее протяжении. Скорость, равная местной скорости звука, если и достигается, то только на выходном конце трубы.

2) Для того чтобы осуществить сверхзвуковое течение газа по трубе, необходимо впускать газ в трубу уже со сверхзвуковой скоростью. В связи с общими свойствами сверхзвукового движения (невозможностью распространения малых возмущений вверх по течению) дальнейшее течение газа будет происходить совершенно независимо от условий на выходе из трубы.

## 4. ЦИКЛЫ ТЕПЛОВЫХ МАШИН

### 4.1. Компрессоры

*Компрессором* называется машина, предназначенная для сжатия газов и паров. Компрессоры используют для получения сжатого воздуха. Они входят в схему тепловых двигателей и холодильных машин в качестве одного из агрегатов.

Применяемые в настоящее время компрессоры можно разделить на две группы: *поршневые и ротационные*, в которых применяется квазистатическое сжатие и

*турбинные (центробежные, осевые, инжекционные)*, в которых сжатие имеет динамический характер (кинетическая энергия потока преобразуется в энергию сжатия).

Для исследования работы компрессора используют рабочие диаграммы, которые называют *индикаторными*.

#### *Рабочий процесс поршневого компрессора*

На рис.4.1 представлена схема устройства идеального поршневого одноступенчатого компрессора, а на рис.4.2 - его индикаторная диаграмма.

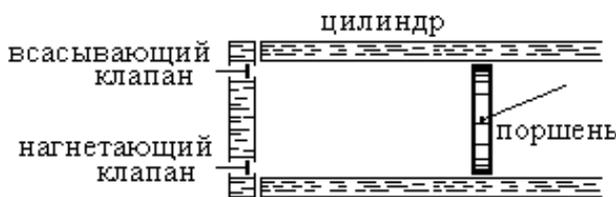


Рис.4.1

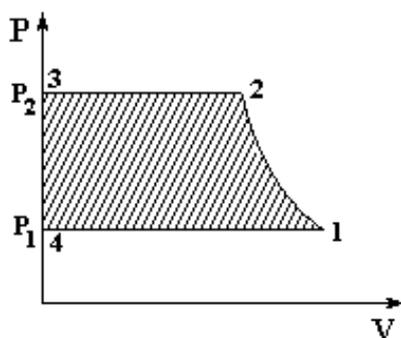


Рис. 4.2

Принцип работы компрессора следующий. При движении поршня влево открывается всасывающий клапан (ВС) и в цилиндр поступает газ. При обратном ходе поршня ВС закрывается и газ в цилиндре сжимается. При заданном давлении  $P_2$  автоматически открывается нагнетающий клапан (НГ) и сжатый газ поступает к потребителю. Линия 4-1 на индикаторной диаграмме (Рис. 4.2) называют линией *всасывания*, 2-3 - *нагнетания*. Замкнутый процесс 1-2-3-4-1 - *рабочий процесс компрессора*.

Количество газа, сжимаемого в компрессоре от  $P_1$  до  $P_2$  в единицу времени называют *производительностью компрессора*. Основная задача при термодинамическом расчете компрессора определение удельной работы для сжатия газа. Если линия 1-2 - адиабата, то затраченная работа будет максимальной, если изотерма- то минимальной. Однако наличие отводимой при этом от газа теплоты повышает затраты на охлаждение и эксплуатацию. Охлаждение бывает водяное (водяная рубашка в полых стенках цилиндра) и воздушное (оребрённая поверхность).

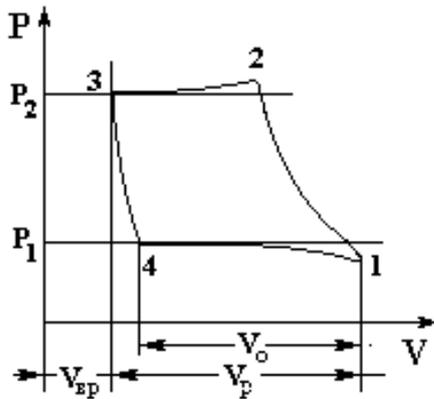


Рис. 4.3

Действительная индикаторная диаграмма компрессора (рис.4.3) отличается от идеальной наличием гидравлических сопротивлений и наличием вредного пространства в цилиндре.

Вредным пространством называют объем, который образуется между крышкой цилиндра и крайним левым положением. Объем вредного пространства  $V_{BP}$  обычно равен 4-10% от рабочего объема цилиндра  $V_p$ . Объем поступившего газа равен  $V_0 = V - V_4$ .

Отношение называют  $\eta = \frac{V_0}{V_p}$  *объемным*

*коэффициентом полезного действия* компрессора. Объемный КПД уменьшается с увеличением  $V_{BP}$ , а в его отсутствии равен единице.

Повышение конечного давления  $P_2$  повышает температуру  $T_2$ . Если температура превысит температуру самовоспламенения смазочного масла, то произойдет авария компрессора. Опыт показывает, что одноступенчатой сжатие можно осуществлять до 0,6-1,0 Мпа. Для сжатия газа до высоких давлений (вплоть до 100 МПа) применяют *многоступенчатые компрессоры*, в которых сжатие происходит последовательно в нескольких цилиндрах с промежуточным охлаждением сжимаемого газа между цилиндрами.

## 4.2. Циклы поршневых двигателей внутреннего сгорания

Поршневые двигатели внутреннего сгорания (ДВС) - тепловые машины, в которых подвод тепла к рабочему телу осуществляется за счет сжигания топлива внутри самого двигателя. Рабочим телом является воздух или смесь воздуха и горючих газов или паров жидкого топлива (на начальном участке цикла) и газообразные продукты сгорания топлива (на остальных участках).

Основные преимущества:

- 1) Компактность. Так как источник теплоты находится внутри, то отпадает необходимость в громоздких внешних теплообменных конструкциях.
- 2) Из-за того, что тепло подводится «изнутри» нет таких высоких требований к термостойкости материалов.

Термический КПД цикла Карно (1.97) равный  $\eta_T = \frac{T_H - T_X}{T_H}$  имеет самое

высокое значение при заданных температурах нагревателя и холодильника. Казалось бы на практике стараются осуществить лишь его. Так ли это?

Эффективность теплового двигателя принято оценивать *эффективным КПД*  $\eta_{эф} = \eta_T \eta_D$ , где  $\eta_D$  - КПД двигателя, оценивающая его конструктивную, а не термодинамическую степень совершенства.

Расчеты показали, что для осуществления цикла Карно потребовался бы чрезмерно громоздкий, дорогой двигатель с низким  $\eta_D$ . Почему?

Максимальная температура в цикле  $T_H$  определяется температурой горения топлива. Например, для бензина  $T_H \approx 2100\text{K}$ . Минимальная температура  $T_X$  определяется окружающей атмосферой  $T_X \approx 290\text{K}$ . Следовательно, максимальное давление  $P_H = P_X (T_H / T_X)^{\gamma/(\gamma-1)} \approx 290\text{ МПа}$  (при  $\gamma = 4/3$ ), т.е. чрезмерно велико. Снижение  $P_H$  приводит к снижению  $T_H$  и к снижению термического КПД. А большие давления - большая масса оболочки двигателя, обеспечивающая механическую прочность. Это *первая причина*, по которой цикл Карно для ДВС нецелесообразен.

При снижении давления от  $P_H$  до  $P_X \approx 0,1\text{ МПа}$  объем изменяется почти в 400 раз (в современных ДВС не более 20). При этом нужен огромный цилиндр, не соответствующий мощности двигателя. Как следствие - большая металлоемкость и большие потери на трение (снижение конструктивного КПД).

Это *вторая причина* нецелесообразности цикла Карно для ДВС.

Наиболее эффективными оказываются переход в цикле к подводу теплоты по изохоре или по изобаре, а не по изотерме.

#### 4.2.1. Цикл Отто

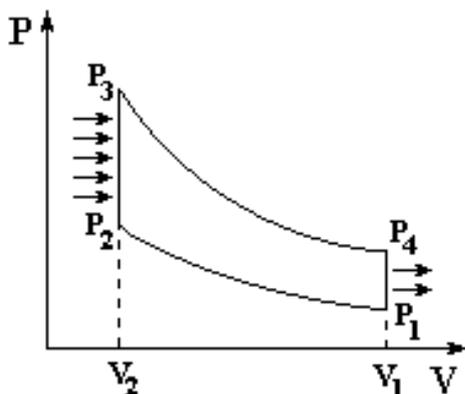


Рис. 4.4

Цикл с подводом и отводом теплоты при постоянном объеме был впервые осуществлен немецким конструктором Н.А. Отто в 1876 г. (схема двигателя была предложена Бо де Роше еще в 1862 г.) На рис. 4.4. представлена идеализированная рабочая диаграмма этого процесса.

Основной характеристикой процесса является *степень сжатия*

$$\varepsilon = V_1 / V_2 \quad (4.1)$$

Участки 1-2 и 3-4 адиабатические. Рассчитаем термический КПД цикла.

$$\eta_T = 1 - \frac{Q_X}{Q_H} = 1 - \frac{C_V(T_4 - T_1)}{C_V(T_3 - T_2)} = 1 - \frac{T_1(T_4/T_1 - 1)}{T_2(T_3/T_2 - 1)} \quad (4.2)$$

Из уравнения адиабаты

$$\frac{T_1}{T_2} = \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} = \frac{T_4}{T_3} = \varepsilon^{1-\gamma} \quad (4.3)$$

следует

$$\frac{T_4}{T_1} = \frac{T_3}{T_2} \quad (4.4)$$

Поэтому, с учетом (4.3) и (4.4), выражение (4.2) переходит в

$$\eta_T = 1 - \varepsilon^{1-\gamma} \quad (4.5)$$

КПД цикла Отто зависит только от степени сжатия рабочего тела. С возрастанием  $\varepsilon$  растет и КПД. Но степень сжатия в обычных карбюраторных двигателях не может превышать 7...12, иначе это приводит к детонации и самовоспламенению смеси.

#### 4.2.2. Цикл Дизеля

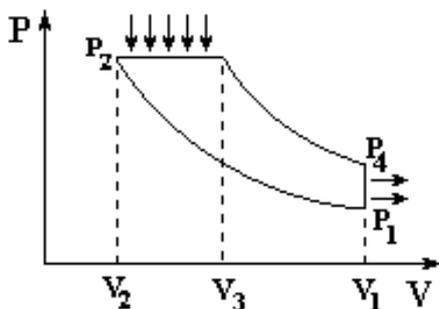


Рис. 4.5

Степень сжатия может быть повышена, если сжимать не горючую смесь, а чистый воздух. Горючее при этом впрыскивается после окончания процесса сжатия. Двигатель, работающий по этому принципу (с подводом теплоты при постоянном давлении) построил в 1897 г. немецкий инженер Р. Дизель.

За счет высокой температуры сжатого воздуха топливо сгорает при постоянном давлении. Идеализированный цикл состоит из изохоры, изобары и двух адиабат (см. рабочую диаграмму на Рис. 4.5).

Введем еще параметр - *степень предварительного расширения*

$$\rho = V_3 / V_2 \quad (4.6)$$

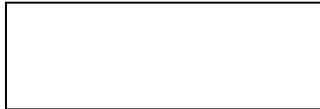
КПД цикла Дизеля равен

$$\eta_{\text{д}} = 1 - \frac{Q_{\text{д}}}{Q_{\text{з}}} = 1 - \frac{C_V(T_4 - T_1)}{C_P(T_3 - T_2)} = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{T_1}{T_2} \frac{(T_4/T_1 - 1)}{(T_3/T_2 - 1)} \quad (4.7)$$

В изобарном процессе  $\frac{T_3}{T_2} = \frac{V_3}{V_2} = \rho$ , а в адиабатическом  $\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \varepsilon^{1-\gamma}$ .

Из уравнений адиабат 1-2 и 3-4 также следует  $P_1V_1^\gamma = P_2V_2^\gamma$  и  $P_4V_1^\gamma = P_2V_3^\gamma$ .

Откуда  $\frac{P_4}{P_1} = \frac{T_4}{T_1} = \left(\frac{V_3}{V_2}\right)^\gamma = \rho^\gamma$ . Следовательно



(6.8)

КПД повышается с увеличением  $\varepsilon$  и с уменьшением  $\rho$ . При одинаковых  $\varepsilon$  КПД двигателя Дизеля меньше чем двигателя Отто. Но это сравнение не правомерно, так как у Дизеля степень сжатия существенно выше и достигает 16...18. При условии одинаковой наивысшей температуры цикла КПД двигателя Дизеля выше. Двигатель Дизеля может работать на более низкосортном топливе, но он более тихходен из-за медленности сгорания и требует дополнительной затраты работы на распыление топлива.

#### 4.2.3. Цикл Сабатэ - Тринклера. Сравнение циклов двигателей внутреннего сгорания

Своего родом «гибридом» циклов Отто и Дизеля является цикл Тринклера - Сабатэ со смешанным подводом теплоты

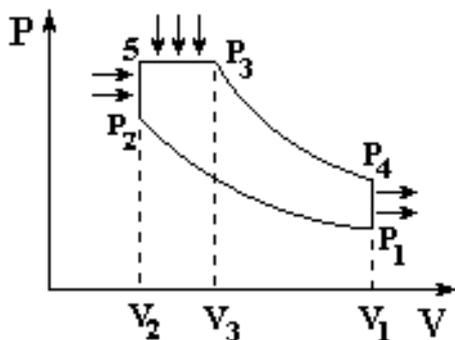


Рис.4.6

Рис.4.6). Русский инженер Г.В. Тринклер предложил его в 1904г. раньше чем француз Сабатэ. Двигатели, работающие по этому типу, имеют так называемую форкамеру, соединенную с рабочим цилиндром узким каналом. В рабочем цилиндре воздух адиабатически сжимается за счет инерции маховика, сидящего на валу двигателя, нагреваясь при этом до температуры, обеспечивающей воспламенение жидкого топлива, подаваемого в форкамеру (процесс 1-2 на рабочей диаграмме рис.6.6). Форма

и расположение последней способствуют наилучшему смешению топлива с воздухом, в результате чего происходит быстрое сгорание части топлива в небольшом объеме форкамеры (процесс 2-5). Благодаря возрастанию давления в форкамере образовавшаяся в ней смесь несгоревшего топлива, воздуха и продуктов сгорания проталкивается в рабочий цилиндр, где происходит догорание оставшегося топлива с перемещением поршня при постоянном давлении (процесс 5-3). После полного сгорания рабочий ход происходит адиабатически

(процесс 3-4), после чего отработавшие газы удаляются из цилиндра (процесс 4-1).

В отличие от двигателя Дизеля здесь нет нужды в компрессоре для распыления топлива. Жидкое топливо распыляется струей сжатого воздуха, поступающего из основного цилиндра. Но сохраняется и преимущество цикла Дизеля - часть процесса сгорания осуществляется при постоянном давлении.

В последние годы разрабатываются газообразные поршневые двигатели, в которых продукты сгорания выполняют функцию источника теплоты, а рабочим телом является газ, циркулирующий в замкнутом контуре. Идея такого двигателя была высказана еще в 1817 г. Р. Стирлингом.

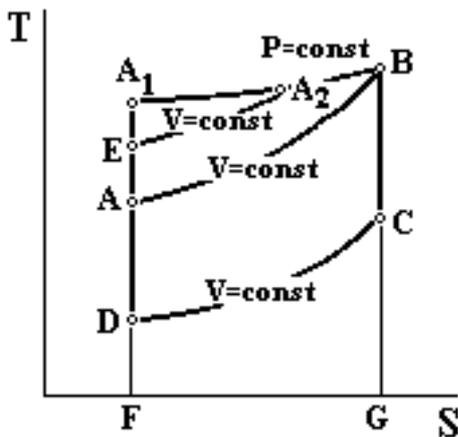


Рис.4.7

Сравним величины КПД циклов Отто, Дизеля и Сабатэ-Тринклера. При одинаковых степенях сжатия  $\varepsilon$  КПД двигателя Дизеля меньше чем двигателя Сабатэ-Тринклера, который, в свою очередь, меньше чем у Отто:  $\eta_{TO} > \eta_{TST} > \eta_{TD}$ .

Но это сравнение правомерно проводить при одинаковых максимальных давлениях и температурах. На рис.4.7 изображены циклы вышеупомянутых двигателей на  $(T,S)$  диаграмме (из формул, полученных в п. 1.2.7. следует, что изобары более пологие, чем изохоры). Для всех трех циклов отведенное количество теплоты (площ.  $CDGF$ ) одинаково. Полезная работа циклов различна. Видно, что площ.  $DA_1BCD >$  площ.  $DEA_2BCD >$  площ.  $DABCD$ . Отсюда несложно получить, что в этом случае, наоборот,  $\eta_{TO} < \eta_{TST} < \eta_{TD}$ .

Но это сравнение правомерно проводить при одинаковых максимальных давлениях и температурах. На рис.4.7 изображены циклы вышеупомянутых двигателей на  $(T,S)$  диаграмме (из формул, полученных в п. 1.2.7. следует, что изобары более пологие, чем изохоры). Для всех трех циклов отведенное количество теплоты (площ.  $CDGF$ ) одинаково. Полезная работа циклов различна. Видно, что площ.  $DA_1BCD >$  площ.  $DEA_2BCD >$  площ.  $DABCD$ . Отсюда несложно получить, что в этом случае, наоборот,  $\eta_{TO} < \eta_{TST} < \eta_{TD}$ .

4.3. Циклы газотурбинных установок и реактивных двигателей

### 4.3. Циклы газотурбинных установок и реактивных двигателей

Газотурбинная установка (ГТУ) является одним из видов теплового двигателя. Превращение теплоты в работу осуществляется в ГТУ следующим образом: рабочее тело (газ) получают в камере сгорания путем сжигания топлива, далее газ разгоняют в сопловом аппарате, в результате осуществляется перевод теплоты в кинетическую энергию потока, далее поток газа попадает на лопатки ротора турбины, ротор начинает вращаться - происходит превращение кинетической энергии потока в механическую работу, которую можно с помощью электрогенератора перевести в электрическую энергию.

ГТУ имеет следующие преимущества перед ДВС: при прочих равных условиях затраты металла на единицу мощности в ГТУ меньше, чем в ДВС, а КПД цикла может быть выше. КПД ГТУ повышают за счет повышения температуры газа перед турбиной. Основные трудности на этом пути: создание жаропрочных материалов для лопаток турбин и систем их охлаждения.

Газовые турбины разделяются на два основных типа: а) со сгоранием при  $P = const$ ; б) со сгоранием при  $V = const$ . Таким образом, ГТУ классифицируются по тому же признаку, что и ДВС, - по способу сжигания топлива.

Реактивный двигатель, как один из видов теплового двигателя, может развивать большие мощности при малой собственной массе и сравнительно простой конструкции. Наибольшее распространение они получили в авиационной и ракетной технике.

Принцип работы: рабочее тело (газ) получают в камере сгорания путем сжигания топлива; газ пропускают через сопло, где происходит его расширение и разгон, при этом теплота переходит в кинетическую энергию потока газа. В результате истечения газа в окружающую среду с большой скоростью создается тяга.

Реактивные двигатели делятся на следующие большие группы: а) *воздушно-реактивные двигатели* (ВРД) безкомпрессорные (сжатие воздуха вследствие скоростного напора воздушного потока) и компрессорные; б) *ракетные двигатели* (РД) на жидком и твердом топливе.

#### 4.3.1. Газотурбинная установка

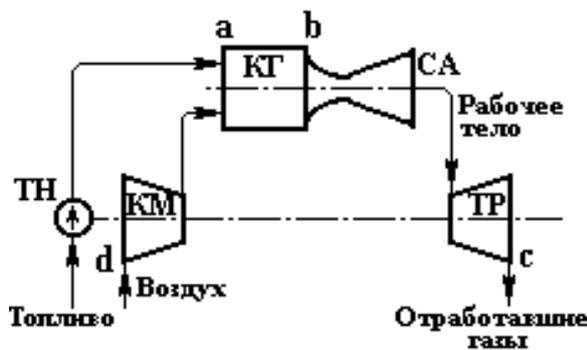


Рис. 4.8

На практике чаще встречаются ГТУ с подводом теплоты по изобаре.

На рис.4.8. изображена схема ГТУ, а на рис.4.9 - рабочая диаграмма цикла такой ГТУ.

Цикл осуществляется следующим образом. Процесс сжатия воздуха  $d-a$  происходит в компрессоре (КМ); сжатый воздух подается в камеру горения (КГ), туда же через форсунку с помощью топливного насоса ТН подается жидкое топливо; процесс сгорания  $a-b$  протекает в камере горения (КГ); процесс расширения рабочего тела  $b-c$  протекает в сопловом аппарате (СА) и частично на лопатках турбины (ТР), отработавшие газы выбрасываются в атмосферу  $c-d$ .

Выведем формулу для определения КПД

$$\eta_T = 1 - \frac{C_P(T_c - T_d)}{C_P(T_b - T_a)} = 1 - \frac{T_d(T_c/T_d - 1)}{T_a(T_b/T_a - 1)} \quad (4.9)$$

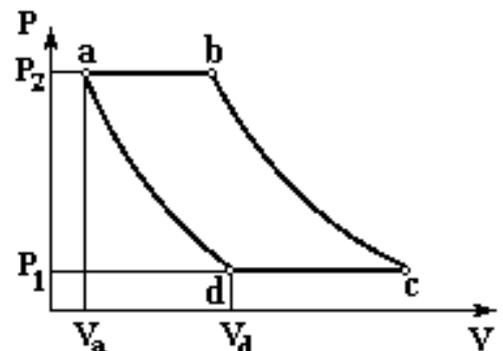


Рис.4.9

Отношение  $\frac{P_2}{P_1} = \beta$  называют *степенью повышения давления в компрессоре*. В

случае адиабатического сжатия  $\beta$  связана со степенью сжатия  $\varepsilon$ :  $\beta = \left(\frac{V_d}{V_a}\right)^\gamma = \varepsilon^\gamma$ .

Для адиабаты  $d-a$ :

$$\frac{T_a}{T_d} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{1-1/\gamma} = \beta^{1-1/\gamma} = \left(\frac{V_d}{V_a}\right)^{\gamma-1} \quad (4.10)$$

Для адиабаты  $b-c$ :

$$\frac{T_b}{T_c} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{1-1/\gamma} = \beta^{1-1/\gamma} = \left(\frac{V_c}{V_b}\right)^{\gamma-1} \quad (4.11)$$

Из уравнений (4.10), (4.11) следует:

$$\frac{T_a}{T_d} = \frac{T_b}{T_c} \quad \text{и} \quad \frac{V_d}{V_a} = \frac{V_c}{V_b} = \varepsilon \quad (4.12)$$

Подставляя пропорции для температур (4.12) в (4.9), получим:

$$\eta_T = 1 - \beta^{1/\gamma-1} = 1 - \varepsilon^{1-\gamma} \quad (4.13)$$

Анализируя полученные результаты, можно сделать следующие выводы:

- 1) Термический КПД цикла зависит лишь от степени повышения давления  $\beta$ ;
- 2) При одинаковых степенях сжатия  $\varepsilon$  КПД ГТУ равен КПД двигателя Отто, но при существенно меньшем максимальном давлении цикла;
- 3) КПД цикла ГТУ больше КПД соответствующего цикла Дизеля.

### 4.3.2. Прямоточный воздушно-реактивный двигатель

Для предварительного сжатия воздуха в безкомпрессорном *прямоточном воздушно-реактивном двигателе* (ПВРД) используется скоростной напор, создаваемый движением летательного аппарата.

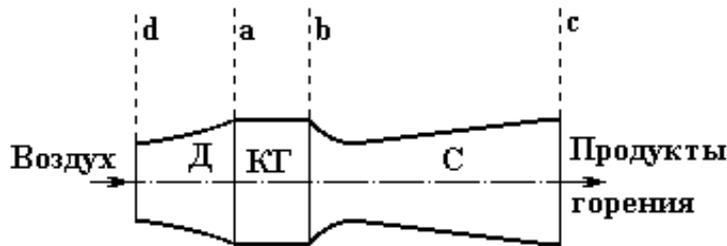


Рис.4.10

вуковая (устаревшие модели) и б) сверхзвуковая.

На рис.4.10 представлена схема ПВРД для дозвуковых скоростей полета. Работа двигателя происходит следующим образом: процесс сжатия  $d-a$  осуществляется в диффузоре (Д) в результате торможения встречного потока воздуха (использование скоростного напора); процесс подвода теплоты  $a-b$  осуществляется к камере горения (КГ) в результате сжигания топлива в кислороде воздуха; процесс расширения  $b-c$  продуктов горения происходит в сопле (С); возникает реактивная сила, которая совершает полезную работу; процесс  $c-d$  - охлаждение продуктов горения в атмосфере.

По сути, при работе ПВРД осуществляется тот же цикл, как и в ГТУ с подводом теплоты по изобаре (Рис.4.9). Поэтому для определения термического КПД цикла ПВРД можно использовать формулу (4.13). Степень сжатия  $\frac{V_d}{V_a} = \frac{V_c}{V_b} = \varepsilon$  в диффузоре (и, следовательно, степень повышения давления  $\beta$ ) определяются скоростью летательного аппарата. Как правило, величины  $\varepsilon$  и  $\beta$  малы, поэтому мал и КПД.

Сделаем оценку. Пусть скорость летательного аппарата равна  $u = 250$  м/с, показатель адиабаты воздуха  $\gamma = 1.4$ , скорость звука для атмосферы  $c_a = 300$  м/с. Будем считать, что в диффузоре происходит полное торможение потока. Тогда можно использовать формулу (5.35), из которой следует

$$\tilde{H}_d - \tilde{H}_a = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \left( \frac{P_d}{\rho_d} - \frac{P_a}{\rho_a} \right) = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \frac{P_a}{\rho_a} \left[ \left( \frac{P_d}{P_a} \right)^{1-1/\gamma} - 1 \right] = \frac{c_a^2}{\gamma - 1} [\beta^{1-1/\gamma} - 1] = \frac{u^2}{2} \quad (4.14)$$

Откуда  $\beta = \varepsilon^\gamma \approx \left( 1 + \frac{(\gamma - 1) u^2}{2 c_a^2} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}} \approx 1,6$ ,  $\varepsilon \approx 1,4$ . Действительно, величины  $\varepsilon$  (и  $\beta$ ) малы.

Для устаревших дозвуковых моделей у ПВРД на выходе нет конфузора (расширяющейся части сопла). Для сверхзвуковых моделей на входе перед диффузором стоит конфузор, чтобы сверхзвуковую скорость вначале уменьшить до

звуковой (критической скорости), а затем дальнейшее торможение перед попаданием в камеру сгорания.

### 4.3.3. Компрессорный турбореактивный двигатель

Для увеличения степени сжатия конструкцию ПВРД усложняют, например, путем установки компрессора (с приводом от газовой турбины) после диффузора. *Компрессорный турбореактивный двигатель* наиболее распространен в авиации.

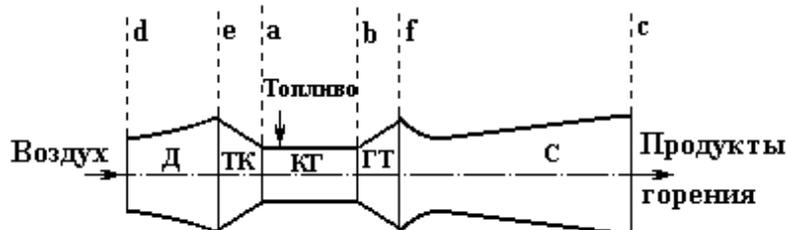


Рис.4.11

Работа двигателя, схема которого приведена на рис. 4.11, происходит следующим образом. Процесс сжатия  $d-a$  осуществляется в два этапа: вначале  $d-e$  в диффузоре (Д) и затем  $e-a$  в турбокомпрессоре (ТК), таким образом удается

увеличить степень сжатия, а следовательно, и КПД по сравнению с ПВРД.

Процесс подвода теплоты  $a-b$  осуществляется в камере сгорания (КГ). Процесс расширения продуктов горения  $b-c$  происходит вначале по  $b-f$  в газовой турбине (ГТ), а затем в сопле (С) по  $f-c$ . Процесс  $c-d$  - охлаждение продуктов горения в атмосфере.

Следовательно, подведенная теплота в двигателе расходуется на привод компрессора и на создание реактивной силы путем перевода теплоты в кинетическую энергию потока при расширении в сопле.

### 4.3.4. Жидкостный ракетный двигатель

В разреженной атмосфере кислорода для сжигания топлива не хватает, и для ракетных двигателей автономно используют специальные окислители

Ракетные двигатели в зависимости от вида топлива подразделяются на пороховые (твердотопливные) и жидкостные. Двигатели первого типа используют твердое топливо, имеющее в своем составе необходимый для горения кислород.

Топливом для *жидкостных ракетных двигателей* (ЖРД) служат: водород и соединения водорода с углеродом, твердые металлы с малой атомной массой (литий, бор) и их соединения с водородом. В качестве окислителей используются жидкий кислород, перекись водорода, азотная кислота.

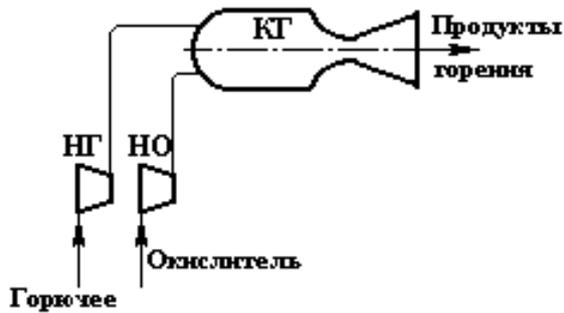


Рис.4.12

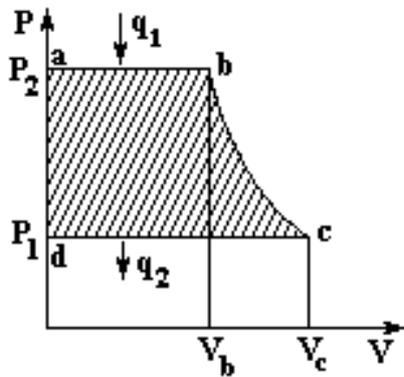


Рис.4.13

На рис. 4.12. представлена схема, а на рис. 4.13 цикл ЖРД.

Работа двигателя протекает следующим образом: процесс подвода теплоты  $a-b$  осуществляется в камере горения (КГ). В камеру при помощи насосов (НГ) и (НО) нагнетается соответственно жидкие горючее и окислитель. Удельный объем жидкости практически не изменяется, поэтому термодинамического процесса сжатия нет. На привод насосов расходуется очень малая доля работы ЖРД и поэтому при анализе цикла она не учитывается. Процесс  $b-c$  - расширение и течение продуктов горения в сопле; в результате возникает реактивная сила, под действием которой летательный аппарат перемещается в пространстве. Изобарический процесс  $c-d$ , условно замыкающий цикл, соответствует охлаждению газообразных продуктов сгорания, выброшенных из сопла в окружающую среду.

По определению, термический КПД цикла равен

$$\eta_T = \frac{W}{q_1} = 1 - \frac{q_2}{q_1} \quad (4.15)$$

«Располагаемая» кинетическая энергия (то есть, полезная внешняя работа) определяется из выражения  $W = \frac{u^2}{2} \approx \tilde{H}_b - \tilde{H}_c$ , а количество подведенной теплоты  $q_1 \approx \tilde{H}_b - \tilde{H}_a$ . Следовательно,

$$\eta_T \approx \frac{\tilde{H}_b - \tilde{H}_c}{\tilde{H}_b - \tilde{H}_a} \quad (4.16)$$

Достоинствами ЖРД являются: независимость его работы от состояния окружающей среды, возможность полетов в безвоздушном пространстве, полная независимость тяги от скорости полета и, следовательно, возрастание мощности с увеличением скорости полета, простота конструкции и малая удельная масса (масса на единицу силы тяги).

Недостатки: сравнительно низкий КПД, а также необходимость иметь на летательном объекте запасы, как горючего, так и окислителя.

## 5. ЦИКЛЫ ПАРОТУРБИННЫХ УСТАНОВОК И ХОЛОДИЛЬНЫХ МАШИН

### 5.1. Паротурбинных установки

Паротурбинные установки (ПТУ) широко применяются для привода электрогенераторов на тепловых электростанциях. По-видимому, в ближайшие десятилетия они будут оставаться основным видом тепловых двигателей для выработки электроэнергии.

В ПТУ в качестве рабочего тела, как правило, применяется водяной пар.

#### 5.1.1. Цикл Карно

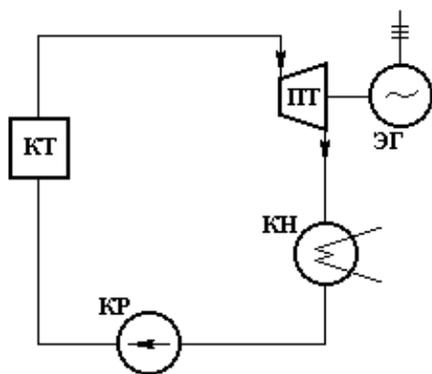


Рис.5.1

Цикл Карно (см. п. 1.3.2) состоит из двух изотерм и двух адиабат и имеет наибольший термодинамический КПД в заданном диапазоне изменения температур. Его можно осуществить и с влажным водяным паром.

На рис. 5.1 представлена схема ПТУ, а на рис. 5.2 - цикл Карно на влажном паре в координатах  $V, P$  (в турбину подается сухой пар при  $X \cong 1$ ). Цикл Карно для насыщенного пара осуществляется следующим образом. Пар готовится в котле КТ путем подвода теплоты топлива к жидкости в процессе 4-1 при постоянных давлении и температуре; пар расширяется в паровой турбине ПТ и совершает работу в адиабатном процессе 1-2, паровая турбина соединена с электрогенератором ЭГ; отработавший пар с состоянием в точке 2 ( $X_2 < 1$ ) поступает в конденсатор КН (теплообменник для отвода теплоты от пара к охлаждающей воде), где осуществляется процесс 2-3 при постоянных давлении и температуре; точка 3 выбирается так, чтобы путем адиабатного сжатия (процесс 3-4) в компрессоре КМ влажный пар ( $X_3 < 1$ ) перевести в кипящую жидкость ( $X_4 \approx 0$ ) и ввести ее в котел.

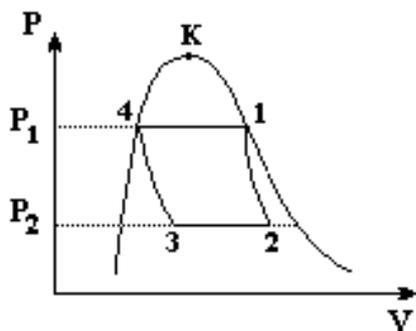


Рис.5.2

Термодинамический КПД цикла (см. п. 1.3.2) равен:

$$\eta_{Т,К} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (5.1)$$

Существуют практические трудности при реализации цикла Карно. Процесс конденсирования должен заканчиваться в точке 3, где величина объема  $V_3$  обуславливает чрезмерно большие размеры компрессора по сравнению с размерами турбин, а на его привод должна затрачиваться до 1/3 и более работы турбины. Поэтому общая эффективность установки невелика.

### 5.1.2. Цикл Ренкина



Рис. 5.3

Для ПТУ в качестве идеального принят цикл Ренкина. В этом цикле (рис. 5.3) устранен основной недостаток цикла Карно: процесс конденсирования 2-3 заканчивается переходом всего влажного пара в жидкость (в точке 3  $X = 0$ ), поэтому вместо компрессора используют водяной насос. В цикле Ренкина  $\frac{V_3}{V_2} \approx 10^{-3}$  против  $\frac{V_3}{V_2} \approx 0,5 \dots 0,6$  в цикле Карно; соответственно уменьшаются и размеры водяного насоса по сравнению с компрессором; затраты работы на привод насоса чуть больше 1% от работы парового двигателя против 30...40% в цикле Карно.

Принципиальное различие между работой циклов следующее (рис. 5.3): изобарический (и изотермический) процесс на участке 2-3, осуществляемый в конденсаторе, заканчивается полной конденсацией ( $X_3 \cong 0$ ), жидкость насосом подается в котел, при этом ее давление повышается от  $P_2$  до  $P_1$  в процессе 3-5, где осуществляется процесс 2-3 при постоянных давлении и температуре; точка 3 выбирается так, чтобы путем адиабатного сжатия (процесс 3-4) в компрессоре КМ влажный пар ( $X_3 < 1$ ) перевести в кипящую жидкость ( $X_4 \approx 0$ ) и ввести ее в котел.

Хотя  (термодинамический КПД цикла Ренкина меньше, чем цикла Карно), общая эффективность установки с циклом Ренкина.

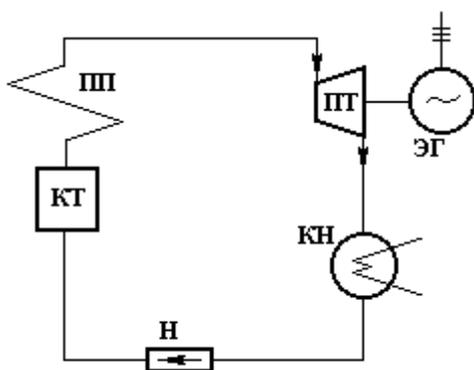


Рис. 5.4

КПД цикла Ренкина, а следовательно, и общую эффективность можно повысить путем перехода на рабочее тело - перегретый пар вместо насыщенного. На рис. 5.4 изображена схема ПТУ, где в турбину подается перегретый пар, а на рис. 5.5 - соответствующий цикл Ренкина в координатах  $T, S$ .

ПТУ на перегретом паре работает следующим образом: насыщенный пар, приготовленный в котле КТ, - цикл 4-1 - поступает в пароперегреватель ПП, где к нему подво-

дится теплота при постоянном давлении  $P_1$  в процессе  $1' - 1$ . Перегретый пар (точка 1) имеет более высокую температуру  $T_1$ , чем насыщенный -  $T_H$  (точка  $1'$ ), при одинаковом давлении  $P_1$ ; разность температур  называют *степенью перегрева*. Перегретый пар подается в паровую турбину ПТ, которая соединена с электрогенератором ЭГ, там адиабатически расширяется (процесс 1-2), в конце расширения (точка 2) пар становится влажным; отработавший пар в конденсаторе КН переводится в жидкость (процесс 2-3), жидкость водяным насосом Н в процессе 3-5 подается в котел.

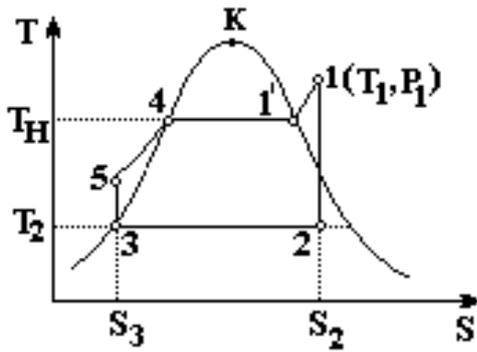


Рис. 5.5

Так как средняя температура подвода теплоты в цикле Ренкина для перегретого пара выше чем в цикле для насыщенного пара, то выше и соответствующий КПД. Кроме того лучше условия работы проточной части турбины, так как через нее движется пар с меньшим количеством капель воды.

Так как теплота в цикле подводится и отводится в изобарных процессах, то его КПД можно рассчитать по формуле:

$$\eta_{T,P} = \frac{Q_H - Q_X}{Q_H} \approx \frac{(\tilde{H}_1 - \tilde{H}_5) - (\tilde{H}_2 - \tilde{H}_3)}{\tilde{H}_1 - \tilde{H}_5} \approx \frac{\tilde{H}_1 - \tilde{H}_2}{\tilde{H}_1 - \tilde{H}_3} \quad (5.2)$$

Формула (5.2) не учитывает затрату небольшой работы на привод насоса и изменение при этом энтальпии воды при повышении давления в процессе 3-5 ( $\tilde{H}_3 \approx \tilde{H}_5$ ).

## 5.2. Холодильные циклы

*Холодильной установкой* называют систему, в которой путем затраты работы можно передать теплоту от тел, менее нагретых, к телам, более нагретым. В холодильных установках осуществляется *обратный цикл* (цикл тепловых двигателей называют *прямым*).

Если в прямых циклах получаем положительную полезную работу, то в обратном цикле работу необходимо затратить. Как следствие 1-го начала термодинамики имеем связь между работой, отведенной от рабочего тела при высокой температуре в «нагревателе» теплотой  $Q_H$  и подведенной теплотой при низкой температуре в «холодильнике»  $Q_X$ :

$$W = Q_H - Q_X \quad (5.3)$$

Рабочие тела в холодильных установках называют *хладоагентами*. Машины, применяемые в установках для охлаждения хладоагента в процессе его расширения с совершением работы, называют *детандерами*.

Естественно эффективность холодильного цикла определить как отношение теплоты, отведенной от охлаждаемых тел  $Q_X$  к работе  $W$ , затрачиваемой в цикле:

$$\varepsilon = \frac{Q_X}{W} \quad (5.4)$$

Величина  $\varepsilon$  (5.4) называется *холодильным коэффициентом*. В отличие от термического КПД прямого цикла, который всегда меньше единицы, холодильный коэффициент обратного цикла может быть больше единицы. Холодильный коэффициент выражается через КПД прямого цикла  $\eta_T = \frac{Q_H - Q_X}{Q_H}$ :

$$\varepsilon = \frac{Q_{\delta}}{Q_I - Q_{\delta}} = \frac{1}{\eta_T} - 1 \quad (5.5)$$

Как было показано в п. 1.3.2., цикл Карно в заданном диапазоне температур нагревателя и холодильника имеет самый высокий КПД по сравнению с другими циклами. Цикл Карно принят за эталонный. Это утверждение справедливо и для холодильных циклов. Самому эффективному холодильному циклу, работающему в заданном диапазоне температур нагревателя и холодильника соответствует *прямой цикл Карно*.

Одной из основных характеристик тепловых машин является мощность. Холодильные установки характеризуются *хладопроизводительностью* - количеством тепла, отбираемого от охлаждаемого объекта в единицу времени.

Холодильные установки по виду хладоагента делятся на две основные группы.

1) Газовые (в частности, воздушные) холодильные установки. В последних воздух находится в состоянии, далеком от линии насыщения.

2) Паровые холодильные установки, в которых в качестве хладоагентов используются пары различных веществ. Подразделяются на парокompрессионные, парожеткорные и абсорбционные.

3) В *абсорбционных холодильных установках* (АБХМ) осуществляется не механическое сжатие, а термохимическая компрессия. Для этого требуется затрата теплоты при температуре более высокой, чем температура окружающей среды (см. ниже п. 5.2.4). Рабочее вещество в АБХМ служит раствор двух веществ с резко различными температурами кипения. Легкокипящее вещество – хладоагент, другое – абсорбент.

Отдельную группу составляют термоэлектрические холодильные установки (работающие на эффектах Пельтье или Эттингсхаузена), в которых хладагент отсутствует.

### 5.2.1. Воздушная холодильная установка

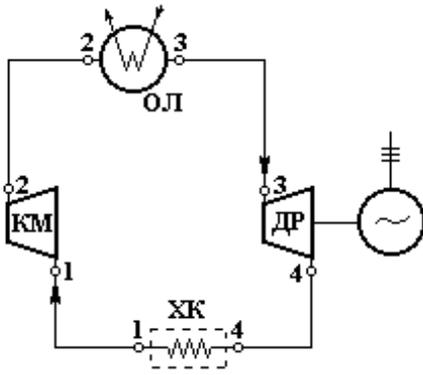


Рис. 5.6

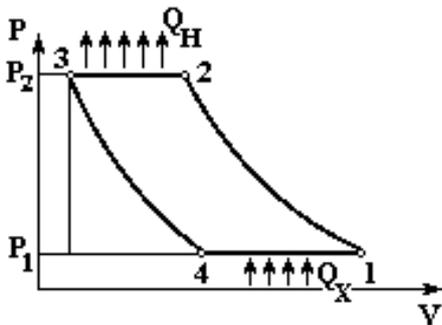


Рис. 5.7

На рис. 5.6 показана схема *воздушной холодильной установки* (ВХУ). Если хладагент (воздух) считать идеальным газом, то соответствующий цикл в координатах  $P, V$  представится фигурой 1-2-3-4 (рис. 5.7).

Установка работает следующим образом: воздух из холодильной камеры ХК с параметрами, соответствующими точке 1, поступает в компрессор КМ (поршневой или турбинный). Здесь он сжимается до давления  $P_2$ ; теоретически сжатие происходит по адиабате 1-2. После компрессора в охладителе ОЛ воздух охлаждается, теоретически при  $P = const$ , до температуры точки 3, которая соответствует температуре охлаждающего воздуха тела (вода, воздух). С параметрами точки 3 хладагент поступает в расширительную машину или детандер ДР (поршневой или турбинный), где расширяется по адиабате 3-4. В результате расширения воздух снижает свою температуру до температуры точки 4 и поступает в холодильную камеру ХК, где, нагреваясь по изобаре 4-1, отбирает теплоту от охлаждаемых тел. Затем цикл повторяется в том же порядке.

Для определения холодильного коэффициента  $\varepsilon$  получим вначале КПД прямого цикла  $\eta_T$ , а затем воспользуемся формулой (5.5)  $\varepsilon = \eta_T^{-1} - 1$ . Формально прямой цикл ВХУ совпадает с циклом ГТУ (см. п. 4.3.1). Поэтому

$$\eta_T = 1 - \frac{C_P(T_1 - T_4)}{C_P(T_2 - T_3)} = 1 - \frac{T_1(1 - T_4/T_1)}{T_2(1 - T_3/T_2)} \quad (5.6)$$

На адиабате 1-2 выполняется соотношение

$$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{1-1/\gamma}, \quad (5.7)$$

а на адиабате 3-4:

$$\frac{T_3}{T_4} = \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{1-1/\gamma} \quad (5.8)$$

Из уравнений (5.7), (5.8) следует:

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{T_3}{T_4} \quad \text{и} \quad \frac{T_4}{T_1} = \frac{T_3}{T_2} \quad (5.9)$$

Подставляя пропорции для температур (5.9) в (5.6), получим КПД прямого цикла

$$\eta_T = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad (5.10)$$

и холодильный коэффициент

$$\varepsilon = \eta_T^{-1} - 1 = \frac{T_1}{T_2 - T_1} = \frac{T_4}{T_3 - T_4} \quad (5.11)$$

Цикл ВХУ с точки зрения термодинамики (его прямой цикл далек от цикла Карно). Воздух, имея малую теплоемкость, обеспечивает небольшую удельную холодильную мощность (хладопроизводительность), поэтому для нормальной работы установки через ее замкнутый контур требуется пропускать в единицу времени большие массы воздуха.

В настоящее время ВХУ применяют только для получения глубокого холода, то есть, для сжижения воздуха или его очистки.

### 5.2.2. Паровая компрессорная холодильная установка

В цикле Карно подвод и отвод тепла осуществляется по изотермам. Это удается осуществить в холодильной установке, если в качестве хладагента использовать пар легкокипящей жидкости, температура кипения которой при атмосферном давлении низка.

Такие установки называют *паровыми компрессорными холодильными установками* или *парокомпрессионными холодильными установками* (ПХУ). Их используют, как правило, для получения умеренного холода.

Основное достоинство цикла ПХУ состоит в следующем. Теплообмен между теплоотдатчиком и теплоприемником (хладоагентом) при осуществлении цикла будет происходить с хладагентом, находящимся в двухфазном со-

стоянии, поэтому изобарное протекание этих процессов совпадает с изотермическим. Холодильный цикл будет в большей степени приближен к обратному циклу Карно.

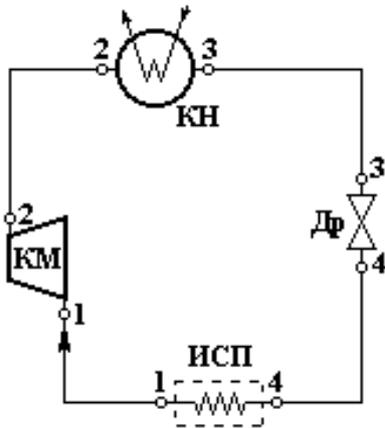


Рис. 5.8

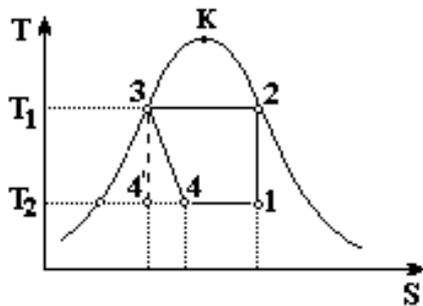


Рис. 5.9

На рис. 5.8 показана схема РХУ, а на рис. 5.9. - ее цикл в координатах  $T, S$ . Из испарителя хладагент в виде влажного пара (бывает сухого насыщенного или перегретого в различных режимах работы РХУ) поступает в компрессор **КМ**, где сжимается по адиабате 1-2 до состояния сухого насыщенного пара. В конденсаторе **КН** пар, отдавая свою теплоту охлаждающей воде (или воздуху), полностью сжижается. Процесс конденсации пара изобарный и изотермический. Для снижения температуры хладагента в ВХУ осуществлялось адиабатное расширение с производством работы (участок 3-4'). Для упрощения конструкции РХУ и обеспечения гибкой системы регулирования ее работы производят необратимое адиабатное дросселирование (см. п. 3.3); для этого пропускают хладагент через редукционный вентиль (дроссель) **Др**. В результате дросселирования 3-4 из-за неравновесности растет энтропия, энтальпия сохраняется ( $\tilde{H}_3 = \tilde{H}_4$ ), а температура падает, так как дросселирование влажного пара всегда происходит с понижением температуры. В процессе 4-1, который происходит в испарителе (**ИСП**), хладагент снова испаряется, охлаждая при этом циркулирующий по трубкам в результате работы специального насоса теплоноситель (например, рассол - раствор хлорида натрия  $NaCl$ ), не замерзающий при низких температурах. Далее цикл повторяется снова. Проходя по замкнутому контуру, теплоноситель охлаждает тела, находящиеся в холодильной камере.

Так же ранее для ВХУ определим холодильный коэффициент РХУ через КПД прямого цикла  $\eta_T$ , а затем воспользуемся формулой (5.5):  $\varepsilon = \eta_T^{-1} - 1$ .

КПД прямого цикла  $\eta_T = \frac{Q_H - Q_X}{Q_H}$ , где подведенная теплота  $Q_H = \tilde{H}_2 - \tilde{H}_3$ , а

отведенная -  $Q_X = \tilde{H}_1 - \tilde{H}_4$ . На изоэнтальпийном ( $\tilde{H}_3 = \tilde{H}_4$ ) участке дросселирования 3-4 хоть и вырабатывается энтропия, теплота не подводится. Откуда

$$\eta_T = 1 - \frac{\tilde{H}_1 - \tilde{H}_4}{\tilde{H}_2 - \tilde{H}_3} = \frac{\tilde{H}_2 - \tilde{H}_1}{\tilde{H}_2 - \tilde{H}_3}, \quad (5.12)$$

$$\varepsilon = \eta_T^{-1} - 1 = \frac{\tilde{H}_2 - \tilde{H}_3}{\tilde{H}_2 - \tilde{H}_1} - 1 = \frac{\tilde{H}_1 - \tilde{H}_3}{\tilde{H}_2 - \tilde{H}_1} = \frac{\tilde{H}_1 - \tilde{H}_4}{\tilde{H}_2 - \tilde{H}_1} \quad (5.13)$$

Сравнивая цикл идеальной ПХУ 1-2-3-4-1 (рис. 5.9) и обратный цикл Карно 1-2-3-4'-1, можно установить, что в одинаковом диапазоне изменения температур холодильные коэффициенты циклов близки. Следовательно, ПХУ термодинамически весьма совершенна, так как ее единственный «недостаток» - необратимость процесса дросселирования.

Мы рассмотрели схему ПХУ, для которой адиабата 1-2 соответствует переходу влажного пара в сухой насыщенный. В разных режимах работы установки возможны случаи, когда состояние пара, выходящего из компрессора может оказаться как в области насыщения (влажный пар), так и в области перегрева. В тех случаях точка 2 на  $(T,S)$  - диаграмме (рис. 5.9) смещается вниз влево или вверх вправо соответственно. На практике чаще осуществляются режимы работы соответствующие перегретому пару.

### 5.2.3. Тепловой насос

Результатом осуществления любого холодильного цикла является не только охлаждение «теплоотдатчика», но и нагрев «теплоприемника». Это позволило Кельвину в 1852 г. выдвинуть предположение об использовании холодильного цикла для отопления помещений, то есть, о создании так называемого *теплового насоса*.

*Тепловым насосом* (ТН) называется машина, в которой осуществляется обратный цикл и которая поглощает теплоту из окружающей среды для того, чтобы передать ее телу с более высокой температурой. По сути, ТН - холодильная установка, используемая для подвода тепла к нагреваемому объекту, то есть, «перекачивающая» тепло от холодного источника в горячий. По существу тепловым насосом является всякая холодильная установка, однако этот термин применяется для обозначения установок, главной задачей которых является нагрев теплоприемника.

Эффективность ТН оценивается величиной *отопительного коэффициента* (или *коэффициентом преобразования* ТН), представляющего собой отношение количества тепла  $Q_H$ , сообщенного нагреваемому телу, к величине работы  $W$ , затрачиваемой в цикле:

$$\varepsilon_{OT} = \frac{Q_H}{W} \quad (5.14)$$

Так из 1-го начала термодинамики  $Q_X = Q_H - W$ , то отопительный коэффициент  $\varepsilon_{OT}$  связан холодильным коэффициентом  $\varepsilon$  той же установки (5.4):

$$\varepsilon_{OT} = \varepsilon + 1 = \eta_T^{-1} \quad (5.15)$$

Чем выше  $\varepsilon$ , тем выше и  $\varepsilon_{OT}$ .

Работа  $W$  затрачивается в цикле на привод компрессора или другого аппарата, осуществляет сжатие хладагента (в циклах парожеткторной и абсорбционной установок подводится не работа, а теплота). Преимущество теплового насоса перед другими отопительными устройствами состоит в том, что при затрате одного же количества энергии ( $W$ ) с помощью теплового насоса к нагреваемому объекту подводится всегда большее количество теплоты  $Q_H = W + Q_X$ . Если электронагреватель, например, лишь превращает работу в тепло, то тепловой насос с помощью того же количества работы превращает тепло низкого температурного потенциала в тепло более высокого потенциала («перекачивает» тепло). Всегда  $\varepsilon_{OT} > 1$ .

Для оценки эффективности цикла теплового насоса можно сформулировать утверждение, справедливость которого ранее отмечалась применительно к холодильным циклам: *самому эффективному циклу теплового насоса, работающему в заданном диапазоне температур нагревателя и холодильника соответствует прямой цикл Карно.*

**Пример:** Пусть температура окружающей охлаждаемой среды равна  $t_X = -25^\circ \text{C}$ ,  $T_X = 248\text{K}$ , а температура нагреваемого помещения  $t_X = 25^\circ \text{C}$ ,  $T_X = 298\text{K}$ . Для соответствующего прямого цикла Карно  $\eta_{T,K} = \frac{T_H - T_X}{T_H}$ . Следовательно,  $\varepsilon_{OT} = \frac{T_H}{T_H - T_X} = \frac{298}{50} \approx 6$ . Если температура окружающей среды падает, то, естественно, уменьшается величина отопительного коэффициента.

Отопительные коэффициенты ТН, циклы которых менее совершенны, чем цикл Карно, имеют меньшую величину. Уменьшение  $\varepsilon_{OT}$  в реальных установках вызывается также неизбежными потерями вследствие необратимости процессов в различных элементах установки. Отопительный коэффициент реальных ТН обычно не превышает 4.

В целях экономии энергоресурсов, развития малой энергетики, в последнее время производство ТН во всем мире резко возросло.

## 5.2.4 Термотрансформаторы

Следует заметить, что холодильные установки могут быть использованы для совместного получения тепла и холода. Например, используются аммиачные холодильные установки, предназначенные для катка с искусственным льдом. При этом вода, охлаждавшая конденсатор этой установки за счет этого заметно нагреваясь, поступает в сеть городского теплоснабжения. «Комбинированные» тепловые машины используют на морских судах. Окружающая вода является одновременно холодильником для тепловой машины (двигателя) и на-

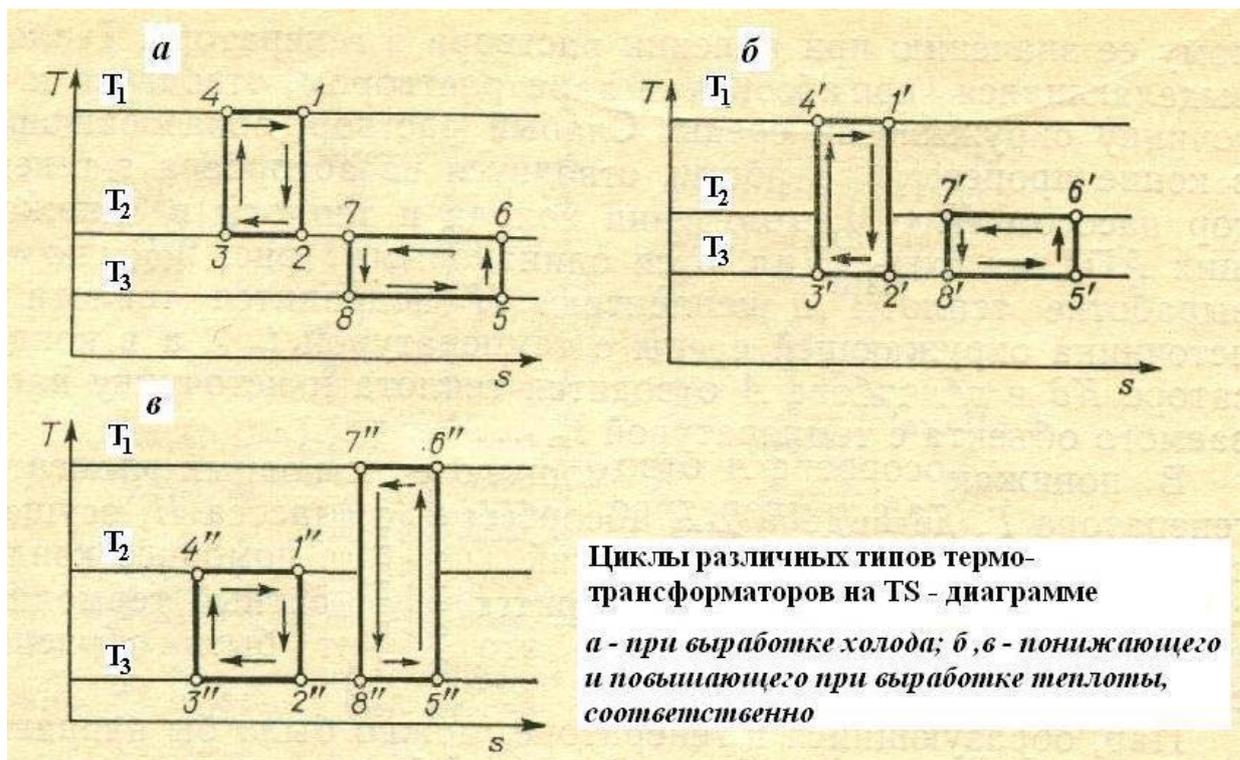


Рис. 5.10

гревателем для холодильной установки.

Устройство, позволяющее осуществить прямой и обратный циклы передачи теплоты от источника с одной температурой к источнику с другой температурой называется *термотрансформатором*. Это - комбинация теплового двигателя и теплового насоса (или холодильной установки). То есть, цикл всякого термотрансформатора представляет собой, в общем случае, сочетание *прямого* и *обратного* циклов. Наибольшая величина коэффициента преобразования теплоты будет достигаться в том случае, когда прямой и обратный циклы максимально приближены к циклам Карно.

Если термотрансформатор предназначен для получения теплоты при *более высокой* температуре, чем исходная, его называют *повышающим* термотрансформатором.

В обратном случае (получение низкотемпературной теплоты) - термотрансформатор *понижающий*.

Особо можно выделить термотрансформатор для получения холода - комбинация теплового двигателя и холодильного устройства.

На рис. 5.10 приведены идеализированные  $(T,S)$  – диаграммы циклов этих трех типов термотрансформаторов.

Для работы термотрансформатора необходимо иметь три различных уровня температуры  $T_1 > T_2 > T_3$  (см. рис. 5.10). Температуры  $T_2$  или  $T_3$ , в зависимости от устройства, соответствуют температуре термостата (окружающей среды).

### ***Понижающий термотрансформатор***

Понижающий термотрансформатор (рис. 5.10б) используется в случаях, когда необходимо получить большое количества низкотемпературного тепла, например, для отопления помещений.

Рассмотрим, как отмечалось выше, идеализированные циклы Карно, считая, что вся механическая работа  $W$  из прямого цикла передается обратному без потерь.

Для прямого цикла Карно (п. 1.3.2) выразим подведенную в прямом цикле теплоту через КПД

$$Q_1 = \frac{W}{\eta_1}, \quad \eta_1 = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (5.16)$$

КПД соответствующего цикла Карно для обратного цикла равен

$$\eta_2 = \frac{W}{Q_2} = \frac{T_2 - T_3}{T_3} \quad (5.17)$$

Из (5.16) и (5.17) получаем «полезную» отводимую в обратном цикле теплоту  $Q_2$

$$Q_2 = Q_1 \frac{\eta_1}{\eta_2} = Q_1 \frac{T_2}{T_1} \frac{(T_1 - T_3)}{(T_2 - T_3)} = Q_1 \frac{(T_1 T_2 - T_3 T_2)}{(T_1 T_2 - T_3 T_1)} > Q_1 \quad (5.18)$$

$Q_2 > Q_1$  вследствие справедливости неравенств  $T_1 > T_2 > T_3$ . Мы получили больше низкотемпературной теплоты.

### ***Повышающий термотрансформатор***

Повышающий термотрансформатор получается из понижающего простым обращением циклов (рис. 5.10в). Из обратимости циклов связь между  $Q_2$  и  $Q_1$  (5.18) остается такой же:

$$Q_2 = Q_1 \frac{(T_1 T_2 - T_3 T_2)}{(T_1 T_2 - T_3 T_1)} > Q_1 \quad (5.19)$$

Если в понижающем трансформаторе получаем *больше* «низкотемпературной» теплоты, то в повышающем – *меньше* «высокотемпературной» теплоты. Прямой аналогии с электротрансформатором, поэтому, нет.

### Термотрансформатор для выработки холода

Работу такого вида термотрансформатора лучше рассмотреть на конкретном примере.

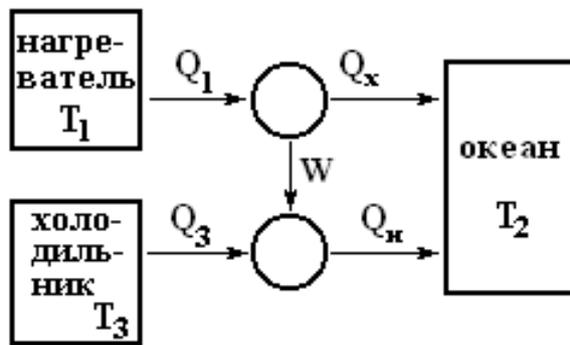


Рис. 5.11

**Пример:** Для поддержания температуры  $T_3$  в камере холодильника необходимо отводить в ед. времени  $Q_3$  тепла. Сколько тепла в ед. времени  $Q_1$  должен выделять нагреватель (с температурой  $T_1$ ) теплового двигателя, который приводит в действие холодильник (см. рис. 5.11)? Двигатель и холодильник сбрасывают тепло в воду океана с температурой  $T_2$  ( $T_1 > T_2 > T_3$ ).

Рассматриваем идеализированные циклы с передачей механической работы без потерь.

Для прямого цикла двигателя подведенная теплота равна

$$Q_1 = \frac{W}{\eta_1} \quad (5.20)$$

Из выражения для КПД холодильного цикла  $\eta_2 = \frac{Q_H - Q_3}{Q_H} = \frac{W}{W + Q_3}$  следует

$$W = Q_3 \frac{\eta_2}{1 - \eta_2} \quad (5.21)$$

Сравнивая (5.20) и (5.21), получим

$$Q_1 = Q_3 \frac{\eta_2}{\eta_1} \frac{1}{1 - \eta_2} \quad (5.22)$$

Подставляя в (5.22) выражения для КПД циклов Карно  $\eta_1 = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$ ,

$\eta_2 = \frac{T_2 - T_3}{T_2}$ , получим

$$Q_1 = Q_3 \frac{T_2 (T_2 - T_3)}{T_3 T_2} \frac{T_1}{(T_1 - T_2)} = Q_3 \frac{T_1 (T_2 - T_3)}{T_3 (T_1 - T_2)} \quad (5.23)$$

В зависимости от значений температур  $T_1 > T_2 > T_3$ , соотношение величин  $Q_1$  и  $Q_3$  может быть различным.  $Q_1$  падает с ростом  $T_1$  при фиксированном  $Q_3$ . То есть, повышая температуру нагревателя двигателя, мы уменьшаем необходимое количество подводимой к нему теплоты.

## 6. СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеенко С.В., Лежнин С.И. Теория процессов переноса в сплошных средах: Учебное пособие. - Новосибирск: Изд-во Института теплофизики СО РАН, 2006. - 124 с.
2. Ансельм А.И. Основы статистической физики и термодинамики. - М.: Наука, Глав. редакция физ.-мат. лит-ры, 1973. - 424 с.
3. Вукалович М.П., Новиков И.И. Термодинамика. - М.: Машиностроение, 1972. - 670 с.
4. Каплун А.Б., Мешалкин А.Б. О термодинамическом обосновании формы единого уравнения состояния жидкости и газа // Теплофизика высоких температур, Т. 41, №3, 2002, С. 373-380.
5. Кириллин В.А., Сычев В.В., Шейндлин А.Е. Техническая термодинамика. - М.: Наука, 1979. - 512 с.
6. Ландау Л.Д., Лифшиц Е. М. Гидродинамика (Теоретическая физика, Т. 6). - М.: Наука, Глав. редакция физ.-мат. лит-ры, 1986. - 736 с.
7. Леонтович М.А. Введение в термодинамику. - М.: Гостехиздат, 1950. - 280 с.
8. Румер Ю.Б., Рывкин М.Ш. Термодинамика, статистическая физика и кинетика. - М.: Наука, Глав. редакция физ.-мат. лит-ры, 1977. - 552 с.
9. Филатова Е.С., Филиппова Л.Г. Сборник задач с решениями по термодинамике и статистической: Учебное пособие. - Новосибирск: Изд-во НГУ, 1981. - 88 с.
10. Харитонов В.Г. Учебное пособие по физике, Часть 5. - Новосибирск: Издательство НГУ, 1979. - 88. с.
11. Юдаев Б.Н. Техническая термодинамика. Теплопередача. - М.: Высшая школа, 1988. - 320 с.