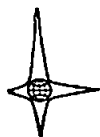


Г. Д. БЭР | **ТЕХНИЧЕСКАЯ
ТЕРМОДИНАМИКА**



ИЗДАТЕЛЬСТВО

«МИР»

Hans Dieter Baehr

TERMODYNAMIK

Eine Einführung in die Grundlagen
und ihre technischen Anwendungen

3. neubearbeitete Auflage

Г. Д. Бэр

ТЕХНИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
И ТЕХНИЧЕСКИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

Перевод с немецкого

д-ра техн. наук Э. А. АШРАТОВА и
канд. техн. наук О. А. КАРДАСЕВИЧА

Под редакцией

проф. В. М. БРОДЯНСКОГО и
проф. Г. Н. КОСТЕНКО

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР» МОСКВА 1977

Оригинальный, написанный на современном уровне курс технической термодинамики для вузов, охватывающий как ее основы и аппарат, так и инженерные приложения. В основу изложения рассматриваемых вопросов положен эксергетический метод и его применение в разнообразных технических приложениях.

Книга предназначена для инженеров, научных работников и студентов вузов теплотехнических и энергомашиностроительных специальностей.

Редакция литературы по новой технике

© by Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg 1962, 1966 and 1973.
All Rights Reserved. Authorized translation from German language edition published by Springer-Verlag Berlin—Heidelberg—New York.

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРОВ РУССКОГО ИЗДАНИЯ

За последнее время как в нашей стране, так и за рубежом выпущено большое количество учебников по термодинамике; многие из них написаны на весьма высоком научном и методическом уровне. Естественно, что при появлении каждого нового издания в этой области вновь возникает вопрос, который задавал еще Б. Ф. Додж в предисловии к своему известному курсу: «А нужна ли еще одна книга по термодинамике?»

Применительно к учебнику Г. Д. Бэра, предлагаемому вниманию читателей, на этот вопрос, несомненно, следует ответить положительно.

Учебник Бэра по термодинамике вышел первым изданием в ФРГ в 1962 г. После этого за короткий срок книга еще дважды переиздавалась. Настоящий перевод сделан с третьего, последнего издания.

Такая популярность учебника Г. Д. Бэра объясняется тремя главными особенностями книги.

Первая из них — это высокий методический уровень изложения материала как в общей части (основные понятия, свойства рабочих тел), так и в прикладной (стационарные поточные процессы, горение топлива, теплосиловые, холодильные и криогенные установки).

Автор выбрал весьма удачную последовательность изложения материала, в некоторых аспектах отличающуюся от традиционной. Например, идеальные газы рассматриваются после реальных как предельный частный случай; дифференциальные уравнения термодинамики не выделены в особый раздел, как обычно, а вводятся по мере необходимости. Некоторые узловые вопросы разбираются в книге более подробно, чем это обычно делается. Большое внимание уделяется одному из основополагающих понятий термодинамики — понятию работы. Работа рассматривается обобщенно в связи с механикой и электротехникой. Такой подход дидактически оправдан; автор даже несколько перегружает изложение обилием примеров работы различного вида.

Вводится, подробно анализируется и достаточно свободно используется понятие производства энтропии в системе, что поз-

воляет более четко и с единых методических позиций рассматривать различные необратимые процессы, в частности теплообмен.

Очень тщательно и детально рассмотрены стационарные поточные процессы; изложение ведется в широком обобщенном плане с включением смещения потоков, сжатия и расширения. Такой подход, при котором основное внимание уделяется не процессам в объеме, а процессам в потоке (и соответственно чаще используется не внутренняя энергия, а энтальпия), вполне оправдан и отвечает соотношению, существующему между ними при современном уровне техники.

Наконец, нужно отметить, что автор широко использует наглядные графические методы (схемы, диаграммы и графики).

Вторая особенность книги Г. Д. Бэра — систематическое использование эксергетического метода анализа процессов и установок, подробно разработанного в последние годы и получившего широкое признание; этому методу посвящено большое количество статей и несколько книг. Однако в учебниках термодинамики эксергетический метод еще не нашел достаточного применения. Авторы учебников термодинамики, как правило, либо ограничиваются одним или несколькими примерами эксергетического анализа, либо дают изложение эксергетического метода в качестве некоторого дополнения, выделяемого в отдельную главу или раздел. В книге Г. Д. Бэра впервые эксергетический метод постоянно «работает» на протяжении как теоретической, так и прикладной ее части. Правда, автор использует не все возможности современного эксергетического метода (в частности, при анализе дросселирования, процессов в эжекторах, теплообмена и др.), ограничиваясь элементарными эксергетическими балансами. Не рассмотрены и эксергетические диаграммы, использование которых могло бы сделать анализ ряда процессов более удобным и кратким, что в большей степени соответствует направленности книги. Однако и в таком виде научные и методические преимущества эксергетического подхода выступают достаточно явно. Это прежде всего сказалось в трактовке фундаментальных положений термодинамики, связанных со взаимными превращениями тепла и работы как в обратимых, так и в необратимых процессах. Кроме того, использование эксергетического метода позволило наиболее простым путем количественно оценивать эффективность отдельных реальных процессов (и рассматриваемой системы в целом) посредством эксергетического к.п.д., а также анализировать факторы, влияющие на его величину.

Третья особенность книги состоит в ее четкой инженерной направленности. На всем протяжении книги автор рассматривает каждый раздел термодинамики прежде всего с инженерных позиций, придает всем положениям теории форму, наиболее удобную, в конечном счете, для решения практических задач. Этот

подход единственно правилен для технической термодинамики. Вместе с тем он таит опасность некоторого «заземления», снижения общетеоретического уровня, что для такой основополагающей науки, как термодинамика, недопустимо. Автору книги удалось избежать этой опасности и весьма удачно сочетать достаточно высокий теоретический уровень с требованиями, определяемыми многочисленными практическими приложениями.

Большое количество тщательно подобранных примеров и задач с решениями, несомненно, поможет усвоению курса и закреплению его теоретических положений.

Ряд термодинамических работ, не упомянутых автором, но связанных с материалом книги, указан в сносках; в конце книги добавлена краткая библиография.

При переводе некоторые буквенные обозначения и индексы были изменены на принятые в отечественной термодинамической литературе; такая же работа была проведена в отношении терминологии, а по тексту даны соответствующие примечания.

Редакторы надеются, что книга Г. Д. Бэра будет полезным учебным пособием по курсу термодинамики для студентов и аспирантов всех теплотехнических, а также холодильной и криогенной специальностей. Она может быть использована научными сотрудниками и инженерами, работающими в области энергетики, энергомашиностроения и других многочисленных отраслях техники, связанных с термодинамикой.

В. М. Бродянский, Г. Н. Костенко

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящее, третье издание этого учебника отличается от предшествовавших основательной переработкой всех его разделов. Несмотря на многие существенные изменения, сохранена оправдавшая себя компоновка книги. Осталась также прежней ее цель: изложить основные положения классической термодинамики и дать ее технические приложения. Книга написана на основе лекционного курса автора и задумана прежде всего как учебник для студентов высших технических учебных заведений. Она может быть также полезна и для инженеров, желающих углубить понимание основ термодинамики.

Как известно, термодинамика — в силу своеобразия своей методики и особенностей формирования понятий — относится к числу сложных разделов научных основ инженерных знаний и осваивается, особенно начинающими, не без труда. Возникающие при этом затруднения часто пытаются обойти, тесно связывая изложение общих основ с их техническими приложениями. Студенты при этом, хотя и приобретают определенные навыки обращения с формулами для решения конкретных технических задач, часто затрудняются в понимании логических взаимосвязей, не отличая фундаментальное и общее от частных, справедливых лишь при определенных условиях и в отдельных случаях. Поэтому автор старался изложить основы термодинамики по возможности обстоятельно, строго логически и обобщенно. На более ясное представление основных закономерностей направлены и все внесенные изменения и добавления в тексте книги. Вместе с тем при переработке текста удалось провести и некоторые сокращения, так что в целом по сравнению со вторым изданием объем книги несколько уменьшился.

Из многих изменений текста книги следует отметить следующие. В гл. 2 приведено уточненное и более обоснованное определение понятия *работы*, и в частности рассмотрена работа элемента движущейся жидкости, для которого приведена особая форма Первого закона термодинамики. Развитое в предыдущих изданиях обоснование понятия *энтропии* (гл. 3) обобщено и дополнено более детальными доказательствами с учетом результатов новых иссле-

дований, относящихся к использованию принципа адиабатной недостижимости по Каратеодори. Понятия *потока энтропии* и *производства энтропии*, ранее лишь кратко упоминавшиеся, изложены подробно и с приложениями к техническим задачам, причем введено непосредственно связанное с производством энтропии понятие *энергии диссипации*. Гл. 4 о термодинамических свойствах чистых веществ содержит новые разделы о *вычислении из энтропной разности энтальпий* и о *свойствах твердых тел*. Основательно переработана особенно важная для технических приложений гл. 6 о *стационарных процессах* течения (поточных процессах). Здесь строже и подробнее, чем ранее, изложены общие соотношения между технической работой, энергией диссипации и изменением параметров состояния движущейся среды. Энергетика *процесса горения* в гл. 8 описана заново; эта глава, кроме того, дополнена краткими сведениями о *топливных элементах*.

За время, прошедшее после выхода первого издания этой книги, значительно возросла обеспеченность инженеров литературой по единицам измерения и уравнениям связей между ними. Поэтому теперь опущено расширенное рассмотрение этого вопроса (гл. 10) и приведены лишь единицы измерения количества вещества, а также обзор единиц СИ и коэффициентов пересчета между «старыми» и «новыми» единицами измерения. Таблицы свойств веществ полностью обновлены и соответствуют современному состоянию знаний в этой области.

Возможность нового издания книги использована также для некоторых формальных изменений. С целью приведения в соответствие обозначений в формулах новым международным рекомендациям и стандартам ФРГ приняты следующие символы: H вместо I — для энтальпии, P вместо N — для мощности и A вместо F — для площади. Учтены решения Тринадцатой генеральной конференции по мерам и весам (1967 г.) о единице термодинамической температуры — кельвин и ее сокращенном обозначении. Представилось рациональным ввести *единообразие* в балансовых уравнениях для потоков энергии, проходящих через границы системы: все подводимые потоки считаются положительными, а все отводимые — отрицательными. Это означает по сравнению с прежним изменение знака для работы, что, впрочем, становится общепринятым.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

- A — площадь;
 a — скорость звука;
 B_Q — анергия тепла;
 b — удельная анергия энтальпии¹⁾;
 b_q — удельная анергия тепла;
 C — емкость электрического конденсатора;
 c — скорость, а также удельная теплоемкость;
 c_p, c_v — удельные теплоемкости при постоянных давлении и объеме соответственно;
 c_p^0, c_v^0 — удельные теплоемкости идеального газа;
 \dot{D}_e — поток потерь эксергии, а также потери мощности;
 d_e — удельные потери эксергии;
 E — запас энергии;
 E_Q — эксергия тепла;
 \dot{E} — поток эксергии;
 e — удельная эксергия энтальпии¹⁾
 e_q — удельная эксергия тепла
 F — свободная энергия;
 f — удельная свободная энергия;
 G — свободная энтальпия, а также сила тяжести;
 g — удельная свободная энтальпия, а также ускорение свободного падения;
 H — энтальпия;
 H_M — мольная энтальпия;
 h — удельная энтальпия;
 h^+ — удельная энтальпия торможения;
 h_{1+x} — удельная энтальпия влажного воздуха;
 Δh_o — высшая теплота сгорания;
 Δh_u — низшая теплота сгорания;

¹⁾ В отечественной литературе в соответствующих терминах вместо слова «энтальпия» используется термин «поток вещества». — *Прим. ред.*

- $I_{эл}$ — сила электрического тока;
 K — сила;
 k — показатель изэнтропы;
 k — постоянная Больцмана;
 l — удельный расход воздуха;
 l_M — мольный расход воздуха;
 M — мольная масса (масса одного моля);
 m — масса;
 \dot{m} — массовый расход;
 N — число частиц;
 N_A — число Авогадро;
 n — количество вещества, а также показатель политропы;
 n_M — мольное отношение;
 $o_{мин}$ — удельный расход кислорода для сгорания;
 $o_{M_{мин}}$ — мольный расход кислорода для горения;
 P — мощность;
 p — давление;
 Q — тепло;
 \dot{Q} — поток тепла;
 $Q_{эл}$ — электрический заряд (количество электричества);
 Q_M — тепло, отнесенное к количеству вещества (мольное тепло);
 q — тепло, отнесенное к массе (удельное тепло);
 R — удельная газовая постоянная;
 R_M — универсальная газовая постоянная;
 $R_{эл}$ — электрическое сопротивление;
 r — удельное тепло парообразования;
 $r_{пл}$ — удельная энтальпия плавления;
 $r_{субл}$ — удельная энтальпия сублимации;
 S — энтропия;
 S_q — энтропия, переносимая с потоком тепла;
 $S_{необр}$ — произведенная энтропия;
 s — поток энтропии;
 S_M — мольная энтропия;
 s — удельная энтропия;
 T — термодинамическая температура;
 t — температура по шкале Цельсия;

- U — внутренняя энергия;
 $U_{эл}$ — электрическое напряжение;
 u — удельная внутренняя энергия;
 V — объем;
 V_M — мольный объем;
 v — удельный объем;
 v_{1+x} — удельный объем влажного воздуха;
 W — работа;
 $W_{эл}$ — электрическая работа;
 W^n — полезная работа;
 W^V — работа изменения объема;
 W^W — работа вала;
 w — удельная работа;
 w^F — удельная работа силовых полей;
 w^G — удельная работа деформации;
 w^P — удельная работа результирующей сил давления;
 w^S — удельная работа смещения;
 w^v — удельная работа изменения объема;
 w_t — удельная техническая работа;
 w_v — потери удельной работы;
 X — координата работы (обобщенная координата);
 x — паросодержание, а также влагосодержание влажного воздуха;
 y — коэффициент работы (обобщенная сила);
 z — координата положения (уровня);
 ϵ — холодильный коэффициент;
 η_e — эксергетический к.п.д.;
 $\eta_{e, к}$ — эксергетический к.п.д. парогенератора (котла);
 $\eta_{e, ц}$ — эксергетический к.п.д. кругового (циклического) процесса;
 η_C — фактор Карно;
 η_{th} — термический к.п.д.;
 η_{sD} — изэнтропный к.п.д. диффузора;
 η_{sS} — изэнтропный к.п.д. потока;
 η_{sT} — изэнтропный к.п.д. турбины;
 η_{sV} — изэнтропный к.п.д. компрессора;
 Θ — температура Дебая;

- ϑ — температура;
 κ — показатель изэнтропы идеального газа;
 λ — избыток воздуха;
 μ — вязкость;
 ξ — массовая концентрация;
 τ — отношение давлений;
 π_s — изэнтропная температурная функция;
 ρ — плотность;
 σ — эмпирическая энтропия;
 τ — время;
 τ' — касательное напряжение;
 φ — относительная влажность;
 Ψ — энергия диссипации;
 ψ — мольная концентрация, а также удельная энергия диссипации.

Индексы

- 0 — базовое (начальное) состояние;
 1, 2, 3 — состояния 1, 2, 3, ... ;
 12 — характеристика процесса перехода из состояния 1 в состояние 2;
 A, B, C — вещества A, B, C, ... ;
 ад — адиабатный;
 B — топливо;
 D — пар;
 E — лед;
 G — газ;
 к — паровой котел (парогенератор);
 кр — критический;
 L — воздух;
 \bar{m} — среднее значение;
 необр — необратимый;
 макс — максимальный;
 мин — минимальный;
 n — нормальный;
 опт — оптимальный;
 обр — обратимый;
 о. с — окружающая среда;

- s — изэнтропный, а также насыщение;
- t — технический;
- tr — тройная точка;
- T — турбина;
- ν — потери;
- V — компрессор, а также продукты сгорания;
- W — вода;
- ' — линия кипения, а также реагенты;
- " — линия конденсации, а также продукты реакции;
- * — характерное состояние (обычно в критическом сечении сопла или диффузора).

1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

1.1. ТЕРМОДИНАМИКА

1.1.1. Из истории развития термодинамики¹⁾

Основой термодинамики как новой науки можно считать опубликованный в 1824 г. французским военным инженером Карно²⁾ его единственный, впоследствии широко известный трактат «Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу». Тепловыми явлениями занимались еще задолго



Рис. 1.1. С. Карно (в семнадцатилетнем возрасте).



Рис. 1.2. Ю. Р. Майер.

1) См. также Keenan J. H., Shapiro A. H., History and exposition of the laws of Thermodynamics, *Mech. Engineering*, 69, 915—921 (1947); Plank R., Geschichte der Kälteerzeugung und Kälteanwendung, Handb. d. Kältetechnik, Bd. 1, S. 5—42, Springer, Berlin—Göttingen — Heidelberg, 1954; Cardwell D. S. L., From Watt to Clausius, The Rise of Thermodynamics in the Early Industrial Age., Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1971. (История развития термодинамики подробно изложена в книге А. С. Ястржембского, «Термодинамика и история ее развития», изд-во «Энергия», М., 1966.— Прим. ред.)

2) Карно Николая Леонар Сади (1796—1832) окончил в 1813 г. Парижскую политехническую школу, затем служил несколько лет в качестве военного инженера, по вскоре ушел в отставку. После этого жил в Париже и посвятил себя науке. Умер 24 августа 1832 г. во время эпидемии холеры.

до этого, и был накоплен даже практический опыт создания тепловых двигателей, главным образом паровых машин. Однако Карно впервые изложил проблему превращения тепла в работу в общем виде. В качестве теоретических вспомогательных средств он ввел понятия «идеальная машина» и «обратимый круговой процесс». Его выводы, отвеченные от определенной конструкции машины и от конкретного рабочего тела, привели к открытию закономерности, которая теперь называется *Вторым законом термодинамики*.

В своей работе Карно использовал господствовавшую тогда теорию, по которой тепло представляет собой субстанцию (теплород), количественно неизменную во всех процессах. Но в записках Карно, опубликованных лишь спустя 40 лет после его преждевременной смерти, уже содержится первая формулировка принципа эквивалентности тепла и работы, в соответствии с которыми тепло и работа взаимопревращаемы. Этот принцип был высказан лишь в 1842 г. Майером¹⁾, а затем (в 1845 г.) сформулирован им как общий закон сохранения энергии. Таким образом, Майер открыл Первый закон термодинамики и закон сохранения энергии, признанный теперь в качестве важнейшего фундаментального физического закона, хотя вначале современники Майера не признали его справедливость.

Джоуль²⁾ в 1843—1848 гг. независимо от теоретических исследований Майера экспериментально подтвердил Первый закон термодинамики путем многочисленных умело проведенных опытов. Он определил так называемый *механический эквивалент тепла* — величину, потерявшую теперь свое значение, но в то время игравшую важную роль из-за отсутствия корректного определения понятия «тепло»³⁾. Эти эксперименты спустя более 60 лет составили основу для определения внутренней энергии как параметра состояния, характерного для Первого закона термодинамики.

В 1850 г. Клаузиусу⁴⁾ на основе идей Карно, Майера и Джо-

1) Майер Юлиус Роберт (1814—1878) был врачом в Гайльбронне (Германия) и в свободное время занимался научными проблемами. Его работы о законе сохранения энергии, опубликованные в 1842—1848 гг., длительное время не находили признания у физиков. Лишь позднее Майер при споре о приоритете с Джоулем получил полное признание. Умер в возрасте 63 лет в своем родном городе Гайльбронне.

2) Джоуль Джеймс Прескотт (1818—1889) занимался научными исследованиями в Манчестере (Англия). Кроме экспериментального определения «механического эквивалента тепла», следует упомянуть его опыты по тепловыделению электрического проводника, через который протекает ток (джоулево тепло), а также проведенные совместно с Томсоном опыты по дросселированию газов (эффект Джоуля—Томсона).

3) Baehr H. D., Der Begriff der Wärme im historischen Wandel und im axiomatischen Aufbau der Thermodynamik, *BWK*, 15, 1—7 (1963).

4) Клаузиус Рудольф Юлиус Эммануил (1822—1888) учился в Берлине. Во время учебы он работал, чтобы оплачивать образование своей младшей

уля удалось четко сформулировать оба основных закона термодинамики. Он впервые дал количественную формулировку Первого закона термодинамики в виде уравнения, связывающего величины тепла и работы с внутренней энергией. При формулировке Второго закона термодинамики он ввел новую величину, которую вначале назвал «эквивалентом превращения», а затем (1865 г.)



Рис. 1.3. Р. Клаузиус.



Рис. 1.4. В. Томсон (1846 г.).

энтропией. Введенное Клаузиусом понятие энтропии занимает ключевое место в построении термодинамики. Утверждение Второго закона термодинамики о направлении всех естественных процессов нашло выразительное проявление в принципе возрастания энтропии. В настоящее время понятие энтропии нашло применение и в других науках, например в теории информации.

Независимо от Клаузиуса почти в то же время (1851 г.) Томсон¹⁾ (лорд Кельвин) дал другую формулировку Второго закона

сестры. В 1850 г. был приглашен в качестве приват-доцента, а с 1855 г. — профессора Высшей технической школы в Цюрихе. В 1867 г. переехал в Вюрцбург, а с 1869 г. и до конца своей жизни преподавал в Бонне. Клаузиус принадлежит к выдающимся физикам своего времени. Он был теоретиком и обладал выдающимися математическими способностями. Наряду с его известными термодинамическими исследованиями следует выделить работы, относящиеся к кинетической теории газов.

¹⁾ Томсон Вильям (1824—1907) (с 1892 г. лорд Кельвин) был профессором натурфилософии и теоретической физики в Университете г. Глазго (1846—1899 гг.). Занимался фундаментальными термодинамическими исследованиями и (с 1854 г.) электротехническими проблемами; сыграл решающую роль в разработке первого трансатлантического кабеля (1856—1865). Томсон скон-

термодинамики. Широко известно установленное им положение о рассеивании, или обесценивании, энергии (диссипации энергии), по которому во всех естественных процессах запас превращаемой (работоспособной) энергии снижается. Еще раньше (в 1848 г.) Томсон показал, что из выводов Карно и, значит, из Второго закона термодинамики следует существование универсальной температурной шкалы, которая не зависит от свойств термометрического вещества. При этом он обосновал термодинамические соотношения для реализации абсолютной температурной шкалы, названной в его честь шкалой Кельвина. Томсон применил термодинамику также к электрическим явлениям и создал в 1856 г. первую термоэлектрическую теорию.

Благодаря классическим работам Клаузиуса и Томсона к концу XIX в. термодинамика достигла в своем развитии определенной степени завершенности. В этом прогрессе важную роль сыграло тесное взаимодействие теоретических и прикладных исследований. Разработка технической проблемы преобразования тепла в работу в паровых машинах привела к возникновению новой области физики, в построение которой в равной мере внесли свой вклад инженеры, врачи и физики. Новые термодинамические знания, в свою очередь, использовались в технике.

Из инженеров, внесших существенный вклад в развитие термодинамики, следует выделить Ренкина¹⁾, современника Клаузиуса и Томсона. Как и они, Ренкин исследовал основы термодинамики, но его научные публикации находились (возможно, несправедливо) в тени обоих выдающихся современников²⁾.

Понятие энтропии, введенное Клаузиусом, способствовало формированию физических понятий, позволяющих вывести из основных законов термодинамики многочисленные новые закономер-

струировал много приборов для физических измерений и среди них зеркальный гальванометр и квадрантный электрометр. Он усовершенствовал судовой компас, методы измерения глубин и местонахождения на море, а также разработал устройство для предсказания приливов и отливов.

1) Ренкин Вильям Джон Макуорн (1820—1872) — шотландский инженер, занимался различными областями инженерной практики (строительством железных дорог, судов, паровых машин). С 1855 г. до конца своей жизни был профессором на техническом факультете Университета г. Глазго. Он написал много учебников, многократно переизданных. Ренкин сочинял также стихи, которые сам же перекладывал на музыку и исполнял своим друзьям, аккомпанируя на фортепиано.

2) Существенный инженерный вклад в развитие термодинамики внес шотландский пастор Роберт Стирлинг (1790—1878). Он впервые предложил и изготовил воздушный тепловой двигатель (в 1816 г., за 8 лет до опубликования работы Карно). Стирлинг ввел в теплотехнику принцип регенерации тепла; разработанный им цикл, названный впоследствии его именем — *цикл Стирлинга*, — широко применяется в двигателях и криогенных системах. (Литература о Стирлинге приведена в кн. «Двигатели Стирлинга», изд-во «Мир», М., 1975.— *Прим. ред.*)

ности для свойств веществ при различных агрегатных состояниях. Эти исследования, распространенные также на смеси, химические реакции и электрохимические процессы, привели к возникновению в конце XIX в. новой науки — *физической химии*. Ее становление связано прежде всего с Гиббсом¹⁾, который открыл правило фаз и создал учение о термодинамических потенциалах.

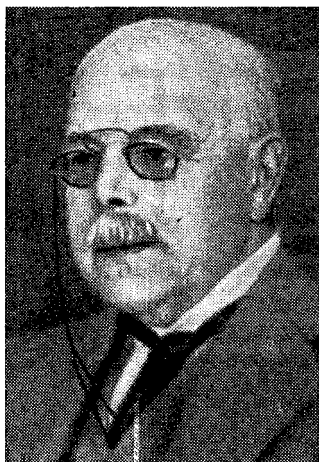


Рис. 1.5. В. Нернст.



Рис. 1.6. К. Каратеодори.

Если применить законы термодинамики к химическим реакциям, то можно определить устанавливающееся в конце реакции химическое равновесие между реагирующими веществами и продуктами реакции. Однако рассчитать химическое равновесие по термическим и калорическим данным тогда было невозможно, потому что необходимые для этого значения энтропии различных веществ включали произвольную постоянную.

Этот недостаток был устранен новой «тепловой теоремой», которую установил в 1906 г. Нернст²⁾. Тепловая теорема Нернста,

¹⁾ Гиббс Джозайя Виллард (1839—1903) провел всю свою жизнь, за исключением трех студенческих лет (Париж, Берлин и Гейдельберг), в Нью-Хейвене (шт. Коннектикут, США) в университете, где он учился и с 1871 г. был профессором математической физики. Он жил замкнуто в доме своей сестры и остался неженатым. Его основные термодинамические исследования изложены в работе «О равновесии гетерогенных веществ» (1876 г.), которая вначале оставалась незамеченной, так как была опубликована в малораспространенном журнале. Гиббс написал также значительный труд по статистической механике, который стал основополагающим для современной квантовой статистики.

²⁾ Нернст Вальтер Герман (1864-1941) был с 1891 по 1905 г. профессором в Геттингене и с 1906 по 1933 г. профессором в Берлине, за исключением нес-

развитая в 1911 г. Планком¹⁾, содержит утверждение о поведении энтропии вблизи абсолютного нуля температуры и позволяет определить произвольные константы энтропии. Эта теорема оказалась важной не только для оценки химического равновесия; она часто называется *Третьим законом термодинамики*.

В конце XIX в. различные исследователи занимались уточнением основных положений термодинамики. До этого времени особенно неясным оставалось понятие тепла, а вспомогательная гипотеза о молекулярном строении материи служила для объяснения тепловых проявлений в смысле «механической теории тепла». Новое обоснование термодинамики как учения о макроскопически измеримых свойствах физических систем на основе энергетического принципа и Второго закона термодинамики дали в 1888 г. Пуанкаре²⁾ и Планк; последний обобщил свои термодинамические исследования за 1879—1896 гг. в известном учебнике³⁾. Эти исследователи решительно отказываются от «механической теории тепла» и строят термодинамику на основе макроскопически измеряемых величин однозначно определенной системы.

В 1909 г. Каратеодори⁴⁾ изложил аксиоматическое обоснование

кольных лет, когда он возглавлял Физико-техпический институт. Нернст является одним из основателей физической химии. Его экспериментальные работы, проведенные с особым мастерством, охватывают прежде всего проблемы электро- и термохимии. За установление тепловой теоремы он был удостоен в 1920 г. Нобелевской премии по химии. Нернст занимался и промышленными исследованиями; ему принадлежит много изобретений. Он разработал также рояль с электрическим тонообразованием (рояль Нернста—Бехштейна), который можно рассматривать как предшественник «электронных» музыкальных инструментов.

1) Планк Макс (1858—1947) заинтересовался термодинамическими проблемами еще в период учебы благодаря работам Клаузиуса. Своей диссертацией (1879 г.) и конкурсной работой на замещение должности преподавателя в университете, а также последующими работами он внес ценный вклад в термодинамику. В 1885 г. он стал профессором в Киле. С 1889 по 1926 г. был профессором теоретической физики в Берлине. Свой известный закон излучения Планк вывел также из термодинамических рассуждений об энтропии излучения. При этом в 1900 г. он высказал гипотезу квантового изменения энергии, а затем обосновал квантовую теорию. За эти научные достижения в 1918 г. Планк был удостоен Нобелевской премии по физике.

2) Пуанкаре Жюль Анри (1854—1912) был после непродолжительной инженерной деятельности преподавателем в различных школах. С 1886 по 1912 г. он профессор в Сорбонне (Париж), а с 1904 по 1908 г.— преподаватель в Парижской Политехнической школе. В его работах исследовались вопросы математики и математической физики, а также философские проблемы естествознания.

3) Planck M., Vorlesungen über Thermodynamik, 1. Aufl., Leipzig, 1897; 11. Aufl., de Gruyter, Berlin, 1964.

4) Каратеодори Константин (1873—1950) родился в Берлине в греческой семье. После четырехлетнего обучения в Бельгийской военной школе (Брюссель) служил в качестве военного инженера в Египте. Вскоре оставил инженерную деятельность и в 1900 г. начал математическое обучение в Берлине и Геттингене. Работал профессором математики в высших технических шко-

термодинамики и показал, что «можно построить всю теорию без привлечения понятия тепла — физической величины, отличающейся от обычных механических величин»¹⁾. В качестве наглядного вспомогательного средства Каратеодори применил адиабатную оболочку как ограничение системы, широко используемое в современной термодинамике. Второй закон термодинамики он обосновал новым постулатом.

Однако в дальнейшем развитии «технической» термодинамики эти новые направления развития общей термодинамической теории, к сожалению, не нашли своевременного отражения²⁾. Лишь в 1941 г. Кинан³⁾ опубликовал логическое строгое изложение термодинамики на основе идей Пуанкаре и Гиббса. Этот труд⁴⁾ имел решающее влияние на построение технической термодинамики в странах английского языка. В настоящее время вновь появился интерес к уточнению логической структуры термодинамики, о чем свидетельствуют многие публикации⁵⁾.

1.1.2. Что такое термодинамика?

Очень непросто однозначно и исчерпывающе определить границы конкретной науки и строго выделить ее среди смежных наук. Это относится также и к термодинамике, которая, с одной стороны,

лах Ганновера и Бреслау, в университетах Геттингена, Берлина, Афин и Мюнхена. Его научные публикации относятся в основном к проблемам вариационного исчисления и теории функций.

1) Carathéodory C., Untersuchungen über die Grundlagen der Thermodynamik, *Math. Ann.*, 67, 355—386 (1909).

2) Здесь необходимо отметить, что идеи Каратеодори были развиты и уточнены в работах Афанасьевой-Эренфест Т. А. (см. «Журнал прикладной физики», т. 5, 1928). Следует также указать, что идеи, аналогичные разработанным Каратеодори, были еще ранее (в 1900 г.) выдвинуты профессором Киевского университета Шиллером Н. Н. (см. Отчет и протоколы Физико-математического общества Киевского университета за 1900 г., Киев, 1901). Подробно эти вопросы изложены в книге А. А. Гухмана «Об основаниях термодинамики», Алма-Ата, 1943.— *Прим. ред.*

3) Кинан Джозеф Г.— профессор Массачусетского технологического института в Кембридже (США).

4) Keenan J. H., *Thermodynamics* 1 Ed. J. Wiley and Sons, Inc., N. Y., 1941.

5) Среди них следует отметить: Landsberg P. T., *Thermodynamics*, Interscience Publ., New York—London, 1961; Falk G., Die Rolle der Axiomatik in der Physik, erläutert am Beispiel der Thermodynamik, *Naturwiss.*, 46, 481—487 (1959); Hatsopoulos G. N., Keenan J. H., *Principles of General Thermodynamics*, J. Wiley and Sons, Inc., New York—London—Sidney, 1965; Giles R., *Mathematical Foundations of Thermodynamics*, Pergamon Press, Oxford—London—New York—Paris, 1964; Tisza L., *Generalized Thermodynamics*, The MIT Press, Cambridge (Mass.), London, 1966; Stuart E. B., Gal-Or B., Brainard A. J., *A Critical Review of Thermodynamics*, Mono Book Corp., Baltimore, 1970; IUPAC, Proc. Intern. Conference on Thermodynamics held in Cardiff, 1970, Butterworths, London, 1970.

возникла и развивалась благодаря техническим нуждам, а с другой — основывается на фундаментальных и всеобщих физических законах.

Термодинамика возникла из исследований тепловых явлений, но в ходе своего развития уже давно вышла за пределы учения о тепле. Скорее всего термодинамику можно определить как *общее учение об энергии*. Термодинамика учит различать формы энергии, устанавливает взаимосвязи между ними по энергетическим балансам Первого закона и выясняет условия и границы взаимопреобразований различных форм энергии в естественных явлениях и технических процессах на основе Второго закона.

Термодинамика как общее учение об энергии является фундаментальной общинженерной наукой. Преобразования энергии составляют основную задачу обширной отрасли техники, называемой энергетикой, но процессы преобразования и передачи энергии весьма важны и в других областях техники.

Для физиков и химиков большое значение имеют общие положения термодинамики о свойствах веществ в их различных агрегатных состояниях и о превращениях веществ в химических процессах. Здесь термодинамика как основа физической химии устанавливает общие соотношения между макроскопическими свойствами (характеристиками или параметрами состояния) чистых веществ и смесей в их равновесных состояниях. Поэтому термодинамику можно определить и как общее учение о равновесных состояниях физических систем.

Характерным для обоих аспектов термодинамики — учений об энергии и о равновесии — является общность ее положений, не связанных с рассмотрением свойств конкретных систем или особенностей представления молекулярной либо атомистической структуры материи.

Эти достоинства обусловлены применением положений термодинамики лишь к равновесным состояниям и таким системам, которые велики по сравнению с размерами молекул и, следовательно, содержат очень много частиц, так что становится возможной феноменологически-макроскопическая теория.

Термодинамика устанавливает общие соотношения, справедливые для всех систем, однако использование их в конкретных случаях без дополнительной информации невозможно. Так, термодинамические соотношения позволяют получить новые данные на основе термического уравнения состояния, устанавливаемого в частных случаях путем измерений.

Все сказанное выше относится к термодинамике, оперирующей только макроскопическими величинами и обычно называемой *классической* или *феноменологической термодинамикой* в противовес *статистической термодинамике*, которая развилась в конце XIX столетия из кинетической теории газов, чему особенно спо-

собствовали труды Больцмана¹⁾ и Гиббса. Статистическая термодинамика исходит, в отличие от классической термодинамики, из атомистического строения вещества. Законы классической, или квантовой, механики здесь распространяются на частицы (атомы, молекулы), и путем статистических методов устанавливаются взаимосвязи между свойствами отдельных частиц и макрофизическими свойствами систем, состоящих из очень большого числа частиц. Статистическая термодинамика, как и классическая термодинамика, представляет собой общую, базовую теорию, и только при дополнительных сведениях об определенной модели атомистического или молекулярного строения конкретной системы она позволяет на основе общих уравнений получить данные для этой системы.

Последующее изложение ограничено классической термодинамикой, выступающей в качестве фундаментальной инженерной науки, центральным звеном которой служит понятие энергии. Поэтому в дальнейшем рассматриваются положения термодинамики, относящиеся к формам энергии и их преобразованиям в технических процессах. Общие соотношения классической термодинамики для макроскопических свойств веществ приводятся ниже по мере необходимости для обсуждения рассматриваемых энергетических преобразований.

1.2. СИСТЕМА И СОСТОЯНИЕ

1.2.1. Система и границы системы

Термодинамическое исследование начинается с выделения ограниченной области пространства, подлежащей рассмотрению. Содержимое этой области назовем термодинамической системой. Все, что находится вне системы, будем называть внешней средой. Часть внешней среды также может быть выделена как другая система.

Система отделяется от внешней среды материальной или воображаемой ограничивающей поверхностью — границей системы; граница выбирается таким образом, чтобы обеспечить четкое (однозначное) определение системы. Границам часто приписывают идеализированные свойства, особенно с точки зрения их проницаемости для вещества и энергии.

¹⁾ Больцман Людвиг (1844—1906) был профессором в Граце, Мюнхене, Вене, Лейпциге. Он теоретически обосновал, исходя их теории света Максвелла и положений термодинамики, закон излучения, полученный опытным путем Стефаном. Используя статистический метод, Больцман установил основополагающую связь между энтропией и «термодинамической вероятностью» состояния.

Границы *закрытой* системы непроницаемы для вещества. Поэтому закрытая система содержит одно и то же количество вещества, однако ее объем может меняться, если границы системы подвижны. Например, газ, содержащийся в цилиндре (рис. 1.7), образует закрытую систему. При перемещении поршня, плотно прилегающего к стенкам цилиндра, границы системы, а вместе с тем и объем газа можно изменять, однако количество газа остается постоянным.

Если границы системы проницаемы для вещества, то такая система называется *открытой*. Встречающиеся в технических

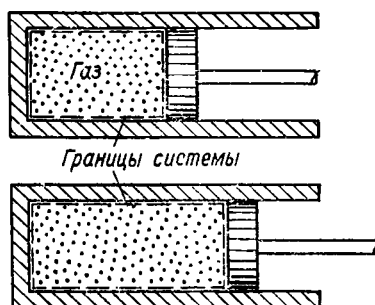


Рис. 1.7. Газ в цилиндре как пример закрытой системы. При изменении объема количество газа остается постоянным

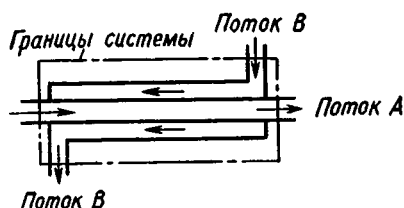


Рис. 1.8. Теплообменник с потоками веществ А и В как пример открытой системы (контрольного пространства).

приложениях термодинамики открытые системы имеют определенные пространственные границы, пронизываемые одним или несколькими потоками вещества. Такая открытая система называется по Прандтлю¹⁾ *контрольным пространством*. Примером открытой системы может служить теплообменник (рис. 1.8), окруженный четко определенной границей, или балансowym контуром.

Если границы системы не только непроницаемы для вещества, но и препятствуют другим взаимодействиям (например, энергообмену) между системой и ее внешней средой, то говорят о *изолированной системе*. Каждая изолированная система по необходимости является закрытой, тогда как обратное утверждение неверно.

Изолированной оказывается и система, взаимодействующая со своей внешней средой, если она вместе с этой средой включается

¹⁾ Прандтль Людвиг (1875 — 1953) был профессором Геттингенского университета и директором Института гидроаэродинамики. Благодаря его многогранным исследованиям он считается основателем современной аэрогидромеханики (теория пограничного слоя Прандтля).

в расширенную изолированную систему, границы которой не допускают сколь-либо заметных, поддающихся измерениям воздействий. Подобное объединение многих систем в одну изолированную систему является примером по существу произвольного (свободного) выбора границ системы. Две системы можно рассматривать как части общей системы или как отдельные системы. Часто бывает также целесообразно выделить в отдельную систему часть большой системы с тем, чтобы исследовать взаимодействие между этой меньшей системой и оставшейся частью большой системы.

1.2.2. Состояние и параметры состояния

Установление границ между системой и ее внешней средой является лишь необходимым элементом описания системы. Кроме того, система описывается рядом переменных, т. е. физических величин, характеризующих ее свойства. Поскольку в классической термодинамике ограничиваются лишь системами макроскопических размеров, то свойства системы определяются здесь малым числом переменных. Например, если системой является определенное количество газа, то для описания свойств этой системы задаются не координаты всех молекул газа и их скорости или импульсы, а несколько *макроскопических* переменных — объем V , давление p и масса m .

Если переменные принимают устойчивые значения, то говорят, что система находится в определенном *состоянии*. Таким образом, понятие «состояние» характеризуется с помощью переменных системы; они определяют состояние, принимая устойчивые значения. Поэтому переменные системы называются ее *параметрами состояния*.

Внешними параметрами состояния называются координаты в пространстве и скорость системы относительно наблюдателя, которые характеризуют «внешнее» (механическое) состояние системы. «Внутреннее» (термодинамическое) состояние описывается внутренними параметрами состояния, например давлением p и плотностью ρ (отношением массы m к объему V):

$$\rho = m/V.$$

Система находится в равновесном состоянии (*в термодинамическом равновесии*), если при изоляции ее от воздействий внешней среды параметры состояния системы не изменяются¹⁾. Применяя этот критерий, легко установить, например, что жидкость при турбулентном движении не находится в состоянии термодинамического равновесия. В этом случае при изоляции жидкости от внеш-

¹⁾ К такой изоляции не относятся, однако, стационарные внешние силовые поля, например поле сил тяжести (см. стр. 27).

ней среды движение прекратится и параметры состояния системы изменятся. Только для описания равновесных состояний достаточно нескольких параметров, характеризующих состояние системы. Поэтому в классической термодинамике ограничиваются описанием равновесных состояний и переходов системы из одного равновесного состояния в другое.

Система называется *гомогенной*, если ее химический состав и физические свойства в пределах границ системы всюду одинаковы. Однородность химического состава существует не только в случаях, когда система состоит из единственного чистого вещества. Этому требованию удовлетворяют также смеси различных веществ, если только состав смеси во всей системе одинаков. Каждая гомогенная область системы называется по Гиббсу *фазой*. Гомогенная система состоит, таким образом, из единственной фазы.

Система из двух или более фаз (гомогенных областей) называется *гетерогенной*. На границах фаз свойства системы изменяются скачкообразно. Например, сосуд, наполненный водой и водяным паром, является гетерогенной двухфазной системой. Хотя здесь химический состав во всей системе одинаков, плотность и другие физические свойства воды (жидкой фазы) существенно отличаются от свойств водяного пара.

В большинстве случаев система в термодинамическом равновесии должна быть также гомогенной. При различиях, например, давлений, температур или плотностей внутри системы изоляция ее от внешней среды вызвала бы выравнивание значений соответствующих параметров и, следовательно, наблюдалось бы изменение параметров состояния.

Гетерогенная система при определенных условиях также может находиться в состоянии равновесия. Например, для воды, водяного пара и льда — системы из трех фаз — имеется единственное равновесное состояние, называемое *тройной точкой воды*. В разд. 4.1.1 и 4.1.4 будут рассмотрены условия¹⁾, при которых две или несколько фаз образуют термодинамически равновесную систему.

При исследовании систем, находящихся под воздействием внешнего стационарного силового поля, возникают особые обстоятельства, которые необходимо учитывать. Важнейшим примером здесь может служить гравитационное поле.

¹⁾ Для термодинамического равновесия условие, что система гомогенна или состоит из нескольких гомогенных областей, недостаточно. Система железо — влажный воздух состоит из нескольких фаз, но не является равновесной, так как вследствие окисления железа (ржавления) состояние системы изменяется даже тогда, когда она полностью изолирована от внешней среды. Это — следствие отсутствия химического равновесия. При полном термодинамическом равновесии не должно быть изменений и химического состава.

Например, в вертикальной газовой или жидкостной колонне вследствие сил тяжести изменяются по высоте давление и другие зависящие от давления параметры состояния; условия термодинамического равновесия при этом сохраняются. Такая система называется системой с непрерывно изменяющимися параметрами состояния или, короче, *непрерывной системой*, которую можно рассматривать состоящей из бесконечного множества фаз.

Пример.1.1. Сосуд высотой $\Delta z_B = 6,5$ м содержит азот. Давление в верхней части сосуда измеряется с помощью U-образного манометра (рис. 1.9), заполненного водой. Высота столба воды Δz составляет 875 мм. Определить давление p азота в верхней части и давление $p + \Delta p$ у дна сосуда. Атмосферное давление $p_{0,c} = 1020$ мбар, а температура¹⁾ внешней среды 20°C .

Искомое давление определяется давлением атмосферы и давлением столба воды в манометре

$$p = p_{0,c} + g\rho\Delta z.$$

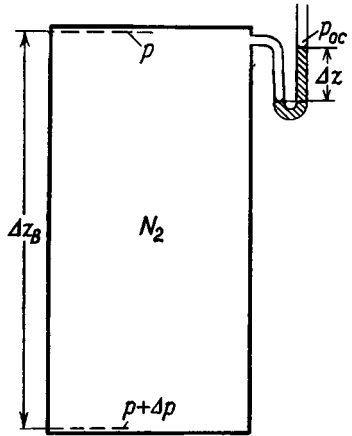


Рис. 1.9. Сосуд с азотом (к примеру 1.1).

В качестве величины ускорения силы тяжести примем $g = 9,81 \text{ м/с}^2$. Плотность воды при 20°C в соответствии с табл. 10.10 (стр. 509) составляет $\rho = 998,2 \text{ кг/м}^3$. Таким образом, получаем

$$p = 1020 + 9,81 \cdot 998,2 \cdot 0,875 \cdot 10^{-2} = 1106 \text{ мбар.}$$

Для определения изменения давления по высоте сосуда воспользуемся соотношением, связывающим изменение давления dp с изменением высоты dz :

$$dp = -g\rho dz.$$

При постоянной температуре и малых давлениях плотность азота пропорциональна давлению p

$$\rho = Cp.$$

Подставляя это выражение в приведенное выше соотношение, получим

$$\frac{dp}{p} = -gCdz.$$

После интегрирования имеем

$$\int_{p+\Delta p}^p \frac{dp}{p} = -gC\Delta z_B = \ln \frac{p}{p+\Delta p},$$

¹⁾ Понятие температуры подробно рассматривается далее в разд. 1.3.2; для данного примера достаточно обычного представления о температуре.

или

$$\frac{p + \Delta p}{p} = \exp(gC\Delta z_B).$$

При температуре 20°C для азота $C = 1,149 \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{бар}) = 1,149 \times 10^{-5} \text{ с}^2/\text{м}^2$. Тогда при $g = 9,81 \text{ м}/\text{с}^2$ и $\Delta z_B = 6,5 \text{ м}$ найдем

$$(p + \Delta p)/p = 1,00073.$$

Таким образом, различие давлений в рассматриваемом сосуде пренебрежимо мало даже при значительной высоте сосуда Δz_B . Поэтому для газов получаются практически достоверные результаты, если в расчетах принимается одинаковое давление p для всей системы. Лишь когда речь идет о различии высот в несколько километров (например, для земной атмосферы), изменение давления играет существенную роль.

1.2.3. Интенсивные, экстенсивные, удельные и мольные параметры состояния

Параметры состояния, значения которых определяются суммой параметров состояния составляющих частей условно разделенной системы, называются *экстенсивными параметрами состояния*. Общеизвестными примерами экстенсивных параметров состояния могут служить объем V , масса m и количество вещества n . Если рассматривается, в частности, однородная система, то при разделении ее на части объем делится пропорционально массе или количеству вещества, причем это справедливо не только для объема, но и для всех других экстенсивных величин. Следовательно, экстенсивные параметры состояния определяют также размер рассматриваемой системы; особенно удобна для этих целей масса вещества.

Параметры состояния, значения которых остаются одинаковыми во всех частях однородной системы, называются *интенсивными параметрами состояния*. Они не зависят от размеров системы. Интенсивными параметрами состояния являются, например, давление p и плотность ρ .

Системы с одинаковыми значениями интенсивных параметров имеют одинаково *интенсивное состояние*. Они отличаются при этом только своими размерами и, следовательно, содержанием вещества. Во многих термодинамических исследованиях количество вещества не имеет значения, а интерес представляет только интенсивное состояние. При этом вместо экстенсивных используют удельные параметры состояния. Так, удельный объем получается путем деления объема системы V на ее массу m

$$v \equiv \frac{V}{m}.$$

При разделении на части однородной системы удельный объем для частных систем одинаков и совпадает с удельным объемом об-

щей системы. Удельные величины ведут себя как интенсивные параметры: при разделении системы они остаются неизменными. Поэтому интенсивное состояние системы можно описывать также удельными параметрами состояния.

В общем случае любой экстенсивный параметр состояния E , деленный на массу m , становится соответствующим удельным параметром состояния

$$e \equiv \frac{E}{m}.$$

Все удельные величины обозначаются строчными буквами, тогда как для экстенсивных величин применяют прописные буквы¹⁾. В последующем тексте удельные величины не всегда будут оговариваться, если из соотношений или обозначений в формулах строчными буквами ясно, что речь идет об удельной величине²⁾.

В качестве базовой величины вместо массы можно также использовать количество вещества³⁾ n . Получаемые при этом параметры называются *мольными (молярными) параметрами состояния*. Так, для мольного объема имеем

$$V_M \equiv \frac{V}{n}.$$

Все мольные параметры состояния в дальнейшем обозначаются подстрочным индексом M . Эти величины используются далее главным образом при рассмотрении химических реакций (гл. 8). Масса m и количество вещества n связаны соотношением

$$m = Mn,$$

1) Исключение делается для массы, которая также является экстенсивной величиной. Для нее принято обозначение строчной буквой m . Это же относится и к количеству вещества n .

2) Часто для удельных величин встречаются следующие утверждения: удельный объем — это объем *единицы массы* (1 кг) или объем системы, отнесенный к *единице массы*. Оба эти утверждения неправильны. Удельный объем вовсе не объем, а величина другой природы с размерностью объема, деленного на массу. Удельный объем не является также объемом, деленным на единицу массы. Иначе он вел бы себя не как интенсивная величина. Например, удельный объем при $V = 3 \text{ м}^3$ и $m = 5 \text{ кг}$ был бы равен

$$v = \frac{3 \text{ м}^3}{1 \text{ кг}} = 3 \text{ м}^3/\text{кг} \text{ (ошибочно!)}$$

вместо правильного

$$v = \frac{3 \text{ м}^3}{5 \text{ кг}} = 0,6 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

3) Количество вещества n наряду с массой m характеризует размер системы как материального объекта. Это понятие подробнее рассматривается в разд. 10.1.2.

где M — мольная масса вещества (разд. 10.1.2). Поэтому между мольными и удельными величинами существуют соотношения

$$e \equiv \frac{E}{m} = \frac{E}{Mn} = \frac{E_M}{M},$$

и

$$E_M \equiv \frac{E}{n} = Me.$$

Пример 1.2. Известна плотность гелия $\rho = 0,875$ кг/м³. Определить соответствующий мольный объем гелия.

Для мольного объема при мольной массе M справедливо выражение

$$V_M = Mv = M/\rho.$$

По табл. 10.6 находим мольную массу гелия $M = 4,003$ кг/кмоль. В результате получаем

$$V_M = \frac{4,003}{0,875} = 4,575 \text{ м}^3/\text{кмоль}.$$

1.2.4. Простые системы

Число параметров состояния, необходимое для однозначного определения равновесного состояния системы, зависит от вида системы, причем оно тем больше, чем сложнее ее структура. В большинстве приложений термодинамики рассматриваются относительно простые системы — газы и жидкости, электрические и магнитные свойства которых можно не учитывать. Поверхностные эффекты (капиллярное действие) также имеют существенное значение лишь при рассмотрении в качестве термодинамической системы капель или пузырьков.

В дальнейшем изложении мы ограничимся, за редкими исключениями, *простыми системами*, в которых поверхностные явления, электрические и магнитные эффекты не проявляются. Кроме того, будем предполагать, что внешние силовые поля отсутствуют. Лишь в отдельных случаях будем учитывать поле сил тяжести.

Внутреннее состояние простой гомогенной системы однозначно определяется *двумя* независимыми интенсивными параметрами. Например, можно использовать давление p и удельный объем v (но не удельный объем и плотность ρ , потому что плотность непосредственно зависит от v , $\rho = 1/v$).

Если требуется также указать размер системы, то необходима еще одна экстенсивная величина — масса m или количество вещества n . При переменном химическом составе (в случае химических реакций) для определения системы необходимы дополнительные величины, характеризующие концентрацию каждого из хи-

мических компонентов смеси. Такие системы будут рассмотрены в гл. 8.

Пример 1.3. Два состояния чистого вещества характеризуются следующими данными: $p_1 = 1,50$ атм, $\rho_1 = 0,75$ кг/м³ и $p_2 = 1140$ мм рт. ст., $V_2 = 6,0$ м³, $m_2 = 4,5$ кг. Установить, одинаковы ли эти состояния вещества. Плотность вещества в состоянии 2 равна

$$\rho_2 = \frac{m_2}{V_2} = \frac{4,5}{6,0} = 0,75 \text{ кг/м}^3,$$

что совпадает с величиной ρ_1 , а давление p_2 составляет

$$p_2 = 1140 \cdot \frac{1}{760} = 1,50 \text{ атм},$$

что также совпадает с p_1 . Таким образом, оба интенсивных состояния 1 и 2 одинаковы. Для состояния 1 отсутствуют данные о количестве вещества, поэтому нельзя установить, одинаковы ли количества вещества и, следовательно, совпадают ли 1 и 2 как экстенсивные состояния.

1.3. ТЕМПЕРАТУРА

Качественные представления о термическом состоянии системы связаны с тепловыми ощущениями, выражаемыми понятиями «горячий» или «холодный». Таким же образом приближенно определяют «температуру» системы. Дальнейшее изложение имеет целью уточнить понятие температуры, определить температуру как параметр состояния и обсудить способы ее измерения.

1.3.1. Термическое равновесие

Рассмотрим две системы *A* и *B*, каждая из которых вначале находится в равновесном состоянии. Приведем затем обе системы в соприкосновение так, чтобы они могли взаимодействовать через разделяющую перегородку, но были полностью изолированы от внешней среды (рис. 1.10). Перегородку, разделяющую систе-

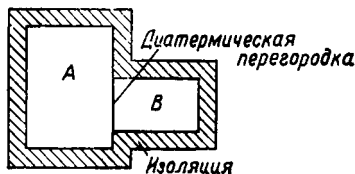


Рис. 1.10. Термическое равновесие между системами *A* и *B*.

мы *A* и *B*, называют *диатермической перегородкой*, если она препятствует массообмену, а также механическим, электрическим и магнитным взаимодействиям между обеими системами.

Хотя обе рассматриваемые системы разделены, будет происходить изменение их состояния как следствие взаимодействия между ними, так как в начальный момент совокупная система не находится в равновесном состоянии. Вследствие свойств диатермической стенки между системами A и B имеет место взаимодействие особого рода; оно не связано с массообменом или механическим воздействием. Назовем его термическим взаимодействием и покажем далее, что это особый вид энергообмена — теплообмен между системами A и B .

Устанавливающееся с течением времени равновесное состояние совокупной системы называют *термическим равновесием* между системами A и B . Как показывает опыт, параметры состояния обеих систем при их термическом равновесии становятся зависящими друг от друга, т. е. существует функциональная зависимость, которую для простой системы можно записать в форме

$$F_{AB}(p_A, v_A, p_B, v_B) = 0. \quad (1.1)$$

Здесь каждый из четырех параметров состояния является функцией трех остальных. Вид функции F_{AB} зависит только от характеристик систем A и B . Эту функцию можно определить опытным путем, наблюдая установление термического равновесия при различных начальных состояниях обеих систем.

1.3.2. Нулевой закон термодинамики и температура

Факт установления термического равновесия доказывает существование нового параметра состояния — температуры — и позволяет определить ее путем измерений. При этом используют так называемый *Нулевой закон термодинамики*, установленный путем экспериментального исследования термического равновесия. Содержание этого закона казалось долгое время самоочевидным, и он был сформулирован как фундаментальный опытный закон лишь после того, как название Первого закона уже было отдано другому утверждению.

Рассмотрим термическое равновесие между тремя системами A , B и C . Система A находится в термическом равновесии с системой C ; термическое равновесие существует также между системами B и C . Отделим системы A и B от системы C так, чтобы их состояние не изменилось, а затем приведем их в контакт между собой с помощью диатермической перегородки. Как показывает опыт, при этом между системами A и B термическое равновесие сохраняется. Это и составляет содержание Нулевого закона термодинамики, который формулируется следующим образом:

Две системы, находящиеся порознь в термическом равновесии с третьей системой, находятся также в термическом равновесии между собой.

Чтобы выявить смысл нового параметра состояния — температуры, рассмотрим термическое равновесие между системой A и системой B , параметры состояния (p_B и v_B) которой поддерживаются постоянными. Будем изменять давление p_A и удельный объем v_A так, чтобы системы A и B оставались в термическом равновесии. Но, согласно соотношению (1.1), произвольно можно изменять только p_A либо v_A . Следовательно, между p_A и v_A существует определенная зависимость, которая может быть представлена в виде кривой a (рис. 1.11). Кривая a называется *изотермой*; она представляет собой совокупность состояний системы A , при которых эта система находится в термическом равновесии с системой B в заданном ее состоянии.

Вид этой изотермы определяется свойствами системы A и не зависит от свойств системы B . Это следует из Нулевого закона термодинамики. Заменим систему B системой C , находящейся в термическом равновесии с B , и тогда в соответствии с Нулевым законом все состояния системы A на изотерме a также будут термически равновесны с новой системой C .

Следовательно, используя систему C , можно аналогично предыдущему получить ту же изотерму a . Таким образом, изотерма a не зависит от свойств системы B (или C), а определяется только свойствами системы A .

Повторяя эксперимент с другим состоянием системы B (p_B' , v_B'), получим для системы A изотерму a' , и, продолжая такие опыты, — семейство изотерм a' , a'' , ... (рис. 1.11). Каждую из изотерм можно охарактеризовать определенной величиной ϑ

$$\vartheta = f_A(p_A, v_A). \quad (1.2)$$

Величину ϑ называют *температурой* системы A . Она зависит только от свойств системы A и является *параметром состояния* этой системы. Температура относится к интенсивным свойствам, так как внутри гомогенной системы при термическом равновесии она имеет одно и то же значение независимо от размеров (количества вещества) системы.

Все состояния системы A на данной изотерме относятся к одной и той же температуре. Так как эти и только эти состояния соответствуют термическому равновесию с системой B определенного состояния, то в общем случае можно утверждать:

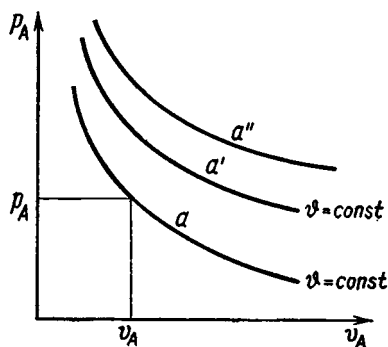


Рис. 1.11. Изотермы системы A .

Две системы, находящиеся в термическом равновесии, имеют одинаковую температуру. Системы, которые не находятся в термическом равновесии, имеют различные температуры.

Таким образом, если по выражению (1.2) установлена температурная функция ϑ для системы A , то для другой системы B уже нельзя температуру выбирать произвольно. При наличии термического равновесия между системами A и B значения температур для этих систем всегда должны совпадать.

Соображения, приведенные здесь для простых систем, можно без существенных изменений распространить на сложные системы, например на системы, для которых существенны электрические и магнитные параметры состояния. В этих случаях изотермы будут определяться соотношениями, в которые наряду с p и v входят и другие параметры состояния.

1.3.3. Термометр и эмпирическая температура

Типовая система, для которой по определенной закономерности устанавливается функция состояния ϑ , называется *термометром*. Так как выбор закономерности и типовой системы, вообще говоря, произволен, то ϑ называют *эмпирической температурой*.

Чтобы измерить по эмпирической шкале температуру какой-либо системы, устанавливают термическое равновесие между рассматриваемой системой и термометром. При этом считают, что изменяется только состояние термометра, а состояние системы, температура которой измеряется, остается неизменным в пределах точности измерений.

Термометр представляет собой систему, обладающую легко и точно измеряемыми свойствами, которые однозначно изменяются в зависимости от температуры. Кроме широко известных жидкостных термометров, где термометрической характеристикой служит высота l столба жидкости в капилляре, часто применяются также газовые термометры, термометры сопротивления и термопары. В газовом термометре в качестве термометрического свойства используется либо давление (если объем определенного количества газа неизменен), либо объем (если давление газа поддерживается постоянным). Измерение температуры термометром сопротивления основано на зависимости электрического сопротивления металлов от температуры. Термопара состоит из двух разнородных, спаянных на концах металлических проводов, образующих электрическую цепь. Если спаи находятся при различных температурах, то в цепи возникает термоэлектрическое напряжение, являющееся мерой разности температур между спаями термопары.

С помощью термометра можно установить эмпирическую температуру, придавая наблюдаемым величинам термометрического

свойства определенные числовые значения температуры. Например, для жидкостного термометра эмпирическую температуру можно определить из соотношения:

$$\vartheta = \vartheta_0 + \frac{\vartheta_1 - \vartheta_0}{l_1 - l_0} (l - l_0)$$

путем фиксации двух базовых (реперных) точек, для которых измеренным длинам l_0 и l_1 столба жидкости соответствуют температуры ϑ_0 и ϑ_1 . В принципе аналогично можно поступать и с другими термометрами. При этом получаются различные, произвольно определяемые температурные функции. Недостаток всех этих эмпирических температур состоит в том, что они не совпадают друг с другом даже при одинаковом выборе базовых точек. Как известно, жидкостные термометры, заполненные различными жидкостями, при совпадающих базовых точках показывают различные температуры при приведении их в термическое равновесие с одной и той же системой, имеющей температуру, отличающуюся от базовой точки. Поэтому следует либо выбрать в качестве эталона определенную эмпирическую температуру, либо изучить вопрос о существовании абсолютной (универсальной) температуры, позволяющей оценивать данное состояние всегда одним и тем же значением температуры независимо от того, каким термометром она измеряется. В определение такой абсолютной температуры не должны входить какие-либо частные свойства применяемого термометра. Как будет показано в разд. 3.1.3, такую температуру можно установить на основе Второго закона термодинамики. Это показал в 1848 г. Томсон (лорд Кельвин), и в его честь абсолютная температура названа *температурой Кельвина*. Она может быть воспроизведена с помощью идеального газового термометра, что также следует из Второго закона термодинамики. Поэтому рассмотрим подробнее температуру газового термометра сначала как условно выбранную величину, а затем установим ее универсальное значение.

1.3.4. Температура идеального газового термометра. Температура Цельсия

На рис. 1.12 схематически показан газовый термометр постоянного объема. Объем газа в баллоне B сохраняется постоянным при изменениях высоты ртутного столба Δz , т. е. давления газа p , которое уравнивается атмосферным давлением и давлением ртутного столба. Давление газа служит для измерения эмпирической температуры:

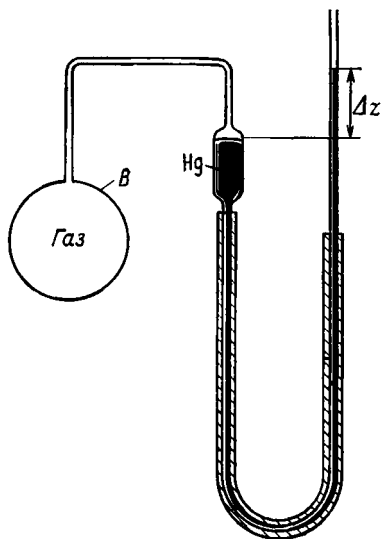
$$\vartheta = \vartheta_0 \frac{p}{p_0},$$

где p_0 — давление, показываемое газовым термометром в базовой точке с температурой ϑ_0 .

Прежде всего следует установить базовую точку ϑ_0 . С 1954 г. по международному соглашению такой точкой принята тройная точка воды. Это единственное состояние, в котором могут сосуществовать в равновесии три фазы — водяной пар, вода и лед (см. также разд. 4.1.2). До тех пор пока сосуществуют все три фазы, давление и температура этой системы остаются неизменными независимо от количества отдельных фаз. Для температуры тройной точки воды с учетом истории развития термометрии принято точное значение 273,16 К. Далее определяется давление p_0 по газовому термометру в состоянии термического равновесия газа с водой, находящейся в состоянии тройной точки. Другие температуры вычисляются затем по давлениям p , измеряемым газовым термометром, по уравнению

$$\vartheta = 273,16 \frac{p}{p_0} \text{ К.} \quad (1.3)$$

Рис. 1.12. Схема газового термометра. Объем газа в баллоне B сохраняется постоянным.



Пусть требуется измерить определенную температуру, например температуру воды, кипящей при давлении $p = 1$ атм (это состояние называют нормальной точкой кипения воды). Приведем газовый термометр в состояние термического равновесия с кипящей водой. Он покажет определенное давление p , по которому из уравнения (1.3) можно вычислить температуру ϑ . Повторим такой опыт с газовым термометром при меньшем количестве газа в баллоне B . При этом термометр покажет в тройной точке пониженное давление p_0 , а в термическом равновесии с кипящей водой — соответственно меньшее давление p , так что теперь по уравнению (1.3) получаются новые значения ϑ . Если построить график зависимости ϑ от p_0 , то получится линия, показанная на рис. 1.13. Для других газов, заполняющих термометр, аналогичным образом получаются иные линии, однако при продолжении этих линий до $p_0 = 0$ все они пересекутся на оси ординат в одной точке (рис. 1.14). Таким образом, несмотря на то что температуры, измеренные газовыми термометрами с различными рабочими телами, при конечных значениях дав-

ления p_0 зависят от рода газа, в пределе — при $p_0 = 0$ — эти различия исчезают.

Следовательно, температура не зависит от свойств газа как термометрического вещества, если ее определять по уравнению

$$T = 273,16 \lim_{p_0 \rightarrow 0} \left(\frac{p}{p_0} \right).$$

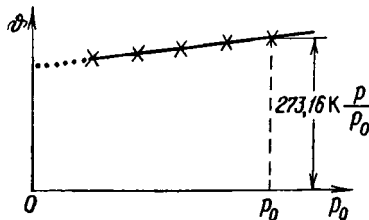


Рис. 1.13. Температура θ по газовому термометру при переменной массе заполняющего его газа в зависимости от давления, соответствующего тройной точке воды.

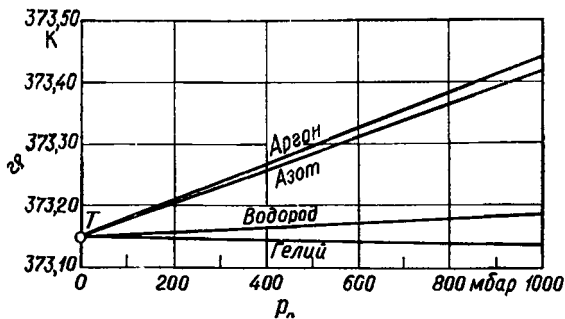


Рис. 1.14. Температура θ по газовому термометру при заполнении его различными газами.

Назовем эту величину *температурой идеального газового термометра*. Как показано в разд. 3.1.3, она идентична определяемой Вторым законом термодинамики абсолютной, или термодинамической, температуре. Термодинамическая температура T измеряется в кельвинах (К). Эта единица измерения определяется условием

$$1 \text{ К} = \frac{T_{\text{tr}}}{273,16},$$

где T_{tr} — термодинамическая температура тройной точки воды. Кельвин служит также единицей измерения разностей температур¹⁾

¹⁾ Единица измерения температуры «кельвин» с обозначением К принята как международная в 1967 г. на XIII Генеральной конференции по мерам и весам. До этого был принят градус Кельвина (сокращенно °К); для измерения разности температур ранее использовалась дополнительно особая единица — градус (град).

Наряду с термодинамической температурой, наличие нуля которой ($T = 0$) является прямым следствием Второго закона термодинамики (разд. 3.1.3), на практике используют температуру с условно выбранной нулевой точкой — (термодинамическую) температуру Цельсия, определяемую соотношением

$$t \equiv T - 273,16 \text{ К.} \quad (1.4)$$

Величина 273,16 точно установлена международным соглашением. Температуры Цельсия t , таким образом, представляют собой температурные разности относительно фиксированной температуры $T_0 = 273,16 \text{ К.}$ В соответствии с этим единицей измерения t также служит кельвин: $[t] = \text{К.}$ Однако для температуры Цельсия обычно применяют особое обозначение $^{\circ}\text{C}$ (градус Цельсия).

При этом

$$1^{\circ}\text{C} = 1 \text{ К,}$$

так как градус Цельсия является лишь особым названием для кельвина, когда значение температуры указывается по шкале Цельсия. Вместо «температура по Цельсию равна 20 К» обычно говорят «температура равна 20°C ».

До 1954 г. температура Цельсия определялась двумя постоянными точками: точкой плавления льда (0°C) и точкой кипения воды (100°C) при давлении 1 атм. От этого затем отказались в пользу более совершенного определения по формуле (1.4). Но и при новом определении в пределах точности измерений значения температур плавления льда и кипения воды остаются равными соответственно 0 и 100°C ¹⁾.

Точные изменения температуры газовым термометром сложны и трудоемки. Лишь немногие лаборатории оснащены необходимым для таких измерений оборудованием. В связи с этим установлена более простая в практическом использовании так называемая *Международная температурная шкала*. Она должна по возможности более точно воспроизводить термодинамическую температуру. С этой целью установлен ряд легко воспроизводимых постоянных точек и приняты методы измерения температур в интервалах между этими точками с помощью термометров сопротивления и термопар. В настоящее время Международная практическая температурная шкала 1968 г. (МПТШ-68) является наилучшим воспроизведением термодинамической температуры²⁾.

В англосаксонских странах применяют наряду с кельвином и другую единицу измерения температуры — ренкин (R), для которой принято $1\text{R} = = 5/9 \text{ К.}$

Кроме термодинамической температуры в этих странах также пользуются температурой со смещенной точкой отсчета — температурой Фаренгейта с единицей измерения градус Фаренгейта ($^{\circ}\text{F}$), которая определяется соотношением

¹⁾ В температурной шкале, введенной Цельсием в 1742 г., температура плавления льда была равна 100°C , а кипения воды 0°C . Современный вид шкалы Цельсия придал Штремер, который в 1750 г. поменял местами эти цифры и тем самым «перевернул» шкалу. — *Прим. ред.*

²⁾ См. также *Bekanntmachung über Temperaturskalen vom 1. Dezember 1970, PTB-Mitt.*, 81, 31—43 (1971).

$$1^{\circ}\text{F} = 1\text{R} = \frac{5}{9} \text{K}.$$

Нормальная точка плавления льда по шкале Фаренгейта равна (точно) 32°F . Обозначим температуру Фаренгейта символом t^{F} . Тогда при термодинамической температуре плавления льда T_0 справедливо выражение

$$t^{\text{F}} - 32^{\circ}\text{F} = T_{\text{R}} - T_{0, \text{R}},$$

а следовательно,

$$t^{\text{F}} = T_{\text{R}} - T_{0, \text{R}} + 32^{\circ}\text{F} = T_{\text{R}} - 273,16 \cdot \frac{9}{5} \text{R} + 32,00 \text{R},$$

или

$$t^{\text{F}} = T_{\text{R}} - 459,67 \text{R} = T_{\text{R}} - 459,67^{\circ}\text{F}.$$

Пример 1.4. Составить соотношение для пересчета температуры Фаренгейта t^{F} в температуру Цельсия t . Выяснить, имеется ли температура, численное значение которой в градусах Цельсия и Фаренгейта совпадает.

Из приведенного выше выражения для температуры Цельсия с учетом равенства $1^{\circ}\text{F} = 5/9 \text{K}$ получаем

$$t = T - T_0 = (t^{\text{F}} - 32^{\circ}\text{F}) \cdot \frac{5}{9},$$

откуда непосредственно следует искомое соотношение

$$t = \frac{5}{9} (t^{\text{F}} - 32).$$

Для совпадающих значений температур Цельсия и Фаренгейта

$$x = t = t^{\text{F}}$$

должно выполняться условие

$$x = \frac{5}{9} (x - 32),$$

что справедливо при $x = -40$. Следовательно, численно совпадают температуры $t = -40^{\circ}\text{C}$ и $t^{\text{F}} = -40^{\circ}\text{F}$.

1.3.5. Термическое уравнение состояния

Простая гомогенная система в каждом равновесном состоянии характеризуется определенными значениями параметров состояния v , p и T , которые должны быть одинаковыми во всей системе¹⁾. Но состояние системы вполне определяется заданием двух из этих параметров, так что третий параметр является для каждого

¹⁾ Действием силы тяжести, вызывающим различие давлений по высоте системы, здесь и в дальнейшем пренебрегаем.

равновесного состояния функций двух других. На основе Нулевого закона термодинамики существует зависимость

$$F(p, v, T) = 0,$$

которая выражает *термическое уравнение состояния* фазы. В соответствии с этим p , T и v называют *термическими параметрами состояния*.

Все равновесные состояния фазы могут быть геометрически представлены точками поверхности состояния в пространстве p , T и v . Чтобы получить плоское изображение этой зависимости, поверхность проецируется на координатные плоскости. При этом получают термодинамические диаграммы с семейством кривых, которые представляют собой геометрическую картину термического уравнения состояния.

На p , v -диаграмме получается семейство кривых $T = \text{const}$, которые называются *изотермами*; каждая изотерма объединяет состояния с одинаковой температурой. На p , T -диаграмме можно построить кривые $v = \text{const}$, называемые *изохорами*. Наконец, на v , T -диаграмме располагаются кривые $p = \text{const}$, или *изобары*.

Каждому веществу соответствует собственное термическое уравнение состояния, в котором отражаются его особые свойства. Однако термодинамика, которая ограничивается суждениями об общих свойствах веществ, не может дать таких уравнений состояния. Поэтому термическое уравнение состояния приходится вводить в термодинамику как дополнительную информацию о свойствах, получаемую либо экспериментально, либо по молекулярной теории вещества. При отсутствии удовлетворительной молекулярной теории приходится определять термическое уравнение состояния экспериментально. Это выполнено для ряда технически важных веществ, и прежде всего для воды и водяного пара. Оказалось, что математическое выражение уравнения состояния, точно и в широкой области описывающее взаимосвязь между p , v и T , весьма сложно. К этому вопросу мы вернемся в разд. 4.1.3.

Как было отмечено в разд. 1.3.4, все газы при низких давлениях характеризуются поведением, позволяющим использовать их в качестве термометрического вещества. Термическое уравнение состояния газов при малых давлениях принимает простое выражение: если по измеренным значениям p , v и T рассчитать величину pv/T , то оказывается, что

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{pv}{T} = R = \text{const}, \quad (1.5)$$

т. е. эта величина представляет собой константу, не зависящую от давления и температуры. Константа R , называемая *газовой постоянной*, имеет для каждого газа свое значение (табл. 10.6, стр. 505). Поведение этой величины для воздуха представлено на рис. 1.15.

Как видно из рис. 1.15, предельное условие (1.5) справедливо не только при $p = 0$, но выдерживается с достаточно хорошим приближением также и при невысоких давлениях газа. Поэтому при таких давлениях в качестве термического уравнения состояния газов можно использовать простую зависимость

$$pv = RT. \quad (1.6)$$

Газы, строго подчиняющиеся уравнению (1.6), называются *идеальными* или *совершенными газами*. Таких газов в действительности нет, так как уравнение (1.6) справедливо лишь как предельная закономерность при $p \rightarrow 0$. Все же многие реальные газы даже при достаточно высоких давлениях можно рассматривать как идеальные газы и рассчитывать их свойства по уравнению (1.6). Не следует забывать, однако, что это соотношение не является всеобщим законом, а представляет лишь предельное выражение термического уравнения состояния газов при исчезающе малых давлениях.

Пример 1.5. Азот массой $m = 3,750$ кг занимает при $p = 1,000$ атм и $T = 300,0$ К объем $V = 3,294$ м³. Определить газовую постоянную азота, полагая, что при указанном давлении для него справедливо термическое уравнение состояния идеальных газов.

Из уравнения (1.6) для газовой постоянной получаем

$$R = \frac{pv}{T} = \frac{pV}{Tm} = \frac{1,000 \cdot 101325 \cdot 3,294}{300,0 \cdot 3,750} = 296,7 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К}),$$

или $R = 0,2967$ кДж/(кг·К). Сопоставим это значение с газовой постоянной азота по табл. 10.6, где $R = 296,8$ Дж/(кг·К). Расхождение составляет здесь менее 0,5% и практически несущественно, но все же показывает, что уравнение состояния идеальных газов уже при давлении $p = 1$ атм не совсем точно.

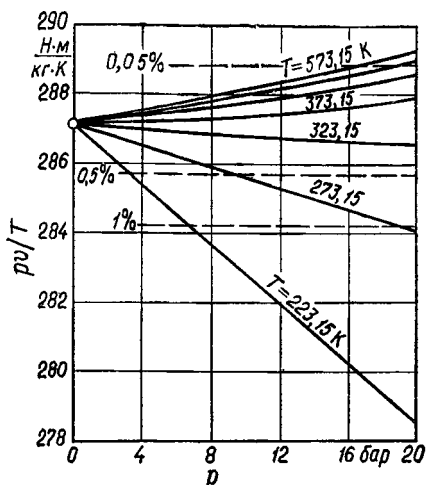


Рис. 1.15. Изотермы для воздуха. Штриховые горизонтальные линии выделяют области отклонений pv/T от предельного значения R по уравнению (1.5).

1.4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

1.4.1. Процесс и изменение состояния

Если термодинамическая система находится в равновесном состоянии, то оно может измениться только вследствие внешнего воздействия, в результате которого, например, увеличится объем

системы или через границы системы будет подведена либо отведена энергия. Такой процесс, при котором происходит изменение состояния системы, называется *термодинамическим процессом*. Таким образом, в любом термодинамическом процессе происходит изменение состояния системы.

Хотя между процессом и изменением состояния системы имеется тесная связь, эти понятия следует строго различать. Для опи-

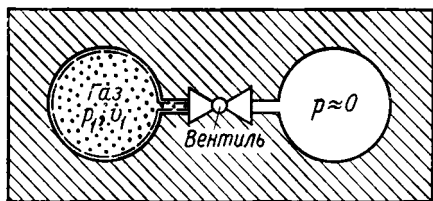


Рис. 1.16. Изолированная система в начале процесса перетекания газа.

сания изменения состояния достаточно указать только состояния, через которые проходит система. Например, изменение состояния системы может быть задано известным начальным состоянием и постоянством температуры системы (изотермическое изменение состояния). Для описания же процесса требуются не только

данные об изменении состояния, но также и другие, более детальные характеристики протекания изменения состояния. Понятие «процесс», следовательно, шире и полнее понятия «изменение состояния».

Каждый термодинамический процесс вызывает изменение состояния системы. Если при этом к началу процесса система находилась в равновесном состоянии, то его изменение, вообще говоря, приводит к состояниям, которые уже нельзя описать немногими термодинамическими параметрами, так как в этих неравновесных состояниях система не обладает единой температурой или плотностью, одинаковой во всей ее массе. Такого рода изменение, протекающее через неравновесные состояния, будем называть *нестатическим изменением состояния (нестатическим процессом)*.

В качестве примера рассмотрим изолированную систему, показанную на рис. 1.16. Вначале газ с определенными давлением p_1 и удельным объемом v_1 находится в левом сосуде, а правый сосуд пуст ($p \approx 0$). Если открыть вентиль, то газ будет перетекать в правый сосуд. При этом в газе возникают завихрения и создаются различия в давлениях, плотностях и температурах. Такую систему нельзя описать определенными значениями p , T и v , поскольку изменение начального равновесного состояния газа проходит через неравновесные состояния, для описания которых термодинамические параметры состояния недостаточны.

Термическое уравнение состояния справедливо только для равновесных состояний и не может применяться при нестатическом изменении состояния. Поэтому нестатическое изменение состояния нельзя изобразить на термодинамической диаграмме. В частности, для рассмотренного процесса перетекания газа на p, v -диаграмме можно показать начальное равновесное состояние газа. Лишь когда после перетекания газа наступит новое равновесное состояние с более низким давлением p_2 и ббльшим удельным

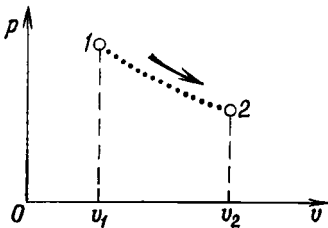


Рис. 1.17. Условное представление нестатического изменения состояния в p, v -диаграмме.

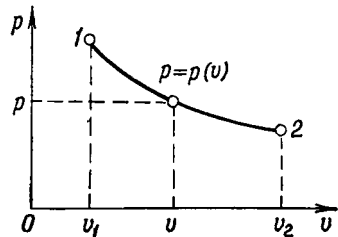


Рис. 1.18. Изображение в p, v -диаграмме квазистатического изменения состояния.

объемом v_2 , можно применить уравнение состояния для вычисления конечной температуры T_2 , соответствующей значениям p_2 и v_2 . Это равновесное состояние 2 можно нанести на p, v -диаграмму, однако промежуточные состояния представить графически нельзя. Но чтобы показать, что оба равновесных состояния 1 и 2 взаимосвязаны нестатическим изменением состояния, можно условно соединить их в p, v -диаграмме пунктирной линией (рис. 1.17).

Изменение состояния, представляющее собой последовательность равновесных состояний, в противоположность нестатическому изменению состояния будем называть *квазистатическим*. Квазистатическое изменение состояния, строго говоря, не осуществимо. Вообще изменение состояния происходит лишь тогда, когда нарушается термодинамическое равновесие. При этом система оказывается в неравновесном состоянии, особенно если причиной изменения состояния служат конечные изменения давления или температуры. Для того чтобы при изменении состояния можно было охарактеризовать все промежуточные состояния параметрами, относящимися к системе в целом, механические или термические нарушения равновесия должны быть бесконечно малыми. Квазистатическое изменение состояния рассматривается в этом смысле как идеализированный предельный случай, когда система постоянно находится вблизи равновесных состояний, так что все ее состояния можно с достаточной точностью охарактеризовать общими параметрами системы.

Квазистатическое изменение состояния в противоположность нестатическому можно изобразить на термодинамической диаграмме в виде непрерывной кривой, так как изменение состояния проходит исключительно через равновесные промежуточные состояния (рис. 1.18). Эту кривую будем называть *линией состояния* или *кривой состояния*. Для каждого промежуточного состояния на этой кривой применимо термическое уравнение состояния. Например, если при изменении состояния температура системы остается постоянной, то по уравнению состояния для этой изотермы $T = \text{const}$ можно установить зависимость давления от удельного объема в форме соотношения $p = p(v)$.

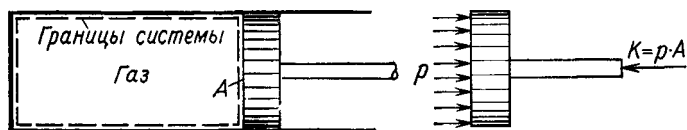


Рис. 1.19. Механическое равновесие поршня при квазистатическом изменении состояния.

Понятие о квазистатическом изменении состояния дальше будет часто использоваться, так как оно позволяет получать обстоятельные количественные оценки термодинамического процесса. Следует, однако, всегда иметь в виду, что квазистатическое изменение состояния представляет собой идеализацию, справедливую лишь приближенно, но в большинстве практических случаев дающую поразительно точные результаты. Рассмотрим в качестве примера сжатие или расширение газа в цилиндре (рис. 1.19). Если поршень перемещается с конечной скоростью, то в газе возникают различия давления, температуры и плотности, так что изменение состояния оказывается нестатическим. Только при медленном движении поршня состояния газа незначительно отклоняются от термодинамически равновесных, а неравномерность значений параметров внутри системы пренебрежимо мала. Однако газодинамическими исследованиями установлено, что изменение состояния газа можно рассматривать квазистатическим, если скорость поршня мала по сравнению со скоростью распространения звука в газе. В зависимости от температуры и рода газа скорость звука в нем составляет 300—1000 м/с (разд. 6.2.2.), поэтому при скорости поршня порядка нескольких метров в секунду изменение состояния газа можно полагать квазистатическим. Такое допущение обычно и принимается при исследованиях поршневых компрессоров или поршневых двигателей.

1.4.2. Естественные процессы

Классическая термодинамика не позволяет описать неравновесные состояния, и поэтому количественные суждения о термодинамическом процессе возможны лишь в случаях, когда система, по крайней мере в начале и в конце процесса, находится в определенных равновесных состояниях. Исходя из этого предположения, будем называть естественным процессом (*natürliche Prozess*)

всякий проявляющийся в природе или протекающий в технических устройствах процесс, переводящий систему из определенного начального в определенное конечное состояние. О промежуточных состояниях системы никаких предположений в дальнейшем принимать не будем; в частности, эти состояния могут и не быть равновесными.

В качестве примера можно указать уже рассмотренный в разд. 1.4.1 процесс перетекания газа (по рис. 1.16). При открытии вентиля между сосудами нарушается механическое равновесие и газ перетекает в правый сосуд. О термодинамических состояниях газа в процессе перетекания вообще ничего сказать нельзя, так как давление, удельный объем и температура при этом неодинаковы для всего газа. Точное описание процесса перетекания является задачей газодинамики. Однако в конце процесса вновь устанавливается определенное конечное (равновесное) состояние: газ неподвижен, давление ($p_2 < p_1$) и удельный объем ($v_2 > v_1$) в обоих сосудах выравниваются и становятся одинаковыми; этого достаточно для термодинамического описания состояния газа.

Установление термического равновесия (разд. 1.3.1) также является естественным процессом¹⁾. Сначала каждая из двух разделенных систем находится в автономном равновесии. Затем, при осуществлении контакта между ними через диатермическую перегородку, возникает самопроизвольный процесс, приводящий к достижению термического равновесия, т. е. к выравниванию температур обеих систем.

1.4.3. Обратимые и необратимые процессы

Французский инженер Карно в 1824 г. ввел в термодинамику понятие «идеализированный процесс», имеющее фундаментальное значение. Таким идеализированным процессом является обратимый процесс. Примем следующие определения:

Если систему, в которой протекает процесс, можно вернуть в начальное состояние так, что во внешней среде не произойдет каких-либо изменений, то процесс называется обратимым. Если начальное состояние системы без изменений во внешней среде невозстановимо, то процесс называют необратимым.

По этому определению обратимость процесса связана не только с возвращением системы в исходное состояние. (Это как раз всегда возможно.) Существенно, что при обращении процесса

¹⁾ Здесь рассматриваются процессы, относящиеся к группе так называемых самопроизвольных процессов, которые протекают «сами по себе» (без компенсации), т. е. без каких-либо дополнительных изменений в системе и внешней среде. Эту особенность следовало бы включить в исходное определение понятия «естественный (natürliche) процесс». — *Прим. ред.*

не должно происходить никаких изменений также и во внешней среде, в том числе во всех других системах, принимающих участие в процессе и его обращении. Обратимый процесс, следовательно, должен при обращении полностью «аннулировать» все свои результаты (воздействия). Рассмотрим теперь по признакам обратимости и необратимости некоторые процессы.

Процесс перетекания газа, описанный в разд. 1.4.2 в качестве примера естественного процесса, является очевидно необратимым процессом, поскольку в изолированной системе типа рис. 1.16 газ без внешнего воздействия не может возвратиться в левый сосуд и притом так, чтобы там восстановилось начальное давление p_1 , а в правом сосуде давление достигло нулевого значения. Этот процесс с повышением давления от p_2 до p_1 можно провести только при внешнем воздействии, что означает появление остаточных изменений во внешней среде.

Установление термического равновесия представляет собой также необратимый процесс. И этот процесс не может быть обращен без остаточных изменений во внешней среде. Если бы это было возможно, то в изолированной системе, характеризуемой единой температурой, могло бы самопроизвольно возникнуть различие температур, что никогда не наблюдалось.

Процесс перетекания газа (называемый также свободным расширением) и установление термического равновесия являются примерами *процессов выравнивания*. В этих процессах нарушается начальное равновесие, и поэтому система самопроизвольно (спонтанно) стремится к новому равновесному состоянию. Причиной, или «движущей силой», таких процессов выравнивания является конечная разность интенсивных параметров состояния, т. е. разность давлений или температур, выравнивающихся в ходе процесса. Другим примером процессов выравнивания могут служить процессы смешения. Различные газы или жидкости самопроизвольно смешиваются путем диффузии; при этом выравниваются существовавшие вначале разности концентраций. Все процессы выравнивания необратимы и протекают самопроизвольно только в одном направлении, а именно в направлении состояния равновесия. Их обращение возможно только при вмешательстве извне. Таким образом удастся вернуть систему в начальное состояние, однако при этом возникают необратимые изменения во внешней среде, что противоречит определению обратимого процесса.

Рассмотрим расширение газа, находящегося в изолированном цилиндре (рис. 1.20). Будем осуществлять процесс расширения с поднятием тела (груза) в поле земного тяготения. Работа, совершаемая газом при перемещении поршня, накапливается в виде потенциальной энергии груза. Если груз затем опустить на прежнюю высоту, то поршень переместится в обратном направлении и газ снова сожмется.

При каких условиях процесс расширения будет обратимым? Газ и поднимающийся в поле сил земного тяготения груз должны вернуться в начальное состояние, причем работа, совершаемая газом при расширении, должна быть в точности равна работе сжатия, затрачиваемой на «обратном пути». Однако это возможно лишь в случае, когда сила, с которой газ при расширении давит вверх па поршень, будет точно такой же, как и сила, с которой поршень сжимает газ. Следовательно, на всех стадиях процесса давление газа и противодействие поршня должны быть точно уравновешены. Изменение состояния при этом может быть только квазистатическим: *обратимый процесс состоит из последовательности равновесных состояний.*

Кроме квазистатичности изменения состояния для обратимости процесса необходимо, чтобы на всех этапах процесса отсутствовало трение. При равенстве работ расширения и сжатия энергия не должна затрачиваться на трение между поршнем и цилиндром или в других частях механизма, участвующего в процессе. Должна быть исключена также пластическая деформация деталей механизма, так как затрачиваемая при этом работа не может быть возвращена. Трение, пластическая деформация и им подобные явления объединяются названием *диссипативные эффекты.*

Таким образом, условиями обратимости процесса являются квазистатичность изменений состояния системы, участвующей в процессе, и отсутствие трения и других диссипативных эффектов.

Обратимые процессы представляют собой, следовательно, предельные случаи действительно протекающих необратимых процессов.

Квазистатические изменения состояния не могут быть осуществлены в точности; идеализацией является и полное отсутствие трения. Несмотря на это, изучение обратимых процессов служит важнейшим средством термодинамического исследования. Как видно на примере рассмотренного выше процесса расширения газа, обратимые процессы характеризуются наивысшим совершенством и отсутствием потерь при энергопреобразованиях. Поэтому они оказываются идеальными процессами, по которым можно оценивать качество и эффективность технических установок и устройств; в этом состоит одна из основных задач технической термодинамики.

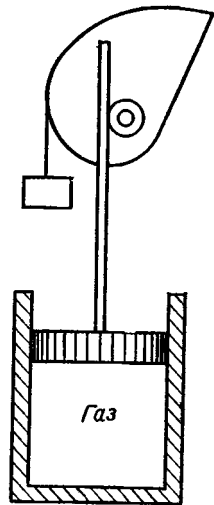


Рис. 1.20. Устройство для обратимого сжатия и расширения газа в изолированном цилиндре.

1.4.4. Второй закон термодинамики как принцип необратимости

Как показывают примеры, приведенные в предыдущем разделе, обратимые процессы следует рассматривать лишь как предельные случаи необратимых процессов; в природе они не встречаются, так как все реальные процессы необратимы. Установленный опытным путем факт, что все естественные процессы могут самопроизвольно протекать только в одном направлении, находит выражение во Втором законе термодинамики:

Все естественные процессы необратимы. Обратимые процессы являются лишь идеализированными предельными случаями необратимых процессов.

Этот принцип утверждает, таким образом, что после протекания любого действительного процесса систему нельзя вернуть в начальное состояние без остаточных изменений во внешней среде или в других системах.

В ходе развития термодинамики обобщенно сформулированный выше принцип необратимости часто находил выражение в частных формулировках. При этом определенные естественные процессы четко характеризовались как необратимые. Так, можно указать формулировку Второго закона термодинамики по Планку¹:

Все процессы, сопровождающиеся трением, необратимы.

Для формулировки Второго закона можно использовать также процессы выравнивания, например установления термического равновесия по наблюдаемому выравниванию температур. Из этого исходил Клаузиус² в следующем утверждении:

Невозможно передать тепло от более холодного тела к более тепловому, если одновременно не произойдет связанное с этим другое изменение.

Если тепло понимать в соответствии с определением разд. 2.2.2 как энергию перехода между двумя системами (телами) с различной температурой, то придаточное предложение в формулировке Клаузиуса можно даже опустить. Главное предложение этой формулировки достаточно характеризует процесс выравнивания температур между двумя системами, если под «более холодным» и «более теплым» телами понимать соответственно системы с более низкой и более высокой (термодинамическими) температурами. Такой естественный процесс выравнивания температур между двумя системами, как следует из опыта, протекает только одно-сторонне (в одном направлении): «тепло всегда проявляет стрем-

¹ Planck M., Über die Begründung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik, *Sitzber. Berl. Akad., Phys.-Math. Klasse*, 453—463 (1926).

² Clausius R., Über eine veränderte Form des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie, *Pogg. Ann.*, 93, 481 (1854).

ление выравнивать возникающую разность температур и поэтому переходит от более теплого тела к более холодному» (Клаузиус). Этот процесс необратим, и его обращение без остаточных изменений во внешней среде обеих систем невозможно.

Второй закон основан на опыте и не может быть выведен из других положений термодинамики. Справедливость этого закона подтверждается всеми без исключения его многочисленными следствиями. Для опровержения Второго закона было бы достаточно единственного противоречащего ему эксперимента, однако до сих пор таких случаев не наблюдалось. Из приведенной здесь очень простой, почти самоочевидной формулировки Второго закона термодинамики в дальнейшем будут получены многие следствия, очень плодотворные и значимые для технических процессов. Задача последующего изложения состоит прежде всего в том, чтобы получить из этого общего положения формулировки его следствий и количественные соотношения.

1.4.5. Квазистатические изменения состояния и необратимый процесс¹

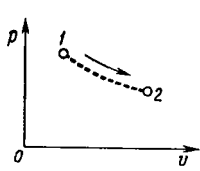
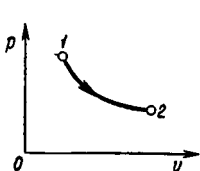
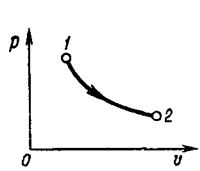
Изменения состояния системы во всех обратимых процессах по необходимости квазистатичны, и система проходит только через равновесные состояния. Необратимые процессы можно подразделить (см. стр. 46) на процессы выравнивания и диссипативные процессы. Процессы выравнивания всегда обусловлены конечными разностями давлений, температур или плотностей. Эти процессы переводят систему через неравновесные состояния, т. е. связаны с нестатическими изменениями состояния. Диссипативные процессы (главным образом связанные с трением) часто рассматривают как квазистатическое изменение состояния системы. Такой необратимый процесс не всегда приводит к существенным отклонениям от термодинамического равновесия.

Если в определенных случаях принимать для необратимых процессов квазистатические изменения состояния, то при исследовании процесса достигаются существенные преимущества. Становится возможным не только суждение о начальном и конечном состояниях системы, но также и применение термического уравнения состояния для расчетов промежуточных состояний системы. Вместе с тем появляются основания изображать на термодинамических диаграммах в виде сплошной линии также и изменения состояния при необратимых процессах. Как увидим в дальнейшем,

¹ См. также Baehr H. D., Quasistatische Zustandsänderungen und ihr Zusammenhang mit den reversiblen und irreversiblen Prozessen der Thermodynamik, *Forschung Geb. Ing.-Wes.*, 27, 3—9 (1961).

благодаря этому станут возможными весьма важные выводы также и для необратимых процессов.

Обзор различных термодинамических процессов и относящихся к ним изменений состояний системы можно представить такой схемой:

Процесс	Естественный необратимый		Обратимый
Изменение состояния	Нестатическое — равновесны только начальное и конечное состояния	Квазистатическое — все промежуточные состояния (с некоторым приближением) равновесны	Квазистатическое — все состояния должны быть только равновесными
Диаграмма состояния	Изменение состояния изобразить на диаграмме нельзя	Изменение состояния можно изобразить на диаграмме	Изменение состояния можно изобразить на диаграмме
Пример: p, v -диаграмма			

1.4.6. Стационарные поточные процессы

В приложениях термодинамики к техническим задачам чаще всего встречаются машины и аппараты с одним или несколькими потоками вещества. Примерами таких открытых систем могут служить: участок трубопровода; парогенератор, где вследствие подвода энергии сжигаемого топлива подогревается и испаряется поток воды; турбина с расширяющимся потоком газа или пара. Для исследования таких технических устройств часть пространственной открытой системы (контрольное пространство) ограничи-

вается мысленной границей системы (балансовым контуром)¹⁾. Поток вещества поступает в систему через входное сечение 1 и покидает ее через выходное сечение 2 (рис. 1.21). Внутри системы состоящие потока вещества непрерывно изменяется от начального состояния 1 на входе до конечного состояния 2 на выходе.

Если параметры состояния потока вещества во всей области контрольного пространства не изменяются во времени, то говорят о *стационарном поточном процессе*. Этот случай наиболее харак-

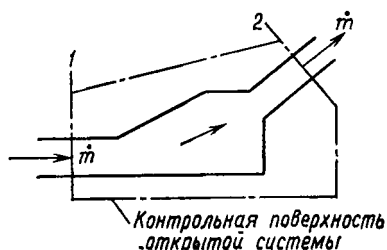


Рис. 1.21. Схема открытой системы с потоками вещества на границах. 1 — входное сечение; 2 — выходное сечение.

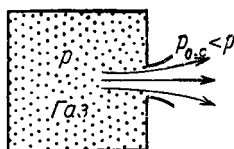


Рис. 1.22. Истечение газа из сосуда (как пример нестационарного процесса).

терен для технических приложений. Однако истечение газа из сосуда (рис. 1.22) не является стационарным поточным процессом, так как давление газа в сосуде во время истечения снижается до тех пор, пока не достигнет давления внешней среды.

При стационарном поточном процессе за произвольный промежуток времени Δt через сечение контрольного пространства, например через входное сечение, протекает вещество с массой Δm . Обозначим

$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = \dot{m}.$$

В стационарном поточном процессе величина \dot{m} не зависит от значения промежутка времени Δt и, кроме того, постоянна по времени и поэтому через сечение за равные промежутки времени протекают одинаковые массы вещества. Величину \dot{m} называют *массовым расходом* текущей среды.

Таким образом, условием стационарности поточного процесса является постоянство во времени массового расхода вещества, пересекающего границы системы. Вместе с тем массовый расход всех веществ на входе в систему должен быть равен массовому

¹⁾ В литературе на русском языке часто используется термин «контрольная поверхность», который лучше, чем «балансовый контур», подходит к понятию «контрольное пространство». — *Прим. ред.*

расходу всех веществ на выходе из нее. Из этого следует, что масса вещества, заключенного внутри контрольного пространства, несмотря на подвод и отвод потоков, остается постоянной по времени.

При изучении непрерывного изменения состояния движущейся среды часто бывает удобным мысленно выделить небольшое количество вещества как закрытую систему и исследовать поведение этой постоянной массы при ее протекании через открытую систему. При стационарных поточных процессах изменение состояния такого мысленно выделенного элемента допустимо принимать квазистатическим, даже если поточный процесс необратим. Поэтому к

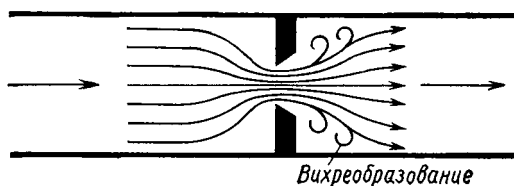


Рис. 1.23. Дроссельное устройство.

Состояния движущейся среды непосредственно за сужением неравновесны.

состояниям на входе и выходе, а также ко всем промежуточным состояниям можно применять термическое уравнение состояния вещества. Квазистатическое изменение состояния можно изобразить на термодинамической диаграмме в виде сплошной кривой. Ее начальная точка будет соответствовать состоянию движущегося вещества во входном сечении, а конечная точка — состоянию в выходном сечении.

При квазистатическом изменении состояния в открытой системе исключается возникновение завихрений или других макроскопических возмущений потока. Поэтому состояние потока непосредственно за резким сужением сечения (рис. 1.23) нельзя считать равновесным состоянием. Изменение состояния в таком процессе, называемом *дросселированием*, пестатическое. Лишь на некотором удалении от дроссельного устройства вновь устанавливается равновесное состояние. На участке между дроссельным устройством и этим сечением возникают состояния, которые термодинамически описать не представляется возможным.

К параметрам состояния движущегося вещества относится также его скорость v . Она рассматривается всегда по отношению к неподвижным границам контрольного пространства. Если в поперечном сечении контрольного пространства сохраняется равновесное состояние, то скорость здесь должна иметь определенное и неизменяемое во времени значение. В случае стационарного процесса неизменность скорости обеспечивается отсутствием участков вихреобразования, подобных показанному на рис. 1.23. Такие участки из термодинамического рассмотрения обычно исключаются.

Опыт показывает, что в любом потоке газа или жидкости формируется профиль скорости по сечению. Это результат действия сил трения, возникающих между протекающим веществом и стен-

ками канала, а также между слоями, имеющими различную скорость. Поток в прямых трубах имеет профиль скорости с максимумом на оси трубы и наибольший градиент скорости вблизи ее стенок (рис. 1.24). У самой стенки канала скорость равна нулю.

В дальнейшем различия скорости потока по поперечному сечению не рассматриваются и используется среднее значение скорости. Эту величину можно определить по известному массовому

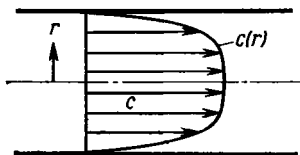


Рис. 1.24. Профиль скоростей потока $c = c(r)$ в сечении трубопровода (r — радиальная координата).

расходу \dot{m} , площади поперечного сечения потока A и плотности $\rho = 1/v$:

$$c = \frac{\dot{m}}{\rho A} = \frac{\dot{m}v}{A}.$$

В стационарных поточных процессах массовый расход \dot{m} одинаков в каждом сечении. В частности, это справедливо для входного 1 и выходного 2 сечений:

$$\dot{m} = c_1 \rho_1 A_1 = c_2 \rho_2 A_2.$$

Это соотношение называется *уравнением неразрывности*. Величина

$$c\rho = \frac{\dot{m}}{A}$$

называется *массовой скоростью*: она выражается массовым расходом \dot{m} , отнесенным к площади поперечного сечения A .

Уравнение неразрывности применяется также в дифференциальной форме. Из уравнения

$$\dot{m} = c\rho A = \text{const}$$

после дифференцирования следует

$$\frac{dA}{A} + \frac{d(c\rho)}{c\rho} = \frac{dA}{A} + \frac{dc}{c} + \frac{dv}{v} = 0.$$

Уравнение неразрывности обычно используется для вычисления площади поперечного сечения по известным значениям плотности и средней скорости.

2. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Первый закон термодинамики выражает принцип сохранения энергии. Применение этого фундаментального закона приводит к определению энергоресурсов в формах, не проявляющихся в механике, — внутренней энергии и тепла. В этом смысле термодинамика расширяет круг опытных фактов за пределы рассматриваемых в механике и становится общим учением об энергии, если включить сюда также электрический, химический и ядерный виды энергии.

При формулировании и применении Первого закона необходимо четко различать энергию, накопленную системой, и энергию, переходящую границы системы при совершении процесса. Накопленная в системе энергия (энергетический запас, состоящий из кинетической, потенциальной и внутренней энергий) оказывается параметром состояния системы. Энергия, переходящая границы системы при совершении процесса, напротив, не является параметром состояния; она разделяется на работу и тепло, причем совершение работы и передача тепла представляют собой два физически различающихся способа переноса энергии через границы системы. Принцип сохранения энергии приводит в конечном счете к энергетическому балансу, связывающему изменение запаса энергии системы с энергией, переходящей в форме работы или тепла границы системы при совершении процесса.

2.1. РАБОТА

2.1.1. Механическая работа и механическая энергия

Понятие «работа» заимствуется из механики и определяется следующими положениями: *механическая работа совершается при действии силы на подвижные границы системы; величина работы равна произведению силы на перемещение точки приложения силы в направлении ее действия.* Работа проявляется, таким образом, только при взаимодействии между системой и ее внешней средой.

Обозначим вектор силы символом F , а перемещение \overline{dr} . Тогда для бесконечно малой механической работы получим

$$dW = F\overline{dr}. \quad (2.1a)$$

Далее путем интегрирования для конечного перемещения находим

$$W_{12} = \int_1^2 F\overline{dr}. \quad (2.16)$$

Для вычисления этого интеграла необходимо знать перемещение точки приложения силы и зависимость силы F от пути. Если при действии внешней силы точка ее приложения перемещается в направлении действия силы, то работа подводится к системе, а в противоположном случае работа от системы отводится. Будем считать всю подводимую к системе энергию, в том числе и подводимую работу, *положительной*. И напротив, работу, отдаваемую системой, будем считать *отрицательной* (рис. 2.1).

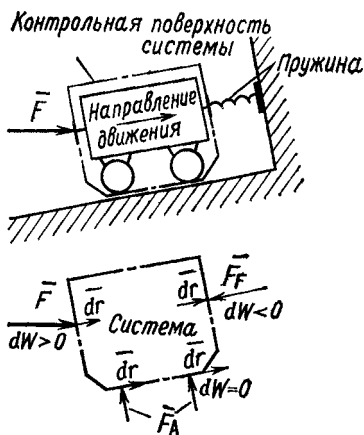


Рис. 2.1. Движение системы.

Внизу: силы F , F_F , F_A , действующие на границах системы, с указанием знака работы, совершаемой этими силами при перемещении dr .

В разд. 1.2.2 отмечалось различие между внутренними и внешними параметрами состояния системы. Ограничимся сначала процессами, в которых изменяются лишь *внешние* параметры состояния — пространственное положение и скорость системы в целом, причем механическую работу, вызываемую силами, изменяющими только внешние параметры состояния, назовем *внешней* механической работой $W_{a_{12}}$. По закону сохранения энергии в механике подводимая к системе внешняя работа $W_{a_{12}}$ увеличивает ее кинетическую и потенциальную энергии.

Кинетическая энергия системы массой m равна

$$E_k = \frac{m}{2} c^2, \quad (2.2)$$

где c — скорость относительно неподвижной системы отсчета.

Если не все части системы имеют одинаковую скорость, то справедливо соотношение

$$E_k = \frac{1}{2} \int c^2 dm. \quad (2.3)$$

Здесь c — скорость элемента системы с массой dm , а интегрирование осуществляется по всем элементам. Уравнение (2.3) применимо, например, для вычисления кинетической энергии вращающейся системы.

Потенциальную энергию следует учитывать при изменении положения системы в поле тяготения Земли. Обозначая через z уровень центра тяжести системы, получим

$$E_{\text{п}} = mgz,$$

где g — ускорение силы тяжести, которое вблизи земной поверхности можно принимать постоянным.

Закон сохранения энергии в механике выражается уравнением

$$W_{a_{12}} = (E_{\text{к}})_2 - (E_{\text{к}})_1 + (E_{\text{п}})_2 - (E_{\text{п}})_1. \quad (2.4)$$

С учетом уравнения (2.2) получаем

$$W_{a_{12}} = m \left(\frac{c_2^2}{2} - \frac{c_1^2}{2} \right) + mg(z_2 - z_1). \quad (2.5)$$

Кинетическая и потенциальная энергии представляют собой параметры состояния системы; они составляют часть энергии, накопленной в системе, т. е. часть ее энергетического запаса. Внешняя механическая работа в соответствии с уравнением (2.4) также является величиной с размерностью энергии. Поэтому уравнение (2.4) можно истолковать следующим образом. В процессе перехода системы из состояния 1 в состояние 2 энергия в виде внешней механической работы переносилась через границы системы, что привело к изменению запаса энергии системы — ее кинетической и потенциальной энергий. Следовательно, уравнение (2.4) является частной формой энергетического баланса.

Это положение распространяется на общее понятие механической работы, в которую входит и внешняя механическая работа W_a . Будем *всегда рассматривать работу как энергию, переходящую границы системы*. Термин «работа» при этом следует понимать как сокращение более точного и обстоятельного выражения «энергия, переходящая границы системы в форме работы». Как показано в разд. 2.2, энергия может переходить границы системы не только в форме работы, но и в форме тепла. Этот иной вид передачи энергии точно определен и четко качественно разграничен с работой в разд. 2.2.2.

Энергия может переходить границы системы только при совершении процесса. Поэтому работа является *характеристикой процесса*; она не определяет, подобно кинетической энергии, состояния системы, но характеризует процесс, с которым связано изменение состояния. Принадлежность работы к характеристикам

процесса выражается также двумя индексами 12 в обозначении W_{12} . Таким образом, работа не параметр состояния и не может запасаться в системе; среди составляющих энергетического запаса системы до сих пор указывались кинетическая и потенциальная энергии.

Внешняя механическая работа $W_{a_{12}}$ здесь рассматривалась как часть работы, связанной с изменением внешних параметров состояния. В последующих разделах изложение дополняется другими проявлениями передачи энергии через границы системы в форме работы, приводящими к изменению внутреннего состояния системы.

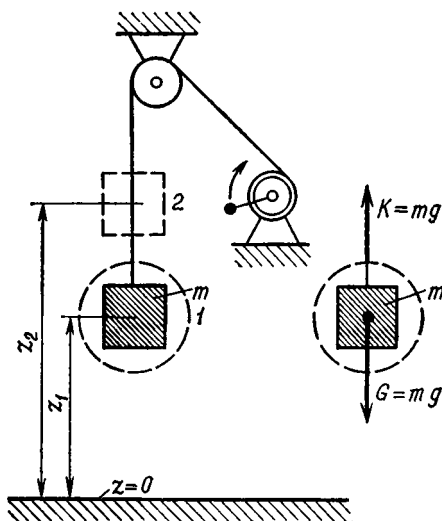


Рис. 2.2. Подъем тела массой m в поле тяготения Земли.

Пример 2.1. Тело (рис. 2.2) массой $m = 5,0$ кг поднимается с высоты $z_1 = 1,0$ м на высоту $z_2 = 2,5$ м. Определить совершаемую над телом работу.

Тело — это система, на границах которой приложена только направленная вверх сила натяжения нити $K = mg$. Эта сила уравновешивается силой тяжести $G = mg$, которая, однако, не является силой, приложенной у границ системы. По уравнению (2.16) вычислим работу, совершаемую над телом:

$$W_{12} = W_{a_{12}} = K(z_2 - z_1) = mg(z_2 - z_1).$$

Принимая $g = 9,81$ м/с², получим

$$W_{a_{12}} = 5,0 \cdot 9,81(2,5 - 1,0) = 73,6 \text{ кг} \cdot \text{м}^2/\text{с}^2,$$

или

$$W_{a_{12}} = 73,6 \text{ Н} \cdot \text{м} = 73,6 \text{ Дж}.$$

Работа $W_{a_{12}}$ подводится к системе и повышает запас энергии тела в виде его потенциальной энергии на величину

$$E_{п2} - E_{п1} = mg(z_2 - z_1) = W_{a_{12}} = 73,6 \text{ Дж.}$$

2.1.2. Работа изменения объема

Рассмотрим *неподвижную* закрытую систему. Работа, подводимая к такой системе, вызовет изменение ее «внутреннего» состояния, но не повлияет на положение в пространстве или на скорость системы в целом. Если силы действуют на неподвижную систему перпендикулярно ее границам, это может привести к перемещению границ системы и к изменению объема. Связанную с этим работу назовем *работой изменения объема*. Чаще всего она проявляется в текучих средах, т. е. в газах и жидкостях.

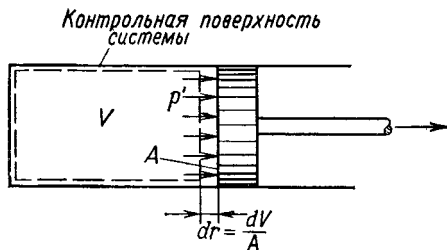


Рис. 2.3. К вычислению работы изменения объема.

Для вычисления работы изменения объема рассмотрим вещество, помещенное в цилиндр с подвижным поршнем (рис. 2.3). Вещество образует термодинамическую систему, причем подвижной частью границ системы служит поверхность A , по которой вещество соприкасается с поршнем. Поршень действует на вещество с силой

$$K = -p'A,$$

где p' — давление вещества на поверхность поршня.

Если поршень переместится на расстояние dr , то объем вещества изменится на величину $dV = A dr$; при этом переместится также и сила, которая действует на границы системы, совершая работу

$$dW^V = K dr = -p'A \frac{dV}{A} = -p'dV. \quad (2.6)$$

Величина $p'dV$ представляет собой энергию, передаваемую в форме работы через границы системы. При сжатии ($dV < 0$) получается $dW^V > 0$, и вещество воспринимает работу. При расширении ($dV > 0$) оказывается $dW^V < 0$, и вещество отдает энергию в форме работы.

При перемещении поршня давление p' , действующее на поверхность поршня, и объем V изменяются со временем τ . При заданном движении поршня известно $V = V(\tau)$, но работу можно

определить лишь в случаях, если известна также зависимость давления от времени $p' = p'(\tau)$. Эти функции могут быть определены путем измерений; они зависят от скорости движения поршня, состояния вещества и его свойств. Установление этих зависимостей — труднейшая задача гидромеханики.

Вычисление работы существенно упрощается, если принять, что процесс *обратим*. Тогда изменение состояния вещества будет квазистатическим, а диссипативные эффекты, вызываемые силами трения, не проявляются. Давление p' при этом не зависит от времени и совпадает с давлением вещества p , которое по уравнению состояния зависит только от температуры и объема:

$$p = p(T, v) = p(T, V/m).$$

Тогда для обратимого процесса имеем

$$dW_{\text{обp}}^V = -pdV. \quad (2.7)$$

Так как давление вещества во время квазистатического изменения состояния определенным образом и непрерывно изменяется вместе с изменением объема, то уравнение (2.7) можно интегрировать. При этом для *работы изменения объема в обратимых процессах* получим

$$(W_{12}^V)_{\text{обp}} = - \int_1^2 pdV. \quad (2.8)$$

Квазистатическое изменение состояния можно представить на p, V -диаграмме в виде сплошной кривой (рис. 2.4). Площадь под этой кривой в соответствии с уравнением (2.8) выражает работу изменения объема. Она зависит от характера изменения состояния и, следовательно, от вида процесса, поскольку работа изменения объема является характеристикой процесса, но не параметром состояния. Если отнести работу $(W_{12}^V)_{\text{обp}}$ к массе m среды, содержащейся в системе, то для удельной работы изменения объема получаем

$$(w_{12}^V)_{\text{обp}} = \frac{(W_{12}^V)_{\text{обp}}}{m} = - \int_1^2 pdv,$$

где вместо объема V выступает удельный объем v .

Работа изменения объема при необратимом процессе отличается

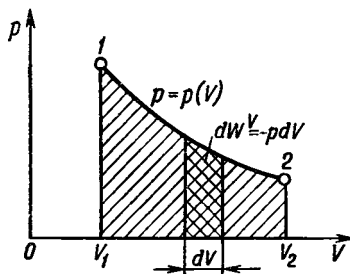


Рис. 2.4. Изображение работы изменения объема в виде площади на p, V -диаграмме.

ся от результата, полученного выше для обратимого процесса, по двум причинам. Во-первых, давление здесь неодинаково по объему, и при изменении объема возникают волны давления. Этот газодинамический эффект играет, однако, существенную роль только при очень больших скоростях движения поршня, близких к скорости распространения звука в веществе. Но в большинстве случаев амплитуда волн давления пренебрежимо мала, и поэтому допущение о квазистатическом изменении состояния, а вместе с тем о возможности определения давления p из уравнения состояния (для вычисления работы изменения объема) в общем оправдывается. Во-вторых, в дополнение к волнам давления отклонения от обратимости вызываются силами трения, зависящими от вязкости вещества и градиента скорости в нем. Силы трения совершают при формоизменении вещества работу W^G . Эта работа формоизменения, как будет показано далее на основе Второго закона термодинамики, всегда положительна независимо от направления изменения состояния. При сжатии она должна дополнительно подводиться наряду с работой изменения объема, и тогда в уравнении (2.6) давление p' больше, чем p . При расширении отдаваемая работа изменения объема уменьшается на величину W^G , так что при $dV > 0$ оказывается $p' < p$.

Пренебрегая газодинамическим эффектом и принимая при этом для необратимого процесса квазистатическое изменение состояния (см. стр. 50), для работы получим

$$W_{12}^V = - \int_1^2 p dV + W_{12}^G,$$

где $W_{12}^G \geq 0$ — всегда положительная работа формоизменения.

Величина W_{12}^G отсутствует только в предельном случае обратимого процесса. Вычисление ее практически едва ли возможно, о чем еще будет сказано в разд. 2.1.4. В рассматриваемом здесь случае практически неподвижного в целом вещества градиент скорости, от которого зависят силы трения и работа формоизменения, очень мал. Поэтому здесь работой формоизменения по сравнению с работой изменения объема можно пренебречь. Тогда получим выражение, дающее хорошее приближение для работы при необратимом сжатии и расширении:

$$W_{12}^V = - \int_1^2 p dV.$$

Это соотношение оказывается непригодным только при особенно быстрых изменениях объема и формы в целом покоящегося вещества. Если система находится в окружающей среде с давлением $p_{0.c.}$, например в земной атмосфере, то при изменении объема

системы изменяется также объем окружающей среды. Для атмосферы при этом характерна работа вытеснения или выталкивания

$$p_{o.c.}(V_2 - V_1),$$

а для работы поршня, или так называемой полезной работы (рис. 2.5), получается

$$W_{12}^n = - \int_1^2 p dV + p_{o.c.}(V_2 - V_1) = - \int_1^2 (p - p_{o.c.}) dV.$$

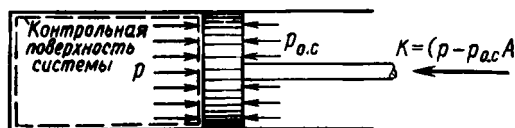


Рис. 2.5. Расширение против давления внешней среды $p_{o.c.}$

Так, в случае $p > p_{o.c.}$ при расширении ($dV > 0$) величина полезной работы по модулю меньше величины работы изменения объема, передаваемой поршню через границы системы, тогда как при сжатии ($dV < 0$) затрачиваемая работа W_{12}^n меньше работы изменения объема, воспринимаемой системой, поскольку часть работы $p_{o.c.}(V_2 - V_1)$ здесь привносится внешней средой.]

Пример 2.2. Цилиндр при начальном объеме $V_1 = 0,25$ дм³ содержит воздух, давление которого $p_1 = 1,00$ бар совпадает с давлением атмосферы $p_{o.c.}$ При отсутствии трения объем воздуха изотермически увеличивается до $V_2 = 1,50$ дм³. Полагая изменение состояния воздуха квазистатическим и пренебрегая работой формоизменения, определить конечное давление воздуха p_2 , работу изменения объема W_{12}^V и полезную работу W_{12}^n .

При заданном здесь низком давлении воздух ведет себя как идеальный газ. Из уравнения состояния

$$p = RT/v = mRT/V$$

для изотермического изменения состояния ($T = \text{const}$) следует

$$pV = p_1V_1,$$

или

$$p = p_1V_1/V.$$

Отсюда находим давление p_2 в конце изотермического расширения

$$p_2 = 1,00 \cdot 0,25/1,50 = 0,1667 \text{ бар.}$$

При указанных выше допущениях процесс протекает обратимо. Поэтому для работы изменения объема получим

$$W_{12}^V = - \int_1^2 p dV = - p_1V_1 \int_1^2 \frac{dV}{V} = - p_1V_1 \ln (V_2/V_1),$$

и, следовательно,

$$W_{12}^V = -1,00 \cdot 10^5 \cdot 0,25 \cdot 10^{-3} \ln \frac{1,50}{0,25} = -44,8 \text{ Дж.}$$

При расширении воздух отдает поверхности поршня энергию в форме работы (рис. 2.6). Полезная работа поршня состоит из двух частей: работы из-

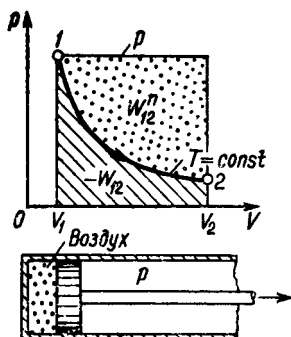


Рис. 2.6. Расширение воздуха против давления атмосферы.

менения объема воздуха и работы вытеснения, отдаваемой атмосфере. При этом

$$\begin{aligned} W_{12}^n &= - \int_1^2 p_{0.c} dV + p_{0.c} (V_2 - V_1) = -44,8 + 1,00 \cdot 10^5 (1,50 - 0,25) = \\ &= -44,8 + 125,0 = 80,2 \text{ Дж.} \end{aligned}$$

Полезная работа положительна, что выражает затрату работы на перемещение поршня против атмосферного давления $p_{0.c}$. Часть работы вытеснения производится, однако, расширяющимся воздухом, и поэтому

$$W_{12}^n < p_{0.c} (V_2 - V_1).$$

2.1.3. Работа вала

В закрытую систему (рис. 2.7) проходит вал. Не принимая каких-либо допущений о свойствах системы, предположим только, что она оказывает сопротивление вращению вала (примером здесь может быть мешалка, вращающаяся в вязкой жидкости, или



Рис. 2.7 Закрытая система с вращающимся валом.

наручные часы при их заводе); таким образом, при вращении вала должна совершаться работа. Это взаимодействие между системой и внешней средой проявляется в месте пересечения валом границы системы. Здесь действуют касательные напряжения и к системе через подвижную вращающуюся часть ее границы подводится энергия, которую будем называть *работой вала* (*Wellenarbeit*).

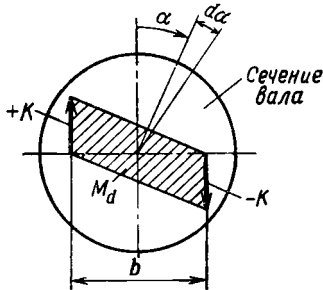


Рис. 2.8. Поперечное сечение вала на границе системы с парой сил, эквивалентной действию касательных напряжений; крутящий момент $M_d = Kb$.

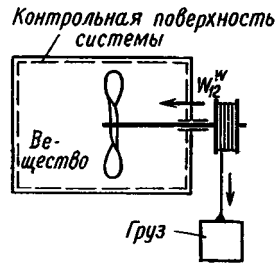


Рис. 2.9. Вещество, взаимодействующее с крыльчаткой, приводимой в движение опускающимся грузом.

Для вычисления работы вала заменим касательные напряжения, действующие в поперечном сечении вала, парой сил с крутящим моментом M_d (рис. 2.8). Работа, совершаемая этой парой сил, составляет

$$dW^W = M_d d\alpha,$$

где α — угол поворота.

Угол поворота зависит от угловой скорости ω , или частоты вращения n_d , и времени τ

$$d\alpha = \omega(\tau) d\tau = 2\pi n_d(\tau) d\tau.$$

Тогда для работы вала за промежуток времени $d\tau$ получаем

$$dW^W = 2\pi n_d(\tau) M_d(\tau) d\tau.$$

Интегрируя по времени от τ_1 (начало процесса) до τ_2 (окончание процесса), получим

$$W_{12}^W = 2\pi \int_{\tau_1}^{\tau_2} n_d(\tau) M_d(\tau) d\tau.$$

Таким образом, для вычисления работы вала необходимы только величины, которые могут быть определены на границе системы.

Пусть закрытая система (рис. 2.9) состоит из вала с крыльчаткой и вязкой среды. К этой системе энергия в виде работы вала может лишь подводиться, так как невозможно, чтобы без внешнего воздействия крыльчатка вращалась и поднимала груз по схеме рис. 2.9. Таким образом, как показывает опыт, совершение работы, передаваемой по валу в закрытую систему с вязким веществом, может служить примером типично необратимого процесса. Вещество не в состоянии аккумулировать энергию, подводимую к ней в виде работы вала, с тем, чтобы ее затем снова можно



Рис. 2.10. Сочетание работы изменения объема W_{12}^V и работы на валу W_{12}^W .

было бы отдать в том же виде. Энергия, подводимая через границы системы через вал, воспринимается здесь в результате работы сил трения между отдельными подвижными слоями в целом покоящегося вещества.

Такой необратимый процесс, протекающий внутри системы, называется *диссипацией* работы, что подробнее рассматривается в разд. 3.2.3. В отличие от этого чисто механическая система, например соединенная с валом упругая пружина, могла бы воспринять подводимую энергию без диссипации и затем отдать ее также в виде работы вала. Такой процесс в целом можно считать (приближенно) обратимым.

Рассмотрим далее закрытую систему с постоянным количеством покоящегося вещества, к которой через вал подводится работа W_{12}^W (рис. 2.10). Кроме того, путем перемещения поршня здесь можно подводить или отводить работу изменения объема W_{12}^V . Вся энергия, переходящая границы этой системы в виде работы, составит

$$W_{12} = W_{12}^V + W_{12}^W.$$

При этом всегда $W_{12}^W \geq 0$, и покоящаяся среда может отдавать энергию лишь как работу изменения объема, но не в виде работы вала. Так как подвод работы вала является необратимым процессом, то для предельного случая обратимого процесса получается

$$(W_{12})_{\text{обр}} = W_{12}^V = - \int_1^2 p dV,$$

т. е. при обратимом процессе к покоящемуся веществу можно подводить или отводить работу только в виде работы изменения объема.

Пример 2.3. В сосуде (рис. 2.11) с вязкой жидкостью в течение $\Delta t = 30$ мин вращается мешалка при постоянной частоте вращения $n_d = 75 \text{ мин}^{-1}$ и постоянном крутящем моменте $M_d = 12,2 \text{ кг}\cdot\text{м}$. Начальный объем жидкости $V_1 = 3,44 \text{ м}^3$ увеличивается при этом на 3%. Сосуд сверху открыт и сообщается с атмосферой, давление которой $p_{o,c} = 1,04 \text{ бар}$. Определить энергию, переходящую в этом процессе через границы системы в форме работы.

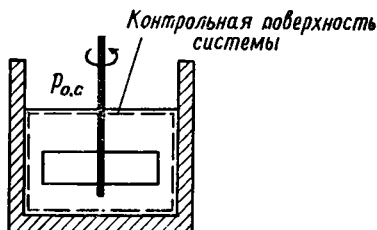


Рис. 2.11. Сосуд с жидкостью, в которой вращается мешалка.

Выберем границы системы так, как это показано на рис. 2.11. Система отдаст работу изменения объема при расширении против атмосферного давления и воспринимает работу через вал. Для всей работы имеем

$$W_{12} = W_{12}^V + W_{12}^W = - \int_1^2 p' dV + 2\pi \int_1^2 n_d M_d d\tau.$$

Давление жидкости p' непосредственно у перемещающейся границы системы совпадает с постоянным давлением атмосферы. Постоянны также частота вращения и крутящий момент. Тогда получим

$$W_{12} = - p_{o,c} (V_2 - V_1) + 2\pi n_d M_d \Delta t = - 1,04 \cdot 10^2 \cdot 0,03 \cdot 3,44 + \\ + 2\pi \cdot 75 \cdot 12,2 \cdot 9,81 \cdot 30 \cdot 10^{-3} = - 11 + 1,69 \cdot 10^3 = 1,68 \cdot 10^3 \text{ кДж}.$$

Работа изменения объема, совершаемая жидкостью, очень мала, и по сравнению с работой на валу ею можно практически пренебречь.

2.1.4. Работа элемента массы движущегося вещества

При подводе работы через вал с помощью крыльчатки (рис. 2.9) вещество приходит в движение. Энергия воспринимается при этом посредством нормальных и тангенциальных сил, действующих между отдельными элементами вещества. Однако приведенный выше простой метод вычисления работы вала по крутящему моменту и углу поворота выражает лишь итоговый результат взаимодействия, без выяснения сущности процесса пере-

дачи энергии веществу. Поэтому следует подробнее рассмотреть определение работы, передаваемой через границы элемента массы движущегося вещества. Такое рассмотрение имеет важное значение для понимания особенностей энергообмена в потоке вещества. С целью упрощения задачи движение вещества будем предполагать стационарным.

Элемент массы, выделенный в стационарном потоке, является закрытой системой. Такой элемент представляет собой прямоуголь-

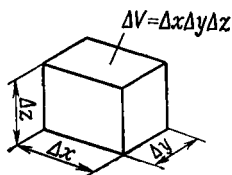


Рис. 2.12. Элемент массы объемом ΔV .

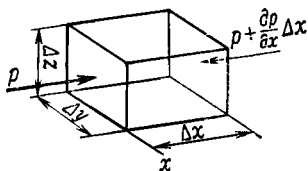


Рис. 2.13. Силы давления, действующие на элемент массы в направлении оси x .

ный параллелепипед с ребрами длиной Δx , Δy и Δz (рис. 2.12). Объем его $\Delta V = \Delta x \Delta y \Delta z$ при протекании процесса изменяется, но неизменной остается масса

$$\Delta m = \rho \Delta V = \frac{1}{v} \Delta x \Delta y \Delta z. \quad (2.9)$$

Силы, действующие на поверхности элемента, выражаются тензором напряжений, слагающимся из давления p и тензора напряжений трения. Соответственно этому общая работа элемента массы состоит из работы сил давления и работы сил трения.

Если за время $d\tau$ объем элемента массы изменяется на величину dV , то под действием давления p совершается работа изменения объема

$$dW^v = -p dV.$$

При движении элемента перемещается и совершает работу также результирующая сил давления. Для этой результирующей по оси x (рис. 2.13) имеем

$$p \Delta y \Delta z - \left(p + \frac{\partial p}{\partial x} \Delta x \right) \Delta y \Delta z = - \frac{\partial p}{\partial x} \Delta x \Delta y \Delta z.$$

Если элемент массы за время $d\tau$ перемещается вдоль оси x на расстояние $dx = c_x d\tau$, то и точка приложения результирующей так-

же перемещается на этот отрезок, причем совершается работа¹⁾

$$-\frac{\partial p}{\partial x} \Delta x \Delta y \Delta z dx = -\frac{\partial p}{\partial x} dx \Delta V.$$

Учитывая составляющие по осям y и z , получим

$$dW^p = -\Delta V \left(\frac{\partial p}{\partial x} dx + \frac{\partial p}{\partial y} dy + \frac{\partial p}{\partial z} dz \right) = -\Delta V dp.$$

Величину dW^p по аналогии с dW^V назовем *работой изменения давления*. Она проявляется вследствие того, что элемент массы перемещается в поле пространственно изменяющегося давления. Относя dW^V и dW^p к массе Δm элемента, получим удельную работу изменения объема

$$dw^V = -p dv$$

и удельную работу изменения давления

$$dw^p = -v dp.$$

Для вычисления работы сил трения ограничимся рассмотрением одномерного стационарного течения со скоростью $c = c(y)$. Действующие при этом на элемент напряжения трения и его деформация показаны на рис. 2.14. Напряжения трения сводятся здесь к касательным напряжениям $\tau' = \tau'(y)$. За время $d\tau$ элемент массы перемещается в направлении движения на отрезок $cd\tau$, и его первоначально прямоугольная форма сечения переходит в

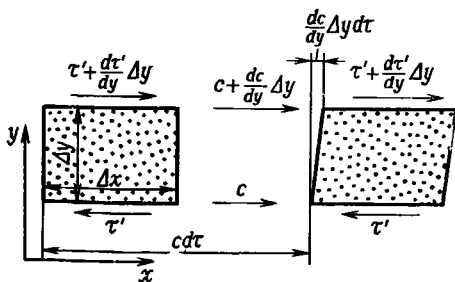


Рис. 2.14. Перемещение и деформация элемента массы при касательных напряжениях, действующих в направлении оси x .

¹⁾ С учетом принятого автором правила знаков для работы (стр. 55) здесь по аналогии с (2.6) следует изменить знак на обратный. Тогда в дальнейшем должна использоваться алгебраическая сумма $dW^V - dW^p = -d(pV)$, причем $dW^p = V dp$, т. е. подвод (затрата) энергии в виде работы изменения давления ($dW^p > 0$) при перемещении вещества приводит к повышению давления ($dp > 0$). — *Прим. ред.*

параллелограмм. Силы трения совершают при этом работу

$$\begin{aligned}
 & -(\tau' \Delta x \Delta z) (cd\tau) + \left[\left(\tau' + \frac{d\tau'}{dy} \Delta y \right) \Delta x \Delta z \right] \left[\left(c + \frac{dc}{dy} \Delta y \right) d\tau \right] = \\
 & = \left(\frac{d\tau'}{dy} \Delta y \Delta x \Delta z \right) (cd\tau) + (\tau' \Delta x \Delta z) \left(\frac{dc}{dy} \Delta y d\tau \right). \quad (2.10)
 \end{aligned}$$

В этом выражении скобками выделены произведения по типу (сила) \times (расстояние). Первое слагаемое правой части соотношения (2.10) выражает работу при перемещении результирующей сил трения на отрезке $cd\tau$. Назовем ее *работой перемещения* (Schlepparbeit). Второе слагаемое выражает работу, совершаемую силой τ' при деформации элемента, т. е. *работу деформации* (Gestaltänderungsarbeit). Если разделить соотношение (2.10) на массу Δm элемента, определяемую выражением (2.9), то получим для сил трения удельную работу перемещения

$$dw^S = v \frac{d\tau'}{dy} cd\tau$$

и удельную работу деформации

$$dw^G = v\tau' \frac{dc}{dy} d\tau.$$

Однако для касательных напряжений по закону Ньютона имеем

$$\tau' = \mu \frac{dc}{dy}, \quad (2.11)$$

где μ — вязкость среды. Поэтому получаем

$$dw^S = v\mu \frac{d^2c}{dy^2} cd\tau$$

и

$$dw^G = v\mu \left(\frac{dc}{dy} \right)^2 d\tau.$$

Как видим, работа перемещения и работа деформации могут быть вычислены при известном профиле скорости $c = c(y)$. Работа перемещения в зависимости от направления движения ($c > 0$ или $c < 0$) может быть положительной или отрицательной¹⁾, тогда как работа деформации пропорциональна квадрату градиента скорости и потому всегда положительна. При деформации элемент только воспринимает работу, но не может ее отдавать, и, следовательно, деформация является процессом необратимым. Как будет показано в

¹⁾ При изменении направления движения соответственно изменяется знак силы трения и, следовательно, знак градиента $d\tau'/dy \sim d^2c/dy^2$. Трудно представить ситуацию, при которой проявление сил трения сопровождалось бы отдачей работы (например, когда $dw^S < 0$). В дальнейшем изложении работа w^S фактически нигде не используется, за исключением разд. 6.1.2, где по (6.7) оказывается $w_{12}^S = -w_{12}^G \leq 0$. — Прим. ред.

разд. 6.1.1, это следует также из Второго закона термодинамики. Эмпирическое соотношение (2.11) оказывается в полном соответствии со Вторым законом.

Соотношения для работы перемещения и деформации могут быть обобщены для трехмерного движения среды¹⁾.

Таким образом, общая работа, связанная с элементом движущейся среды, состоит из рассмотренных выше четырех составляющих. К ним следует добавить еще работу сил поля, например силы тяжести. Если обозначить удельную работу такого рода dw^F , то для общей работы получим

$$dw = dw^V + dw^p + dw^S + dw^G + dw^F.$$

По Второму закону термодинамики при этом всегда $dw^G \geq 0$. В обратимых процессах силы трения не проявляются, и, следовательно, в уравнении (2.11) μ должно быть равно нулю. Такая среда в гидромеханике называется *идеальной*; в действительности она не встречается. Допущение об обратимом движении вещества без трения справедливо лишь тогда, когда градиенты скорости, например по производной dc/dy , настолько малы, что силами трения, а также работой dw^S и dw^G можно пренебречь.

2.1.5. Электрическая работа и работа сложных систем

В разд. 2.1.1—2.1.4 рассматривалась исключительно механическая работа, т. е. форма передачи энергии, возникающая при действии сил на подвижные границы системы. Передача энергии через границы системы возможна также при переносе электрических зарядов. Такую передачу энергии называют *электрической работой*, хотя здесь речь идет об энергии потоков заряженных частиц, например электронов. Однако масса носителей зарядов, переходящих границы системы, пренебрежимо мала, что оправдывает рассмотрение лишь переноса энергии и использование в этом случае понятия «работа».

В проводнике электрические заряды (положительные) перемещаются от точек с большим к точкам с меньшим электрическим потенциалом. Если граница системы пересекает два электрических проводника и между ними в точках пересечения существует разность потенциалов, или напряжение $U_{эл}$ (рис. 2.15), то через границу системы переносится электрическая работа

$$dW^{эл} = U_{эл} dQ_{эл},$$

где $dQ_{эл}$ — заряд (количество электричества). Если $I_{эл}$ — сила электрического тока, то

$$dQ_{эл} = I_{эл} d\tau,$$

¹⁾ Traupel W., Thermische Turbomaschinen, Bd. 1, 2. Aufl., Springer, Berlin—Heidelberg—New York, 1966, S. 72.

причем электрическая работа за промежуток времени $d\tau$ составляет

$$dW^{\text{эл}} = U_{\text{эл}} I_{\text{эл}} d\tau. \quad (2.12)$$

Электрическое напряжение и сила тока в общем случае зависят от времени τ . При этом электрическая работа, совершаемая за промежуток времени $\tau_2 - \tau_1$, равна

$$W_{12}^{\text{эл}} = \int_{\tau_1}^{\tau_2} U_{\text{эл}}(\tau) I_{\text{эл}}(\tau) d\tau.$$

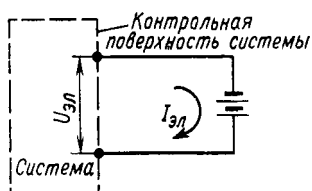


Рис. 2.15. Система, границу которой пересекают два электрических проводника.

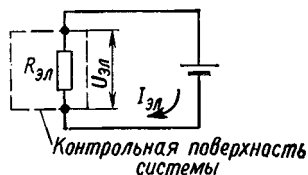


Рис. 2.16. Система, состоящая из отрезка проводника с электрическим сопротивлением $R_{\text{эл}}$.

Уравнения для электрической работы содержат только величины, определяемые на границах системы. Следовательно, эти уравнения справедливы независимо от внутреннего строения системы и характера процесса (его обратимости или необратимости).

Рассмотрим сначала самый простой случай: систему, состоящую из проводника с электрическим сопротивлением¹⁾ (рис. 2.16):

$$R_{\text{эл}} = U_{\text{эл}} / I_{\text{эл}}. \quad (2.13)$$

Такой проводник может только воспринимать электрическую работу, но не отдавать ее, поскольку, подобно рассмотренному выше случаю с передачей работы через вал, в проводнике происходит диссипация электрической работы. Протекание тока по проводнику относится к диссипативным явлениям и, следовательно, является необратимым процессом. Для электрической работы из уравнений (2.12) и (2.13) получаем

$$dW^{\text{эл}} = I_{\text{эл}}^2 R_{\text{эл}} d\tau = (U_{\text{эл}}^2 / R_{\text{эл}}) d\tau.$$

¹⁾ Проводник, например отрезок провода, имеющий электрическое сопротивление $R_{\text{эл}}$, часто называют просто сопротивлением, хотя этим термином должна обозначаться физическая величина $R_{\text{эл}}$, т. е. одно из свойств проводника.

По закону Ома для электрического сопротивления всегда имеем $R_{эл} > 0$, и поэтому при необратимом протекании тока через проводник

$$dW^{эл} \geq 0.$$

Это соответствует опыту: простой электрический проводник не может отдавать работу.

Чтобы система могла не только воспринимать, но и отдавать электрическую работу, она должна быть в состоянии (в противоположность простому электрическому проводнику) накапливать электрические заряды. Это осуществляется в электрическом конденсаторе или в электрохимическом элементе аккумулятора. Конденсатор (рис. 2.17) может накапливать электрические заряды на обеих пластинах, между которыми существует напряжение

$$U_{эл}^0 = Q_{эл}/C,$$

где C — емкость конденсатора.

Накопленный заряд $Q_{эл}$, как и емкость C , являются параметрами состояния конденсатора. Напряжение на клеммах, расположенных на границе системы, состоит из падения напряжения вследствие внутреннего сопротивления конденсатора $R_{эл}$ и напряжения между пластинами:

$$U_{эл} = R_{эл}I_{эл} + U_{эл}^0 = R_{эл}I_{эл} + Q_{эл}/C.$$

При зарядке конденсатора ($I_{эл} > 0$) подводится электрическая работа

$$dW^{эл} = U_{эл}I_{эл}d\tau = (R_{эл}I_{эл}^2 + I_{эл}Q_{эл}/C) d\tau.$$

При разрядке ($I_{эл} < 0$) в этом уравнении отрицательно только второе слагаемое. Следовательно, электрическая работа, отдаваемая при разрядке, меньше работы, подводимой при зарядке, из-за внутреннего сопротивления $R_{эл}$. Только в предельном случае исчезающе малого внутреннего сопротивления зарядка и разрядка конденсатора являются обратимыми процессами, причем

$$dW_{обр}^{эл} = U_{эл}^0 I_{эл} d\tau = \frac{Q_{эл}}{C} dQ_{эл}.$$

Работа изменения объема вещества при обратимом процессе выражается через параметры состояния системы:

$$dW_{обр}^V = -pdV.$$

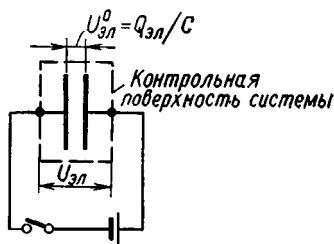


Рис. 2.17. Пластины конденсатора как термодинамическая система.

Так же выражается и работа при обратимом «изменении заряда» конденсатора — через его параметры состояния $Q_{эл}$ и C , отношение которых при обратимом процессе равно напряжению на клеммах

$$(U_{эл})_{обр} = U_{эл}^0 = Q_{эл}/C.$$

Поэтому

$$dW_{обр}^{эл} = (U_{эл})_{обр} dQ_{эл}.$$

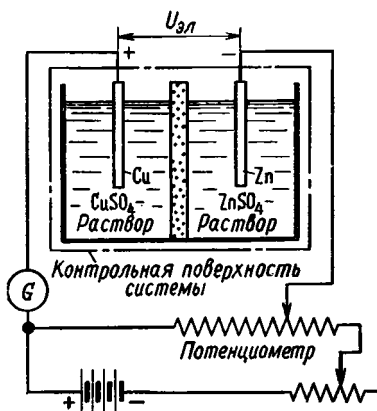


Рис. 2.18. Элемент Даниэля как пример электрохимического элемента.

Подобно конденсатору ведет себя и электрохимический элемент, например схематически изображенный на рис. 2.18 элемент Даниэля. Напряжение на клеммах также является параметром состояния этой системы, зависящим от вида протекающих в элементе химических реакций и от температуры:

$$(U_{эл})_{обр} = \Phi(T).$$

При обратимых зарядке и разрядке элемент воспринимает или соответственно отдает электрическую работу

$$dW_{обр}^{эл} = \Phi(T) dQ_{эл}.$$

Однако в действительности (при необратимых зарядке и разрядке) из-за наличия внутреннего сопротивления $R_{эл} > 0$ напряжение на клеммах $U_{эл}$ будет в зависимости от напряжения тока больше или меньше Φ :

$$U_{эл} = R_{эл}I_{эл} + \Phi(T).$$

Тогда при зарядке $dW_{эл} > dW_{обр}^{эл}$, а при разрядке $dW_{эл} < dW_{обр}^{эл}$.

В разд. 8.4.3 будет вычислено напряжение на клеммах топливного элемента и показана зависимость этого напряжения от вида химической реакции, протекающей в элементе, и температуры.

Конденсатор и электрохимический элемент представляют собой примеры сложной системы в соответствии с определением,

даным в разд. 1.2.4. Как и для простых систем, выражение для работы обратимого процесса здесь получено в виде

$$dW_{\text{обр}} = ydX,$$

где X и y — параметры состояния системы. Для других сложных систем с иными параметрами состояния для работы обратимого процесса получается аналогичное выражение.

При этом в общем случае параметр состояния y называют *коэффициентом работы* или *обобщенной силой*, а параметр состояния X — *координатой работы* или *обобщенной координатой*. В качестве коэффициента работы здесь используются величины $-p$, $Q_{\text{эл}}/C$ и Φ ; им соответствуют координаты работы V и $Q_{\text{эл}}$. Еще одним примером могут служить сопряженные величины — коэффициент поверхностного натяжения σ и поверхность Ω , с помощью которых определяется работа обратимого изменения поверхности системы:

$$dW_{\text{обр}}^{\Omega} = \sigma d\Omega.$$

Для газов и жидкостей этой работой по сравнению с работой изменения объема обычно можно пренебречь. Сложная система в общем случае имеет n координат работы X_1, \dots, X_n и соответственно n коэффициентов работы y_i ; таким образом, для работы обратимого процесса справедливо обобщенное выражение

$$dW_{\text{обр}} = \sum_{i=1}^n y_i dX_i.$$

2.2. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ ДЛЯ ЗАКРЫТОЙ СИСТЕМЫ

2.2.1. Внутренняя энергия

До сих пор мы не рассматривали, что происходит с энергией, подводимой в форме работы к покоящейся закрытой системе. По закону сохранения эта энергия не может исчезнуть, а должна аккумулироваться системой. Накапливаемая энергия, однако, не может быть потенциальной или кинетической, так как рассматривается покоящаяся система. Здесь проявляется новая форма накопленной системой энергии, которую называют *внутренней энергией* системы.

Для уточнения этого понятия рассмотрим систему, через границы которой энергия переносится только в форме работы. Такую систему называют *адиабатной*; она окружена адиабатной оболочкой, т. е. идеализированной границей, пропускающей энергию

только в форме работы. Примем поэтому следующее определение:

Система является адиабатной, если ее равновесное состояние можно изменить только путем подвода или отвода работы.

Рассмотрим теперь различные процессы, в которых к адиабатной системе подводится или отводится от нее энергия в форме работы (рис. 2.19). Например, энергию можно подвести в виде электрической работы с помощью электрического сопротивления или в виде работы вала (рис. 2.19, а и б). Адиабатная система,

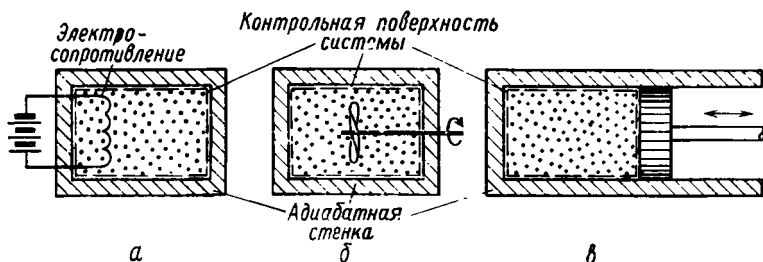


Рис. 2.19. Адиабатные системы.

а — подвод электрической работы через электрическое сопротивление; б — подвод работы вала при вращении мешалки; в — совершение работы изменением объема.

показанная на рис. 2.19, в, может совершать работу изменения объема. Наконец, на рис. 2.20 показан окруженный адиабатной оболочкой гальванический элемент, отдающий или воспринимающий электрическую работу; это пример сложной адиабатной системы.

Зададимся только двумя определенными состояниями адиабатной системы, имея в виду, что всегда возможно различными путями перевести ее из одного заданного состояния в другое. Так, на рис. 2.21 для простой системы показаны две возможности перехода: по пути а, когда изохорно ($V = V_1$) подводится только работа через вал, и по пути б, когда система сначала сжимается, затем к ней подводится работа на валу и в заключение система расширяется до того же конечного состояния 2, что и в процессе а.

Для работы, совершаемой над адиабатной системой (или совершаемой самой системой) в этих различных процессах, справедлив опытный закон, составляющий основу Первого закона термодинамики:

Если закрытая адиабатная система переходит из состояния 1 в состояние 2, то работа, совершаемая над системой или самой системой, одинакова для всех процессов, переводящих адиабатную систему из состояния 1 в состояние 2.

Хотя в общем случае работа зависит от пути процесса и, следовательно, от характера изменения состояния, для адиабатной

системы она оказывается характеристикой состояния, так как не зависит от пути, а зависит только от выбора начального и конечного состояний. Поэтому можно определить *параметр состояния* U — *внутреннюю энергию* — соотношением

$$U_2 - U_1 = (W_{12})_{ад} \quad (2.14)$$

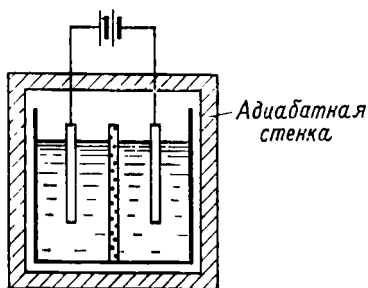


Рис. 2.20. Гальванический элемент с адиабатными стенками как пример сложной адиабатной системы. §

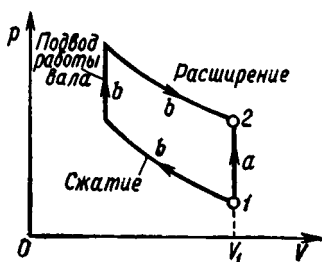


Рис. 2.21. Изменения состояния в процессах адиабатной системы, переводящие ее из начального состояния 1 в конечное 2.

Работа, подводимая к закрытой адиабатной системе, служит только для повышения ее внутренней энергии; работа, отдаваемая адиабатной системой, совершается за счет запаса ее внутренней энергии.

Внутреннюю энергию системы можно измерить при ее адиабатной изоляции, определяя методами механики совершаемую работу. Внутренняя энергия может быть определена с точностью до произвольной постоянной, так как работа $(W_{12})_{ад}$ представляет собой разность внутренних энергий двух состояний системы. Поэтому для внутренней энергии можно выбирать произвольное начало отсчета и по величине адиабатной работы определять изменения энергии относительно этого исходного состояния.

Таким образом, внутренняя энергия представляет собой свойство системы. Для простых систем она состоит частично из кинетической энергии неупорядоченного движения молекул и частично из потенциальной энергии молекул, определяемой потенциалами притяжения или отталкивания между молекулами. Работа, подводимая к адиабатной системе, повышает среднюю скорость движения молекул и изменяет среднее расстояние между ними, совершая работу против межмолекулярных сил притяжения или отталкивания. Такое толкование внутренней энергии на основе молекулярного строения вещества выходит, однако, за пределы

термодинамики, поскольку термодинамика рассматривает только описываемые макроскопически явления и ее утверждения не связаны с представлениями о строении вещества. Эти представления могут быть полезны для понимания смысла внутренней энергии, однако термодинамическое определение внутренней энергии U дается лишь соотношением (2.14).

2.2.2. Тепло

Может показаться странным, что в нашем изложении термодинамики, которая часто определяется как учение о тепле, понятие «тепло» пока не использовалось. В логически четком построении термодинамики это понятие, однако, по сравнению с внутренней энергией имеет подчиненное значение¹⁾.

Для определения тепла рассмотрим закрытую систему, которая посредством двух различных процессов переводится из состояния 1 в состояние 2. Оба состояния в этих процессах должны быть одинаковыми. В первом процессе система переводится из состояния 1 в состояние 2 адиабатно. Изменение внутренней энергии системы зависит от выбранных состояний и может быть измерено совершенной в процессе работой

$$(W_{12})_{\text{ад}} = U_2 - U_1.$$

В качестве конкретного примера здесь можно привести вещество, помещенное в сосуд с жесткими стенками (рис. 2.22, а), к которому при помощи крыльчатки подводится работа через вал. Внутренняя энергия и температура среды повышаются, и адиабатная система вследствие подвода работы осуществляет переход из состояния (V_1, T_1) в состояние (V_2, T_2) при $V_2 = V_1$ и $T_2 > T_1$. Изменение внутренней энергии системы равно подводимой работе вала

$$(W_{12})_{\text{ад}} = W_{12}^{\text{в}} = U_2 - U_1.$$

В другом случае система из начального состояния 1 может достичь того же состояния 2 и без подвода работы через вал, если удалить адиабатную изоляцию системы и через диатермическую стенку установить контакт ее с другой (большой) системой, имеющей постоянную температуру $T^* = T_2$ (рис. 2.22, б). После установления между обеими системами термического равновесия рассматриваемая система достигнет того же конечного состояния (V_1, T_2) , что и при подводе работы через вал к адиабатной системе. Изменение внутренней энергии $U_2 - U_1$ в обоих процессах

¹⁾ См. также Baehr H. D., Der Begriff der Wärme im historischen Wandel und im axiomatischen Aufbau der Thermodynamik, *BWK*, 15, 1—7 (1963).

оказывается одинаковым, так как внутренняя энергия является параметром состояния. Но для работы в процессе с неадиабатным вариантом системы оказывается, что

$$W_{12} \neq U_2 - U_1.$$

В рассматриваемом здесь примере оказывается даже, что $W_{12} = 0$, но, несмотря на это, внутренняя энергия неадиабатной системы

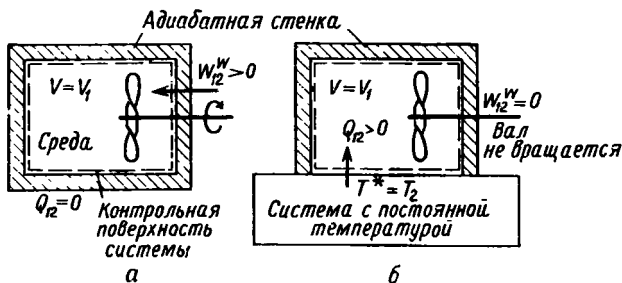


Рис. 2.22. Вещество, взаимодействующее с крыльчаткой.
а—подвод работы вала к адиабатной системе; *б*—подвод тепла через диатермическую стенку от системы с постоянной температурой $T^* = T_2$.

повышается: это изменение запаса энергии происходит вследствие переноса энергии от системы с температурой T^* через диатермическую стенку к среде с температурой $T \leq T^*$. Такой вид передачи энергии называют *теплопередачей*, а энергию, которая передается через границы системы, в отличие от работы называют *теплом*¹⁾.

Таким образом, в общем случае процессов в неадиабатной системе для объяснения наблюдаемого изменения внутренней энергии системы понятия «работа» недостаточно; энергия, переходящая границы системы в форме тепла, определяется уравнением

$$Q_{12} = U_2 - U_1 - W_{12}. \quad (2.15)$$

В любом процессе энергия, передаваемая в форме тепла, равна изменению внутренней энергии системы за вычетом энергии, передаваемой в форме работы.

Этим определением тепло выражается через уже известные величины и вместе с тем характеризуется как поток энергии, переходящий границы системы. Следовательно, при передаче энергии

¹⁾ Подробный анализ понятия «тепло» и библиография по этому вопросу приводятся в работе В. В. Михайлова «Понятие о теплоте в термодинамике» (сб. «Исследования по термодинамике», изд-во «Наука», 1973, стр.11—28). — *Прим. ред.*

через границы системы необходимо различать две формы энергообмена: перенос энергии через границы системы в форме тепла и в форме работы. Аналогично принятому ранее определению понятия «работа» вместо более длинного определения «энергия, переходящая границы системы в форме работы» (см. стр. 56) будем рассматривать термин «тепло» как сокращение более точного и обстоятельного определения «энергия, переходящая границы системы в форме тепла». Так же как и работа W_{12} , тепло не является характеристикой состояния. Количество тепла при заданных начальном и конечном состояниях зависит от пути протекания процесса между этими состояниями, т. е. тепло представляет собой характеристику процесса. В соответствии с уравнением (2.15) *тепло, подводимое к системе, считается положительным и, наоборот, тепло Q_{12} , отдаваемое системой, — отрицательным.*

Если в процессе тепло не подводится и не отводится, то $Q_{12} = 0$ и справедливо равенство

$$W_{12} = U_2 - U_1,$$

идентичное уравнению (2.14) для процессов в адиабатной системе. Отсюда следует новое свойство адиабатной системы:

Через границы адиабатной системы энергия в форме тепла не может ни подводиться, ни отводиться.

Адиабатная система «непроницаема» для тепла: энергия может переходить ее границы только в форме работы. Процесс, совершаемый адиабатной системой (т. е. при отсутствии подвода и отвода тепла), кратко называется *адиабатным процессом*.

Энергия может передаваться в форме работы только при действии сил на подвижную часть границы системы или, если электрические заряды переходят границы системы, при наличии электрического напряжения (электрическая работа; см. разд. 2.1.5). Энергия может передаваться в форме тепла лишь при условии диатермичности границы системы и наличии разности температур по обе стороны этой границы.

Таким образом, тепло энергетически проявляется на границе двух систем с различными температурами и передается только вследствие разности температур между системами при взаимодействии их через диатермическую стенку.

Как показывает опыт, тепло всегда переходит от системы с более высокой термодинамической температурой к системе с более низкой температурой. Это следует, как будет показано ниже, из Второго закона термодинамики и из определения понятия тепла.

Пример 2.4. По электрическому проводнику протекает неизменный по времени постоянный ток. Участок проводника с разностью потенциалов $U_{эл} = 15,5$ В имеет электрическое сопротивление $R_{эл} = 2,15$ Ом (рис. 2.23). Этот участок проводника охлаждается так, что его температура и сопротивле-

ние не изменяются. Определить энергию, отводимую при этом в форме тепла за время $\Delta\tau = 1,0$ ч.

Рассмотрим участок проводника как термодинамическую систему. По уравнению (2.15) имеем

$$Q_{12} = U_2 - U_1 - W_{12}.$$

Так как состояние электрического проводника не изменяется, то $U_2 = U_1$. Энергия, подводимая за время $\Delta\tau$ в форме электрической работы, может быть найдена из уравнения (2.12):

$$W_{12} = |W_{12}^{\text{эл}}| = U_{\text{эл}} I_{\text{эл}} \Delta\tau = (U_{\text{эл}}^2 / R_{\text{эл}}) \Delta\tau.$$

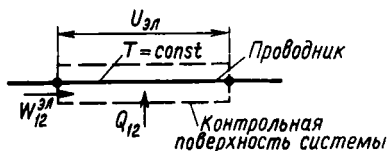


Рис. 2.23. Охлаждаемый электрический проводник.

Тогда для тепла получаем

$$Q_{12} = -W_{12}^{\text{эл}} = -\frac{U_{\text{эл}}^2}{R_{\text{эл}}} \Delta\tau,$$

и, следовательно,

$$Q_{12} = -\frac{15,5^2 \cdot 1,0 \cdot 10^{-3}}{2,15} = -0,1117 \text{ кВт} \cdot \text{ч} = -402 \text{ кДж}.$$

Тепло, отводимое при охлаждении проводника, по величине равно подводимой электрической работе. Такой процесс можно назвать *процессом преобразования электрической работы в тепло*. Процесс этот необратим, т. е. его обращение — подвод тепла с отдачей электрической работы — невозможно. Как уже отмечалось на стр. 70, подводимая к проводнику электрическая работа рассеивается (диссипируется), а диссипированная энергия отводится в рассматриваемом примере в форме тепла.

2.2.3. Первый закон термодинамики для покоящейся закрытой системы

Все рассуждения последних разделов основаны на принципе сохранения энергии, по которому энергия не может ни возникнуть, ни уничтожиться. Этот всеобщий принцип был дополнен опытным законом о том, что работа в процессах адиабатной системы не зависит от характера изменения состояния и определяется только начальным и конечным состояниями системы. Это позволило определить внутреннюю энергию как параметр состояния системы. Наконец, в качестве новой формы энергообмена было введено тепло, позволяющее количественно выразить закон сохранения энергии для процессов неадиабатной системы.

На основе указанных предпосылок Первый закон термодинамики можно количественно выразить следующей формулировкой:

Каждая закрытая система характеризуется параметром состояния — внутренней энергией U — со следующими свойствами:

1. В адиабатных процессах увеличение внутренней энергии равно подводимой к системе работе

$$(W_{12})_{ад} = U_2 - U_1 \text{ (определение внутренней энергии).}$$

2. В неадиабатных процессах подводимая к системе энергия в форме тепла Q_{12} и работы W_{12} равна увеличению ее внутренней энергии

$$Q_{12} + W_{12} = U_2 - U_1 \text{ (определение тепла).}$$

Первый закон термодинамики устанавливает количественную взаимосвязь между тремя формами энергии — теплом, работой и внутренней энергией. Тепло и работа — это две формы энергообмена, проявляющиеся при переходе потоком энергии границ системы. Внутренняя энергия является свойством (параметром состояния) системы. Первый закон позволяет выразить подводимую или отводимую от системы энергию в форме работы или тепла через изменение свойств системы, т. е. через изменение параметра состояния — внутренней энергии.

Следует заметить, что определить тепло и работу отдельно в произвольном процессе лишь по Первому закону не удастся: по изменению внутренней энергии определяется только сумма $Q_{12} + W_{12}$. Если требуется определить значения Q_{12} и W_{12} по отдельности, то необходимо располагать дополнительными данными о процессе, например, что процесс совершается адиабатной системой ($Q_{12} = 0$).

Внутренняя энергия системы, состоящей из двух подсистем A и B , равна сумме внутренних энергий этих подсистем U_A и U_B

$$U = U_A + U_B.$$

Внутренняя энергия представляет собой, таким образом, экстенсивный параметр состояния. Поэтому удельная внутренняя энергия определяется соотношением

$$u = U/m.$$

Относя также работу и тепло к массе m системы, получим Первый закон для закрытой системы в виде

$$\boxed{q_{12} + w_{12} = u_2 - u_1}.$$

Это уравнение справедливо для любого процесса в покоящейся закрытой системе. Если ограничиться обратимыми процессами для случая простой системы, то подводимая или отводимая энергия в форме работы проявится только как работа изменения объема

$$(w_{12})_{обр} = - \int_1^2 p dv.$$

Тогда по Первому закону для тепла получим

$$(q_{12})_{обр} = u_2 - u_1 + \int_1^2 p dv.$$

Как видим, теперь представляется возможным выразить через параметры состояния системы тепло $(q_{12})_{обр}$ и работу $(w_{12})_{обр}$ по отдельности (а не только в виде суммы этих двух величин). Эта возможность реализуется, если для обратимого процесса известны начальное и конечное состояния, а также характер изменения состояния.

Три величины — внутренняя энергия, тепло и работа — являются основными для Первого закона термодинамики, а вместе с тем и для понимания термодинамики в целом. Поэтому очень важно эти величины правильно понимать и строго различать.

Теплом и работой всегда называют только энергию, переносимую через границы системы. После такого переноса нет никаких оснований говорить о тепле и работе: тепло и работа становятся внутренней энергией системы. Ошибочно поэтому говорить о содержании тепла или работы в системе.

Теплообмен и совершение работы являются способами изменения внутренней энергии системы. Но невозможно разделить внутреннюю энергию на механическую (по работе) и термическую (по теплу) составляющие.

Поясним различие между теплом и работой еще раз на следующем примере. Адиабатная система, показанная на рис. 2.24, а,

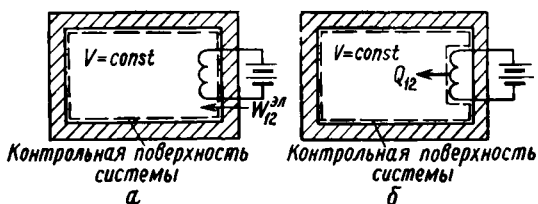


Рис. 2.24. Адиабатная система, состоящая из газа и электрического сопротивления, — подвод электрической работы (а) и неадиабатная система, состоящая только из газа (без электрического сопротивления!), — теплоподвод от сопротивления к газу (б).

состоит из газа и электрического проводника. Если пропускать по проводнику электрический ток, то к системе будет подводиться энергия в форме электрической работы, которая может быть вычислена по соотношениям, приведенным в разд. 2.1.5. Выберем затем границы системы так, как это показано на рис. 2.24, б, считая системой только газ (без проводника). Такая система получает энергию только в форме тепла. Вследствие подвода электрической работы внутренняя энергия и температура проводника повышаются, и он при возникновении разности температур отдает газу энергию в форме тепла. Таким образом, при решении вопроса о форме подвода к системе энергии (в форме тепла или работы) следует прежде всего точно определить систему, обращая внимание на расположение ее границ.

2.2.4. Первый закон термодинамики для движущейся закрытой системы

Приведенные ранее формулировки Первого закона относились к *покоящейся закрытой системе*. Распространим эти положения на *движущуюся закрытую систему*.

Запас энергии такой системы состоит из внутренней, кинетической и потенциальной энергий, причем кинетическая и потенциальная энергии также являются параметрами состояния системы. С учетом уравнений, приведенных в разд. 2.1.1 для кинетической и потенциальной энергий системы, ее энергетический запас (накопленная энергия) в каждом состоянии составляет

$$E = m \left(u + \frac{c^2}{2} + gz \right).$$

Первый закон утверждает, что изменение энергетического запаса системы равно суммарной энергии, передаваемой через границы системы в форме тепла или работы. Следовательно, для движущейся закрытой системы справедливо выражение

$$Q_{12} + W_{12} = E_2 - E_1 = U_2 - U_1 + \frac{m}{2} (c_2^2 - c_1^2) + mg(z_2 - z_1). \quad (2.16)$$

В правой части этого равенства появились наряду с изменением внутренней энергии также изменения кинетической и потенциальной энергий системы. В левой части равенства величина W_{12} выражает работу сил, изменяющих как внутреннее состояние системы, например работу изменения объема и работу вала, так и внешнее ее состояние, т. е. работу сил, перемещающих систему в целом.

Движущиеся закрытые системы рассматриваются в термодинамике лишь изредка, но значительно чаще встречаются стационарные системы.

нарные поточные процессы с движущимся веществом (см. стр. 50). Поэтому далее, в разд. 2.3, будет выведена особенно удобная для практики форма Первого закона, относящаяся не к движущейся закрытой системе, а к контрольному пространству стационарной открытой системы. С целью выяснения общих особенностей энергообмена в движущейся среде рассмотрим энергобаланс для элемента массы стационарно движущейся среды.

Элемент массы представляет собой движущуюся закрытую систему. Работа, совершаемая в такой системе, уже определялась в разд. 2.1.4; при этом учитывалась также работа сил поля, например сил тяжести, которые действуют не на поверхность (границы системы) элемента массы, а на всю массу и пропорциональны ей. Учет действия этих массовых или пространственных сил позволяет исключить в балансовом уравнении (2.16) потенциальную энергию поля тяготения. Для некоторого бесконечно малого участка процесса тогда получаем

$$dq + dw = du + d(c^2/2).$$

Согласно разд. 2.1.4, общая работа определяется следующими составляющими:

$$dw = dw^V + dw^p + dw^S + dw^G + dw^F.$$

Работа изменения объема dw^V и работа изменения давления dw^p совместно дают

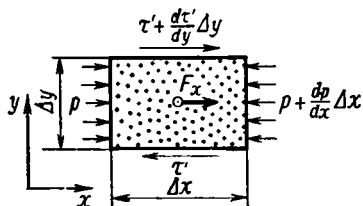
$$dw^V + dw^p = -pdv - vdp = -d(pv),$$

т. е. их сумма оказывается дифференциалом параметра состояния pv . Две следующие составляющие работы связаны с силами трения: dw^S — работа перемещения, совершаемая результирующей сил трения при поступательном движении элемента, а dw^G — работа деформации элемента массы (см. стр. 68) под действием сил трения. Работа в силовом поле обозначена dw^F . Объединяя изменение всех параметров состояния, получим одно из выражений Первого закона термодинамики для элемента массы стационарно движущегося потока

$$d\left(u + pv + \frac{c^2}{2}\right) = dq + dw^S + dw^G + dw^F. \quad (2.17)$$

Это уравнение энергетического баланса можно на основе известного из механики закона импульсов разделить на два соотношения — для изменения внутренней и кинетической энергий. По закону импульсов изменение импульса системы mc по времени равно результирующей всех сил, действующих на систему. Чтобы яснее показать сущность этого положения, ограничимся рассмот-

рением одного координатного направления и по аналогии с разд. 2.1.4 исследуем одномерное движение в направлении оси x . К силам, действующим на элемент массы в этом направлении (рис. 2.25), относятся силы давления, касательные усилия трения и результирующая сил поля F_x . Эта составляющая пропорциональна массе элемента Δm , и поэтому



$$F_x = f_x \Delta m,$$

где f_x — составляющая (вдоль оси x) ускорения сил поля.

Рис. 2.25. Давления и касательные напряжения, действующие на элемент массы вдоль оси x .

Результирующая сил, действующих в направлении оси x , равна

$$\begin{aligned} -\left(\frac{dp}{dx} \Delta x\right) (\Delta y \Delta z) + \left(\frac{d\tau'}{dy} \Delta y\right) (\Delta x \Delta z) + F_x = \\ = \left(-\frac{dp}{dx} + \frac{d\tau'}{dy}\right) \Delta x \Delta y \Delta z + f_x \Delta m. \end{aligned}$$

Изменение во времени импульса элемента массой $\Delta m = (1/v) \Delta x \Delta y \Delta z$ составляет

$$\Delta m \frac{dc}{d\tau} = \frac{1}{v} \Delta x \Delta y \Delta z \frac{dc}{d\tau};$$

тогда по закону импульсов получаем

$$\frac{dc}{d\tau} = -v \frac{dp}{dx} + v \frac{d\tau'}{dy} + f_x.$$

За время $d\tau$ элемент перемещается на отрезок $dx = cd\tau$, и поэтому из последнего соотношения получаем

$$cd\epsilon = -vdp + v \frac{d\tau'}{dy} cd\tau + f_x dx,$$

или

$$d\left(\frac{c^2}{2}\right) = -vdp + dw^S + dw^F = dw^p + dw^S + dw^F. \quad (2.18)$$

Изменение кинетической энергии элемента массы равно, таким образом, работе, совершаемой при поступательном движении элемента результирующими сил давления и трения, а также силами поля. Работа изменения объема и деформации, а также тепло непосредственно в изменении кинетической энергии не участвуют¹⁾.

¹⁾ Такое разделение факторов, влияющих на изменение внешнего и внутреннего энергетических запасов системы, представляется условным. Проявления сил трения (и вообще диссипации механической работы) снижают $d(c^2/2)$ и одновременно увеличивают du . Однако для суммы этих величин при неподвижных стенках канала оказывается $d(u + c^2/2) = dq - d(pv) + dw^F$, т. е. здесь эффекты диссипации в явной форме не выступают. — *Прим. ред.*

Эти три величины влияют только на изменение внутренней энергии, причем из уравнений (2.17) и (2.18) следует

$$du = -pdv + dw^G + dq. \quad (2.19)$$

Это соотношение совпадает с выражением Первого закона термодинамики для покоящейся закрытой системы в предположении квазистатического изменения состояния. Следовательно, внутренняя энергия элемента массы движущегося вещества изменяется за счет совершения работы изменения объема, работы деформации и вследствие теплообмена, т. е. так же, как и в случае покоящегося элемента.

Пример 2.5. Показать, что при изобарном изменении состояния вещества, движущегося при отсутствии трения и воздействии силовых полей, оно не может ускоряться путем подвода тепла.

Течение без трения соответствует обратимому процессу. При отсутствии сил трения работа перемещения dw^S и работа деформации du^G равны нулю. Тогда из уравнения (2.18) при $dw^F = 0$ для изменения кинетической энергии получим

$$d(c^2/2) = cdc = -vdp = 0,$$

т. е. при изобарном изменении состояния поток ни ускоряется, ни замедляется. Энергия, подводимая в форме тепла, равна

$$dq = du + pdv,$$

или

$$q_{12} = u_2 - u_1 + p(v_2 - v_1).$$

Подводимое тепло повышает внутреннюю энергию вещества и увеличивает его объем. Однако при изобарном изменении состояния это не приводит к изменению кинетической энергии потока.

2.2.5. Калорическое уравнение состояния

По Первому закону термодинамики внутренняя энергия является параметром состояния, так же как объем, давление или температура. Равновесное состояние простой системы однозначно определяется двумя (независимыми) параметрами, и поэтому удельная внутренняя энергия может быть выражена функцией двух параметров. Таким образом, существует соотношение

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

которое называется *калорическим* уравнением состояния по аналогии с термическим уравнением состояния

$$p = p(T, v).$$

Взаимосвязь между удельной внутренней энергией, температурой и удельным объемом, как и термическое уравнение состояния, в

общем случае весьма сложна. Ее можно определить экспериментально для каждого вещества. Правда, Второй закон термодинамики устанавливает связь между термическим и калорическим уравнениями состояния, что рассматривается в разд. 4.3.1. Тогда становится возможным по известному термическому уравнению находить калорическое уравнение состояния без экспериментальных измерений для определения u .

Внутренняя энергия является параметром состояния и поэтому выражается полным дифференциалом

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv. \quad (2.20)$$

Частная производная

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

имеет по историческим причинам особое название *удельной теплоемкости при постоянном объеме* c_v . Термин «теплоемкость» связан с устаревшим пониманием тепла как некоторого вещества, подвод которого к телу якобы вызывает изменение температуры. Предполагалось, что при одинаковом изменении температуры тело может воспринять тем больше такого «вещества», чем выше его теплоемкость. Теперь эти представления не используются и под c_v понимают только особое обозначение частной производной удельной внутренней энергии по температуре (при постоянном объеме).

Удельная внутренняя энергия простой системы, в частности жидкости или газа, является функцией двух независимых параметров состояния T и v . Гей-Люссак (1807 г.) и позднее Джоуль (1845 г.) экспериментально установили, что для удельной внутренней энергии идеальных газов справедливо особенно простое соотношение. Проведенный ими опыт по перетеканию газа уже описывался на стр. 42. Так как в этом адиабатном процессе работа не совершалась, то из уравнения

$$q_{12} + w_{12} = u_2 - u_1$$

при $q_{12} = 0$ и $w_{12} = 0$ следует

$$u(T_2, v_2) = u(T_1, v_1).$$

Гей-Люссак и Джоуль наблюдали при этом, что в пределах точности эксперимента оказалось также

$$T_2 = T_1,$$

т. е. после перетекания газа температура, как и внутренняя энергия, имела то же значение, что и до открывания вентиля.

Но удельный объем газа в этом опыте существенно увеличивался, а поэтому внутренняя энергия исследуемого газа не может зависеть от объема. Проведенные затем более точные опыты обнаружили, однако, некоторое изменение температуры в процессе перетекания, причем тем меньшее, чем ниже давление газа. При $p \rightarrow 0$, т. е. в области состояний, где справедливо термическое уравнение состояния идеального газа, внутренняя энергия оказывается функцией только температуры. Следовательно, для идеального газа в уравнение (2.20) можно подставить

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

а удельную теплоемкость c_v рассматривать как функцию одной лишь температуры

$$c_v = c_v^0(T).$$

Тогда внутренняя энергия идеального газа может быть выражена соотношением

$$u = u(T) = \int_{T_0}^T c_v^0(T) dT + u_0,$$

где константа u_0 обозначает внутреннюю энергию газа при температуре T_0 . Кроме того, для некоторых газов в определенном температурном интервале можно принимать $c_v^0 = \text{const}$ (см. разд. 5.1.3), и тогда

$$u = c_v^0(T - T_0) + u_0.$$

Состояние сложной системы определяется более чем двумя параметрами. Поэтому внутренняя энергия такой системы зависит как от T и v , так и от других, не зависящих от T и v параметров состояния. Поскольку внутренняя энергия (стр. 75) определяется работой, совершаемой в адиабатном процессе, она должна зависеть (кроме T) также от обобщенных координат X_i системы. Эти параметры состояния входят (стр. 73) наряду с обобщенными силами y_i в выражение для работы в обратимом процессе

$$dW_{\text{обр}} = \sum y_i dX_i.$$

В случае простой системы объем $V = X_1$ представляет собой единственную обобщенную координату, а работа обратимого процесса — только работу изменения объема, где $-p$ выступает как единственная обобщенная сила. В качестве других обобщенных координат для сложных систем в разд. 2.1.5 указывались величина поверхности и электрический заряд.

Калорическое уравнение состояния сложных систем имеет вид

$$U = U(T, X_1, X_2, \dots),$$

причем X_1 может быть объемом. Каждая обобщенная координата описывает изменение энергии системы вследствие совершения одного вполне определенного вида работы, например работы изменения объема, работы изменения поверхности или работы изменения заряда электрохимического элемента либо конденсатора. Но внутренняя энергия может изменяться также и без совершения работы (вследствие теплообмена), и поэтому калорическое уравнение состояния должно содержать наряду с обобщенными координатами и другую переменную. Такой переменной служит температура, изменяющаяся вместе с внутренней энергией при постоянстве обобщенных координат. Следовательно, внутренняя энергия сложной системы с числом n обобщенных координат определяется $n + 1$ независимыми параметрами.

Пример 2.6. Воздух сжимается в адиабатном цилиндре от начального состояния $p_1 = 1,2$ бар, $t_1 = 25^\circ \text{C}$ до конечной температуры $t_2 = 100^\circ \text{C}$. Определить необходимую работу сжатия w_{12} и конечное давление p_2 , максимально возможное в заданных условиях.

По Первому закону для закрытой системы имеем

$$q_{12} + w_{12} = u_2 - u_1,$$

откуда для адиабатной системы ($q_{12} = 0$) получаем

$$w_{12} = u_2 - u_1.$$

Будем рассматривать воздух как идеальный газ; тогда его удельная внутренняя энергия зависит только от температуры. Кроме того, примем удельную теплоемкость постоянной: $c_v^0 = 0,717$ кДж/(кг·К). При этих условиях

$$u_2 - u_1 = c_v^0 (t_2 - t_1) = 0,717 (100 - 25) = 53,8 \text{ кДж/кг},$$

причем затраченная работа составляет

$$w_{12} = 53,8 \text{ кДж/кг}.$$

Так как внутренняя энергия зависит только от температуры, то работа w_{12} не зависит от давлений p_1 и p_2 . Наибольшее конечное давление p_2 достигается при обратимом сжатии. При необратимом сжатии до той же конечной температуры t_2 и с такой же затратой работы будет достигаться более низкое конечное давление p_2 . Для работы в обратимом процессе справедливо выражение

$$(w_{12})_{\text{обр}} = - \int_1^2 p dv = c_v^0 (T_2 - T_1).$$

Установим теперь для квазистатического изменения состояния при обратимом адиабатном процессе зависимость p от v или T . Для этого рассмотрим элемен-

тирное квазистатическое изменение состояния

$$-dw_{\text{обр}} = pdv = -c_v^0 dT.$$

Из термического уравнения состояния идеального газа

$$pv = RT$$

после дифференцирования находим

$$pdv = RdT - vdp = RdT - RT \frac{dp}{p}.$$

Таким образом, для изменения состояния получаем

$$RdT - RT \frac{dp}{p} = -c_v^0 dT,$$

откуда

$$\frac{dp}{p} = \frac{c_v^0 + R}{R} \frac{dT}{T}.$$

Интегрируем теперь в интервале от начального состояния до конечного, имеем

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{c_v^0 + R}{R} \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

Следовательно, в обратимом адиабатном процессе с идеальным газом зависимость между давлением и температурой имеет вид

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{(c_v^0 + R)/R}.$$

Для воздуха при $R = 0,287$ кДж/(кг·К) и $c_v^0 = 0,717$ кДж/(кг·К) получаем

$$p_2 = p_1 \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{3,50} = 1,2 \left(\frac{373}{298} \right)^{3,50} = 2,63 \text{ бар}.$$

Этот результат выражает наибольшее конечное давление, достижимое при адиабатном сжатии до конечной температуры $t_2 = 100^\circ \text{C}$.

2.3. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ ДЛЯ СТАЦИОНАРНЫХ ПОТОЧНЫХ ПРОЦЕССОВ

2.3.1. Техническая работа

В технических приложениях термодинамики часто встречаются устройства со стационарными (во времени) потоками вещества. Выведем здесь для такого стационарного поточного процесса (разд. 1.4.6) особую форму Первого закона термодинамики,

представляющую энергетический баланс контрольного пространства, т. е. энергобаланс *открытой* системы (см. стр. 24), а не элемента движущегося вещества, являющегося подвижной *закрытой* системой. Первый закон термодинамики в этой форме можно применить к техническим устройствам, не требуя точных данных о процессах, протекающих внутри контрольного пространства. В энергетическом балансе используются только величины, определяемые на контрольной поверхности.

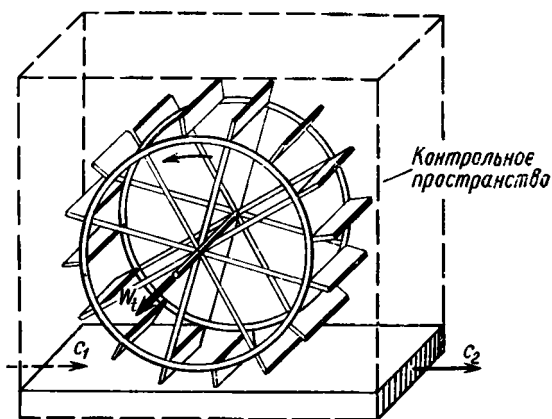


Рис. 2.26. Контрольное пространство, через границу которого передается техническая работа в виде работы на валу.

Одна из этих величин — техническая работа W_t , которую поясним с помощью рис. 2.26. Движущееся вещество в отличие от покоящегося может вращать колесо с лопатками, например водяное колесо (рис. 2.26) или лопаточную решетку турбины, с *отдачей* работы на валу через границу открытой системы. Это важное для технических приложений проявление работы называют *технической работой*. В общем случае техническая работа определяется как энергия, переходящая при стационарном поточном процессе в форме работы через контрольную поверхность, за исключением входного и выходного сечений потока. Работа, совершаемая потоком в этих сечениях (работа проталкивания), не относится к технической работе. В рассматриваемом примере (рис. 2.26) техническая работа переходит границу контрольного пространства в виде работы на валу. Кроме того, согласно приведенному выше общему определению, к технической работе следует отнести также электрическую работу, подводимую или отводимую через границы контрольного пространства.

Обозначим техническую работу, совершаемую за промежуток времени $\Delta\tau = \tau_2 - \tau_1$, символом W_{t12} . При стационарном поточ-

ном процессе работа $W_{t_{12}}$ пропорциональна времени $\Delta\tau$, поэтому отношение

$$P_{12} = W_{t_{12}}/\Delta\tau$$

постоянно по времени и не зависит от величины $\Delta\tau$. Величина P_{12} называется *мощностью* (механической или электрической).

При стационарном поточном процессе мощность постоянна. Часто техническую работу $W_{t_{12}}$, совершаемую за промежуток времени $\Delta\tau$, относят к массе Δm среды, протекающей через контрольное пространство за тот же промежуток времени. Тогда получают удельную техническую работу

$$w_{t_{12}} = W_{t_{12}}/\Delta m.$$

Если учесть соотношение для постоянного во времени массового расхода (см. стр. 51)

$$\dot{m} = \Delta m/\Delta\tau,$$

то получим важную зависимость между мощностью и удельной технической работой в стационарном поточном процессе

$$P_{12} = \dot{m}w_{t_{12}}.$$

2.3.2. Первый закон термодинамики для стационарного поточного процесса

Для вычисления технической работы воспользуемся рис. 2.27, на котором схематически показано контрольное пространство. Параметры состояния потока вещества во входном сечении обозначим индексом 1, а в выходном — индексом 2. Процесс предположим стационарным при любых изменениях состояния (нестатических или квазистатических) между равновесными состояниями потока вещества 1 и 2. Обозначим техническую работу, воспринимаемую системой, через $W_{t_{12}}$, а подводимое тепло — через Q_{12} . Процесс относится к промежутку времени $\Delta\tau$, в течение которого поток вещества массой Δm поступает в контрольное пространство (открытой системы) через входное сечение 1 и одновременно покидает его при той же массе Δm через выходное сечение 2.

В дальнейшем заменим открытую систему закрытой с прибавлением массы Δm к веществу открытой системы. Величину Δm будем считать настолько малой, что состояние вещества здесь можно характеризовать однозначными параметрами. На рис. 2.28 представлены три состояния условной закрытой системы, состоящей из вещества, относящегося к открытой системе, с добавлением величины Δm . На рис. 2.28, а показано начало поступления мас-

сы Δm в контрольное пространство (открытой системы), а на рис. 2.28, б — промежуточное состояние, когда часть массы поступила в открытую систему, причем эта часть равна расходу из открытой системы через выходное сечение. В конечном состоянии (рис. 2.28, в) рассматриваемой условно закрытой системы по-

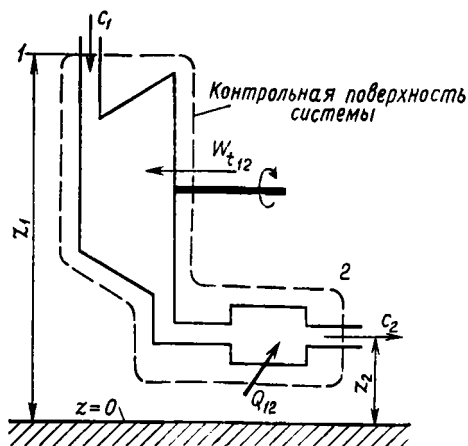


Рис. 2.27. Схема открытой системы.

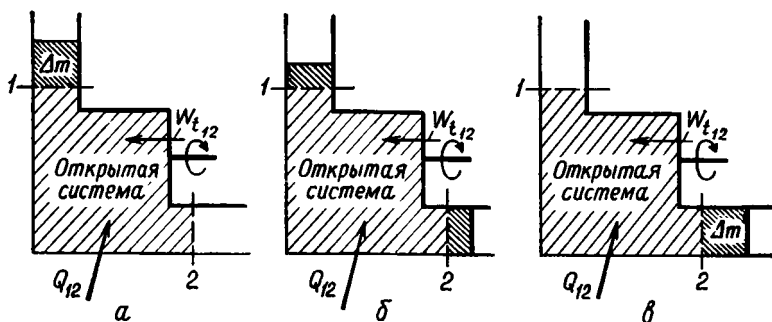


Рис. 2.28. Условно закрытая система, состоящая из вещества открытой системы, находящегося между сечениями 1 и 2, и массы Δm .

а — масса Δm в момент входа в открытую систему; б — промежуточное состояние; в — масса Δm в момент выхода из открытой системы.

ступенне массы Δm через входное сечение открытой системы закончено с появлением за выходным сечением равного по величине количества вещества Δm .

Применим теперь закон сохранения энергии к закрытой системе по рис. 2.28. Так как движение вещества играет существен-

ную роль, следует учесть также кинетическую и потенциальную энергии. Тогда для условно закрытой системы получим

$$Q_{12} + W_{12} = E_2 - E_1. \quad (2.21)$$

Запас энергии закрытой системы E состоит из определенного (не изменяющегося в процессе) запаса энергии открытой системы E' и из энергии, накопленной массой Δm :

$$E = E' + \Delta m \left(u + \frac{c^2}{2} + gz \right).$$

В начале процесса масса Δm находится в состоянии 1 (вход в открытую систему), и поэтому

$$E_1 = E' + \Delta m \left(u_1 + \frac{c_1^2}{2} + gz_1 \right).$$

Соответственно для конечного состояния 2, когда масса Δm покидает систему, имеем

$$E_2 = E' + \Delta m \left(u_2 + \frac{c_2^2}{2} + gz_2 \right).$$

Тогда по уравнению (2.21) получим

$$Q_{12} + W_{12} = \Delta m \left(u_2 + \frac{c_2^2}{2} + gz_2 \right) - \Delta m \left(u_1 + \frac{c_1^2}{2} + gz_1 \right). \quad (2.22)$$

Здесь Q_{12} — тепло, подводимое во время процесса к условно закрытой системе; оно совпадает с теплом, переходящим контрольную поверхность. Общая работа W_{12} состоит из технической работы $W_{t_{12}}$, переходящей границы системы в связи с вращением вала, и из работы изменения объема, совершаемой во входном и выходном сечениях. Объем условно закрытой системы вследствие поступления массы Δm уменьшается на величину $\Delta V_1 = -v_1 \Delta m$. Во входном сечении давление p_1 неизменно (равновесное состояние!), и, следовательно, работа изменения объема равна $p_1 v_1 \Delta m$. В выходном сечении работа изменения объема отрицательна, так как объем закрытой системы увеличивается, причем величина этой работы составляет $-p_2 v_2 \Delta m$. Тогда получим

$$W_{12} = W_{t_{12}} + p_1 v_1 \Delta m - p_2 v_2 \Delta m = W_{t_{12}} - \Delta m (p_2 v_2 - p_1 v_1).$$

Разность $p_2 v_2 - p_1 v_1$ называют удельной *работой проталкивания* (Verschiebearbeit; в литературе на английском языке — flow-work). Она определяется только параметрами состояния во входном

и выходном сечениях. Из уравнения (2.22) далее получаем

$$Q_{12} + W_{t_{12}} - \Delta m (p_2 v_2 - p_1 v_1) = \Delta m \left(u_2 + \frac{c_2^2}{2} + g z_2 \right) - \Delta m \left(u_1 + \frac{c_1^2}{2} + g z_1 \right). \quad (2.23)$$

Это уравнение справедливо для промежутка времени $\Delta\tau$, в течение которого масса Δm поступает в открытую систему, а такая же масса покидает ее через выходное сечение. При стационарных процессах результат не зависит от величины промежутка времени $\Delta\tau$; при этом остаются постоянными следующие величины:

массовый расход

$$\dot{m} = \Delta m / \Delta\tau,$$

поток тепла

$$\dot{Q}_{12} = Q_{12} / \Delta\tau,$$

мощность

$$P_{12} = W_{t_{12}} / \Delta\tau.$$

Тогда, разделив уравнение (2.23) на $\Delta\tau$, получим

$$\dot{Q}_{12} + P_{12} = \dot{m} \left(u_2 + p_2 v_2 + \frac{c_2^2}{2} + g z_2 \right) - \dot{m} \left(u_1 + p_1 v_1 + \frac{c_1^2}{2} + g z_1 \right).$$

Появившаяся в этом соотношении сумма $u + pv$, так же как удельная внутренняя энергия, давление и удельный объем, представляет собой параметр состояния. Эту величину называют *энтальпией*:

$$H = U + pV,$$

причем для *удельной энтальпии*

$$h = \frac{H}{m} = u + pv.$$

Таким образом, получаем выражение Первого закона для стационарного поточного процесса

$$\boxed{\dot{Q}_{12} + P_{12} = \dot{m} \left[h_2 - h_1 + \frac{1}{2} (c_2^2 - c_1^2) + g (z_2 - z_1) \right]}. \quad (2.24)$$

Если отнести все величины к массовому расходу среды \dot{m} , то уравнение будет состоять только из удельных величин

$$\boxed{\dot{q}_{12} + w_{12} = h_2 - h_1 + \frac{1}{2} (c_2^2 - c_1^2) + g(z_2 - z_1)}. \quad (2.25)$$

Сумма затрат тепла и технической работы равна сумме изменений энтальпии, кинетической и потенциальной энергий вещества, протекающего через контрольное пространство в стационарном поточном процессе. Это уравнение справедливо для любого стационарного поточного процесса, в том числе и для необратимого процесса с нестатическим изменением состояния.

Уравнения (2.24) и (2.25) содержат только величины, измеряемые на границах открытой системы, а потому применимы и в случаях, когда процессы в системе не являются в строгом смысле стационарными. Это означает, что Первый закон в указанной форме справедлив, если параметры состояния внутри открытой системы не остаются в точности неизменными во времени. Такое требование должно выполняться только для параметров состояния во входном и выходном сечениях и для потоков энергии, переходящих границу системы. Следовательно, в системе допустимо, например, возникновение турбулентности, в частности, непосредственно за дроссельным устройством (рис. 1.23). В этом случае сечения 1 и 2 следует располагать на таком удалении от диафрагмы, чтобы в них соблюдались стационарные условия.

Первый закон для стационарных поточных процессов можно распространить на открытые системы с несколькими потоками вещества. Тогда вместо уравнения (2.24) получим

$$\dot{Q} + P = \sum_{\text{вых}} \dot{m}_i \left(h_i + \frac{c_i^2}{2} + gz_i \right) - \sum_{\text{вх}} \dot{m}_j \left(h_j + \frac{c_j^2}{2} + gz_j \right).$$

В этом соотношении, как и ранее, \dot{Q} — поток тепла и P — мощность, передаваемые через границы системы. Первая сумма в правой части уравнения относится ко всем выходящим потокам вещества, могущим различаться по массовому расходу и состоянию. Вторая сумма относится соответственно ко всем потокам вещества на входе.

Разность энтальпий вещества $h_2 - h_1$ в уравнении (2.25) может быть вычислена в предельном случае *обратимого* стационарного поточного процесса по изменению состояния вещества при протекании через контрольное пространство. Из соотношения, определяющего понятие энтальпии, следует

$$h_2 - h_1 = u_2 - u_1 + p_2 v_2 - p_1 v_1.$$

Изменение внутренней энергии среды $u_2 - u_1$ между выходным и входным сечениями можно рассматривать также в качестве изменения энергии элемен-

та среды как подвижной закрытой системы при прохождении им контрольного пространства. Здесь в соответствии с разд. 2.2.4 справедливо выражение

$$u_2 - u_1 = q_{12} + w_{12}.$$

В случае *обратимого процесса* работа w_{12} , вызывающая изменение внутренней энергии, состоит только из работы изменения объема (см. стр. 59). Поэтому получаем

$$u_2 - u_1 = (q_{12})_{\text{обр}} - \int_1^2 p dv$$

и

$$h_2 - h_1 = (q_{12})_{\text{обр}} - \int_1^2 p dv + p_2 v_2 - p_1 v_1.$$

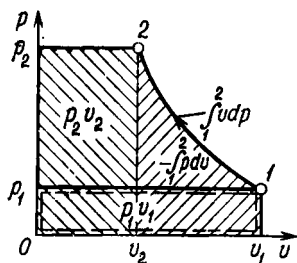


Рис. 2.29. Представление интеграла $\int_1^2 v dp$ как площади между линией изменения состояния и осью давления p .

Три последние составляющие этого равенства могут быть сведены к общему интегральному выражению (рис. 2.29), с учетом которого имеем

$$h_2 - h_1 = (q_{12})_{\text{обр}} + \int_1^2 v dp.$$

Если далее учесть соотношение

$$(q_{12})_{\text{обр}} + (w_{t_{12}})_{\text{обр}} = h_2 - h_1 + \frac{1}{2} (c_2^2 - c_1^2) + g(z_2 - z_1),$$

то после подстановки получим выражение для удельной технической работы в обратимом стационарном поточном процессе

$$(w_{t_{12}})_{\text{обр}} = \int_1^2 v dp + \frac{1}{2} (c_2^2 - c_1^2) + g(z_2 - z_1).$$

Для повышения давления вещества ($dp > 0$) или увеличения его кинетической и потенциальной энергии к веществу необходимо подводить техническую работу. Вещество может отдавать техническую работу при снижении давления либо уменьшении его кинетической и потенциальной энергий. Изменение объема при этом не обязательно; отдавать техническую работу может также и несжимаемое вещество ($v = \text{const}$).

Применение полученных в этом разделе соотношений для стационарных поточных процессов в технических устройствах под-

робно рассматриваются в гл. 6. Здесь ограничимся только следующим примером.

Пример 2.7. В качестве простого, но поучительного примера использования Первого закона термодинамики применительно к стационарному поточному процессу рассмотрим гидростанцию (рис. 2.30). Границы контрольного пространства расположим так, чтобы во входном и выходном сечениях скорость воды была пренебрежимо малой: $c_1 = c_2 \approx 0$. Кроме того, входное и

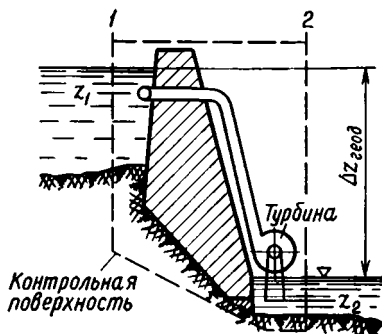


Рис. 2.30. Схема гидростанции с контрольной поверхностью.

выходное сечения расположим на одинаковой глубине по отношению к уровням верхнего и нижнего бьефов так, чтобы разность высот $z_1 - z_2$ была равна разности геодезических отметок бьефов

$$z_1 - z_2 = \Delta z_{\text{геод.}}$$

Учитывая пренебрежимо малую разность давлений воздуха, полагаем также $p_1 = p_2$. Контрольное пространство адиабатно ($q_{12} = 0$). Воду с достаточным приближением будем считать несжимаемой жидкостью, т. е. полагать ее удельный объем неизменным.

По общему уравнению Первого закона для стационарных поточных процессов имеем

$$q_{12} + w_{t_{12}} = h_2 - h_1 + \frac{1}{2} (c_2^2 - c_1^2) + g(z_2 - z_1).$$

С учетом принятых допущений техническая работа водяной турбины составит

$$w_{t_{12}} = h_2 - h_1 + g(z_2 - z_1) = u_2 - u_1 + (p_2 - p_1)v + g(z_2 - z_1),$$

и, следовательно,

$$w_{t_{12}} = -g\Delta z_{\text{геод}} + u_2 - u_1.$$

Таким образом, отдаваемая турбиной работа совершается за счет потенциальной энергии воды в поле земного тяготения. Внутренняя энергия воды не используется; напротив, вследствие трения оказывается $u_2 > u_1$. Величина $u_2 - u_1$, по существу, отражает потери по сравнению с обратимым процессом. Действительно, здесь имеем

$$(w_{t_{12}})_{\text{обп}} = \int_1^2 v dp + \frac{1}{2} (c_2^2 - c_1^2) + g(z_2 - z_1)$$

и при $v = \text{const}$

$$(w_{t_{12}})_{\text{обр}} = v(p_2 - p_1) + \frac{1}{2} (c_2^2 - c_1^2) + g(z_2 - z_1) = g(z_2 - z_1),$$

т. е. в рассматриваемых условиях

$$(w_{t_{12}})_{\text{обр}} = -g\Delta z_{\text{геод}}.$$

Потери проявляются в изменении отдаваемой турбиной работы при повышении внутренней энергии воды, т. е. при соответствующем ее нагреве. Однако увеличение температуры воды здесь незначительно. К. п. д. рассматриваемой установки можно выразить соотношением

$$\eta = \frac{-(w_{t_{12}})}{-(w_{t_{12}})_{\text{обр}}} = 1 - \frac{u_2 - u_1}{g\Delta z_{\text{геод}}}.$$

Изменение внутренней энергии воды в первом приближении определяется равенством

$$u_2 - u_1 = c_v(T_2 - T_1) = 4,19(T_2 - T_1).$$

Тогда для повышения температуры воды получаем выражение

$$T_2 - T_1 = \frac{u_2 - u_1}{c_v} = (1 - \eta) g\Delta z_{\text{геод}} \frac{1}{c_v}.$$

Примем $\eta = 0,9$ и разность уровней $\Delta z_{\text{геод}} = 100$ м, что дает

$$T_2 - T_1 = \frac{0,1 \cdot 9,81 \cdot 100}{4,19 \cdot 10^3} = 0,023 \text{ К.}$$

Несмотря на очень малое повышение температуры воды, указанный эффект имеет значение для определения к. п. д. гидростанций. Естественно, что при этом используется уточненное калорическое уравнение состояния воды, а не приведенное здесь приближенное соотношение.

2.3.3. Нестационарные процессы в открытых системах. Энергия потока

При выводе Первого закона для стационарных поточных процессов использовалась условно закрытая система, что позволило применить установленное ранее соотношение для случая закрытой системы. Теперь, исходя непосредственно из энергобаланса открытой системы, распространим вывод на нестационарные процессы.

Энергетический баланс открытой системы (контрольного пространства) имеет следующую общую форму:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Суммарная энергия, подводимая или отво-} \\ \text{димая через границы системы в форме теп-} \\ \text{ла, работы и с потоком вещества} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Изменение запаса} \\ \text{энергии открытой} \\ \text{системы} \end{array} \right\}.$$

Тепло и работа в рассматриваемом случае передаются только через ту часть границы системы, которую не пересекает поток

вещества. Тепло движущаяся среда не передает, так как между входным и выходным сечениями отсутствуют конечные разности температур. Работа через эти сечения также не переносится, поскольку в данном случае участки границы системы неподвижны. Подвижной частью границы системы является только участок пересечения ее с валом: здесь энергия передается в виде технической работы.

Для определения энергии, которая переносится потоком вещества через пространство между неподвижными входным и выходным сечениями открытой системы, рассмотрим элемент массы Δm , пересекающий границу системы в сечении B (рис. 2.31). Энергия элемента массы Δm , перенесенная за время Δt через неподвижное сечение B , состоит из запаса энергии элемента

$$\left(u + \frac{c^2}{2} + gz\right) \Delta m$$

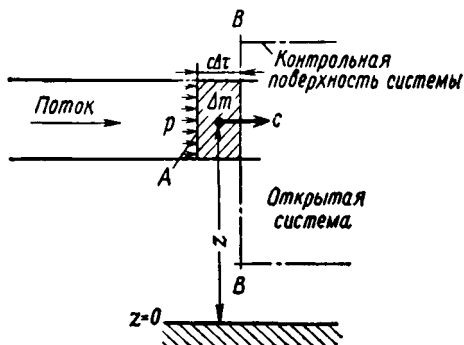


Рис. 2.31. Элемент массы движущегося вещества при пересечении неподвижных границ открытой системы.

и работы проталкивания, совершаемой веществом, движущимся непосредственно вслед за элементом массы Δm , при перемещении его на отрезке $c\Delta t$. При площади сечения потока A для работы проталкивания получим

$$(pA)(c\Delta t) = pv\Delta m.$$

Поэтому за время Δt с движущимся через неподвижное сечение B элементом массы Δm переносится энергия

$$\left(u + pv + \frac{c^2}{2} + gz\right) \Delta m.$$

Следовательно, если поток вещества поступает в открытую систему, то ее энергетический запас повышается не только на величину внутренней, кинети-

ческой и потенциальной энергии поступившего вещества, но также и на величину $pv\Delta t$. Удельная энергия pv становится накопленной веществом, но не в связи с его составом, скоростью или положением в поле тяготения. Эта энергия проявляется только потому, что элемент массы Δm входит как составная часть в сплошной поток вещества, протекающий через границу системы. В литературе на английском языке произведение pv называется *specific flow energy*; будем называть ее *удельной энергией потока* (spez. Strömungsenergie)¹⁾.

Энергия потока pv проявляется, только если речь идет об энергии, которая переносится через неподвижный участок *протекающим там веществом*. В случае закрытой системы такая составляющая энергии отсутствует: здесь запас энергии элемента массы состоит только из внутренней, кинетической и потенциальной энергий. Однако энергия потока pv должна учитываться для вещества, пересекающего границу открытой системы, при составлении энергобаланса такой системы. При выводе Первого закона для стационарных поточных процессов (разд. 2.3.2) составлялся энергобаланс подвижной закрытой системы, и тогда энергия потока не проявлялась. Слагаемое pv возникло там вследствие работы изменения объема рассматривавшейся закрытой системы. Физический смысл величины pv определяется характером системы: в случае закрытой системы с подвижными границами энергия pv проявляется как работа изменения объема — в виде работы проталкивания; в случае открытой системы с неподвижными границами величина pv представляет собой энергию, которая переносится через границу системы с потоком вещества.

Если dm_1 — масса, поступающая в открытую систему через сечение 1, то с нею переносится энергия

$$\left(u_1 + p_1v_1 + \frac{c_1^2}{2} + gz_1\right) dm_1 = \left(h_1 + \frac{c_1^2}{2} + gz_1\right) dm_1.$$

Соответственно энергия, покидающая через выходное сечение систему с массой dm_2 , составит

$$\left(h_2 + \frac{c_2^2}{2} + gz_2\right) dm_2.$$

Если к системе подводится энергия в форме тепла dQ и технической работы dW_t , то на основе приведенной выше общей формы энергобаланса открытой системы получим

$$dQ + dW_t + \left(h_1 + \frac{c_1^2}{2} + gz_1\right) dm_1 - \left(h_2 + \frac{c_2^2}{2} + gz_2\right) dm_2 = dE. \quad (2.26)$$

Здесь величина dE характеризует изменение во времени запаса энергии открытой системы

$$E = \int \left(u + \frac{c^2}{2} + gz\right) dm.$$

¹⁾ В немецкой литературе величину pv часто называют энергией давления. Это название неудачно, поскольку оно может вызвать ложное представление, что всякая система обладает энергией pv , соответствующей своему давлению. Энергией pv следует характеризовать только движущуюся среду при переходе ею неподвижной границы открытой системы.

При этом интегрирование выполняется по всей массе, содержащейся в открытой системе. Уравнение (2.26) справедливо также и для *нестационарных процессов*, так как все дифференциалы относятся ко времени как к независимой переменной. Если процесс протекает в промежутке времени от τ_α до τ_β , то после интегрирования получаем

$$Q_{\alpha\beta} + W_{t\alpha\beta} = E_\beta - E_\alpha + \int_{m_2(\tau_\alpha)}^{m_2(\tau_\beta)} \left(h_2 + \frac{c_2^2}{2} + gz_2 \right) dm_2 - \\ - \int_{m_1(\tau_\alpha)}^{m_1(\tau_\beta)} \left(h_1 + \frac{c_1^2}{2} + gz_1 \right) dm_1,$$

где $Q_{\alpha\beta}$ — тепло, передаваемое за время $\tau_\beta - \tau_\alpha$; $W_{t\alpha\beta}$ — техническая работа, совершаемая за это же время; E_α и E_β — запас энергии открытой системы соответственно в моменты времени τ_α и τ_β .

Для *стационарного* поточного процесса это уравнение существенно упрощается, поскольку отпадает необходимость учета зависимости энергии от времени. Энергия, накопленная открытой системой, остается неизменной ($dE = 0$), и, кроме того, $\dot{m}_1 = \dot{m}_2 = \dot{m}$. Если учесть, что при этом

$$q_{12} = \frac{dQ}{dm},$$

а также

$$w_{t_{12}} = dW_t/dm,$$

то из уравнения (2.26) получим выражение Первого закона для стационарных поточных процессов в форме соотношения (2.25)

$$q_{12} + w_{t_{12}} = h_2 - h_1 + \frac{1}{2} (c_2^2 - c_1^2) + g(z_2 - z_1).$$

Пример 2.8. (Для этого примера предполагается, что известны параметры состояния в области насыщения и таблицы свойств вещества из разд. 4.2.2 и 4.3.2.)

Газовый баллон объемом $V = 2,00$ дм³ содержит холодильный агент фреон-12 (CF₂Cl₂) в газообразном состоянии при 20° С и давлении $p_\alpha = 1,005$ бар ($v_\alpha = 196,7$ дм³/кг, $h_\alpha = 303,76$ кДж/кг). Баллон присоединен для заполнения к трубопроводу с потоком газообразного фреона-12 при $p_1 = 6,541$ бар, $t_1 = 50^\circ$ С и $h_1 = 315,94$ кДж/кг (рис. 2.32). Баллон заполняется так, что при неизменной температуре 20° С 80% его объема занимает насыщенная жидкость, а остальной объем — сухой насыщенный пар фреона-12. Определить количество фреона-12, поступившего в баллон, и отвод тепла во время заполнения.

Указанные выше удельный объем и энтальпии, а также приведенные далее параметры состояния насыщения при 20° С приняты по таблицам свойств фреона-12¹⁾.

При $t = 20^\circ \text{C}$ имеем $p_s = 5,691$ бар, $v' = 0,7528$ дм³/кг, $v'' = 31,02$ дм³/кг; $h' = 153,73$ кДж/кг, $h'' = 296,78$ кДж/кг.

До начала процесса заполнения в баллоне содержится газообразный фреон-12 массой

$$m_a = \frac{V}{v_a} = \frac{2,00}{196,7} = 0,0102 \text{ кг.}$$

Масса m_3 в конце заполнения состоит из составляющих — насыщенной жидкости и сухого насыщенного пара:

$$m_3 = m'_3 + m''_3 = \frac{0,8V}{v'} + \frac{0,2V}{v''} = \frac{1,60}{0,7528} + \frac{0,40}{31,02} = 2,128 + 0,013 = 2,141 \text{ кг.}$$

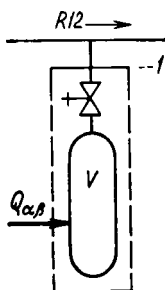


Рис. 2.32. Заполнение газового баллона с холодильным агентом (фреон-12) из трубопровода.

Таким образом, масса поступившего фреона равна

$$m_3 - m_a = 2,131 \text{ кг.}$$

С целью определения количества отведенного тепла воспользуемся Первым законом термодинамики для контрольного пространства, показанного на рис. 2.32. Здесь границу системы пересекает только один поток вещества, и поэтому

$$dQ + dW_t + \left(h_1 + \frac{c_1^2}{2} + gz_1 \right) dm_1 = dE.$$

Пренебрегая кинетической и потенциальной энергиями, при $dW_t = 0$ имеем

$$dQ + h_1 dm_1 = dU,$$

где U — внутренняя энергия фреона-12, находящегося в сосуде. Так как состояние поступающего фреона-12 во времени неизменно, то после интегрирования получаем

$$Q_{αβ} = -h_1 (m_3 - m_a) + U_3 - U_a.$$

Внутренняя энергия газообразного фреона-12 до заполнения равна

$$U_a = m_a u_a = m_a (h_a - p_a v_a) = 0,0102 (303,76 - 1,005 \cdot 10^2 \cdot 196,7 \cdot 10^{-3}) = 2,9 \text{ кДж.}$$

¹⁾ Baehr H. D., Hicken E., Die thermodynamischen Eigenschaften von CF_2Cl_2 (R12) im Kältetechnisch wichtigen Zustandsbereich, *Kältetechnik*, 17, 143—150 (1965).

Внутренняя энергия влажного пара после заполнения определяется выражением

$$U_{\beta} = m_3' u' + m_3'' u'' = m_3' (h' - p_s v') + m_3'' (h'' - p_s v'') = m_3' h' + m_3'' h'' - p_s V,$$

где p_s — давление насыщения фреона-12 при 20°C . Следовательно,

$$U_{\beta} = 2,128 \cdot 153,73 + 0,013 \cdot 296,78 - 5,691 \cdot 10^2 \cdot 2,00 \cdot 10^{-3} = 329,8 \text{ кДж.}$$

Тогда для тепла получаем

$$Q_{\alpha\beta} = -315,94 \cdot 2,131 + (329,8 - 2,9) = -346 \text{ кДж.}$$

Таким образом, при заполнении газового баллона тепло от него должно отводиться, чтобы при сохранении неизменной начальной температуры 20°C поступающий газ сконденсировался.

2.3.4. Энтальпия

Как показано в разд. 2.3.3, движущаяся среда, пересекающая границы контрольного пространства, вносит в открытую систему наряду с удельной внутренней энергией u , кинетической и потенциальной энергиями также удельную энергию потока pv . В уравнении Первого закона слагаемые u и pv объединены в удельную энтальпию

$$h = u + pv.$$

Поскольку энтальпия представляет собой параметр состояния, ее можно представить в виде функции двух независимых параметров, например термических параметров T и p . Эта функциональная зависимость

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

аналогично соотношению $u = u(T, v)$ также называется *калорическим уравнением состояния*. Такая зависимость определяется обычно по термическому уравнению состояния $v = v(T, p)$ на основе общих термодинамических соотношений, которые будут рассмотрены в разд. 4.3.1.

В дифференциале удельной энтальпии

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

частную производную

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

называют *удельной теплоемкостью при постоянном давлении*. Это название также сохранилось еще со времени вещественной теории тепла.

Используя c_p , можно вычислить разность энтальпий между состояниями с одинаковым давлением

$$h(T_2, p) - h(T_1, p) = \int_{T_1}^{T_2} c_p(T, p) dT.$$

Вычисления упрощаются, если пренебречь (для небольшого интервала температуры $T_2 - T_1$) зависимостью c_p от температуры. Тогда получаем

$$h(T_2, p) - h(T_1, p) = c_p(T_2 - T_1).$$

Во многих случаях можно не учитывать зависимость энтальпии от давления, например для жидкостей и твердых тел. Тогда вычисление разности энтальпий по c_p допустимо производить и для состояний с различными давлениями.

Удельная энтальпия идеальных газов вообще не зависит от давления; тогда

$$h = u + pv = u(T) + RT = h(T).$$

Следовательно, идеальный газ характеризуется особенно простыми калорическими уравнениями состояния: внутренняя энергия и энтальпия в этом случае будут только функциями температуры. Это справедливо также и для удельной теплоемкости

$$c_p^0(T) = \frac{dh}{dT} = \frac{du}{dT} + R = c_v^0(T) + R,$$

откуда

$$c_p^0(T) - c_v^0(T) = R.$$

Несмотря на то что c_p^0 и c_v^0 являются функциями температуры, их разность не зависит от T и равна газовой постоянной R идеального газа.

Пример 2.9. Воздух протекает через дроссельное устройство, представляющее собой препятствие или заграждение в канале, например задвижку, вентиль или мерную шайбу (рис. 2.33). Вследствие дросселирования давление воздуха, имеющего начальную температуру $T_1 = 300,0$ К, снижается от $p_1 = 10,0$ бар до $p_2 = 7,0$ бар. Пренебрегая изменением кинетической и потенциальной энергий, определить температуру T_2 . Как изменится результат, если учесть кинетическую энергию, полагая, что скорость $c = 20$ м/с одинакова в поперечных сечениях A_1 и A_2 канала, расположенных соответственно до и после дроссельного устройства?

Выберем контрольную поверхность, как это показано на рис. 2.33. По Первому закону термодинамики для стационарного поточного процесса справедливо выражение

$$q_{12} + w_{12} = h_2 - h_1 + \frac{1}{2} (c_2^2 - c_1^2) + g(z_2 - z_1).$$

В заданных условиях техническая работа не совершается ($w_{t_{12}} = 0$) и открытая система адиабатна ($q_{12} = 0$); поэтому, пренебрегая кинетической и потенциальной энергиями, получаем

$$h_2 = h_1,$$

т. е. энтальпия потока движущейся среды за дроссельным устройством и перед ним одинакова¹⁾. Исходя из этого, по p_2 и $h_2 = h_1$ при известном калорическом уравнении состояния можно вычислить температуру T_2 .

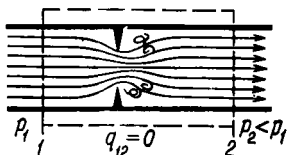


Рис. 2.33. Схема адиабатного дросселирования.

Если воздух рассматривать как идеальный газ, то получим $T_2 = T_1 = 300,0$ К, так как энтальпия идеального газа зависит только от температуры. Несмотря на снижение давления, изменение температуры идеального газа не происходит. Однако при дросселировании реального газа, энтальпия которого зависит также от давления, наблюдается изменение температуры. Это явление называется *эффектом Джоуля—Томсона*. Для рассматриваемого примера по таблицам свойств воздуха как реального газа²⁾ найдем $h_1 = 298,49$ кДж/кг и на изобаре $p = p_2 = 7,0$ бар значения³⁾ $h(290$ К) = 288,98 кДж/кг и $h(300$ К) = 299,14 кДж/кг. Условие $h_2 = h_1$ выполняется, как показывает интерполяция в интервале указанных величин, при температуре $T_2 = 299,35$ К. Следовательно, воздух при дросселировании охлаждается всего на 0,65 К, так как его энтальпия при рассмотренных здесь низких давлениях слабо зависит от давления. Измерения эффекта Джоуля — Томсона, т. е. изменения температуры при адиабатном дросселировании, дают возможность экспериментально определить зависимость энтальпии от давления. Обычно, однако, такая зависимость устанавливается по термическому уравнению состояния (разд. 4.3.1).

Теперь выясним, допустимо ли пренебрегать изменением кинетической энергии. Снова рассмотрим воздух как идеальный газ и применим к нему уравнение неразрывности (стр. 53) для определения скорости c_2 .

Из уравнения

$$c_1 \rho_1 A_1 = c_2 \rho_2 A_2$$

при $A_1 = A_2$ следует

$$c_2 = \frac{c_1 \rho_1}{\rho_2} = c_1 \frac{p_1 T_2}{p_2 T_1}. \quad (2.27a)$$

¹⁾ Это не означает, что энтальпия остается постоянной во время самого процесса адиабатного дросселирования. Изменение состояния вещества между сечениями 1 и 2 определенно нестатическое, поэтому термодинамически о нем ничего сказать нельзя.

²⁾ Baehr H. D., Schwier K., Die thermodynamischen Eigenschaften der Luft im Temperaturbereich zwischen—240° C und 1250° C bis zu Drücken von 4500 bar, Berlin—Göttingen—Heidelberg, Springer, 1961, S. 98.

³⁾ Приведенные здесь значения определены относительно произвольно выбранного начала отсчета энтальпии. Ее абсолютная величина не имеет значения, так как в расчетах используется только разность энтальпий.

Здесь еще неизвестна температура T_2 , для определения которой можно использовать уравнение Первого закона термодинамики

$$h_2 - h_1 + \frac{1}{2} (c_2^2 - c_1^2) = 0.$$

Подставим сюда

$$h_2 - h_1 = c_p^0 (T_2 - T_1),$$

полагая теплоемкость ввиду ожидаемого незначительного изменения температуры величиной постоянной

$$c_p^0 = c_v^0 + R = 0,717 + 0,287 = 1,004 \text{ кДж/(кг} \cdot \text{К)}.$$

Тогда получим

$$T_2 = T_1 - \frac{c_2^2 - c_1^2}{2c_p^0}. \quad (2.276)$$

По уравнениям (2.27а) и (2.27б) можно вычислить T_2 и c_2 . Решение найдем методом последовательных приближений. Примем в качестве первого приближения $T_2^{(1)} = T_1 = 300 \text{ К}$; тогда из (2.27а) получим приближенное значение $c_2^{(1)} = 28,6 \text{ м/с}$. Далее из (2.27б) находим новое значение T_2 , а именно $T_2^{(2)} = 299,79 \text{ К}$. Этой температуре соответствует по (2.27а) скорость $c_2^{(2)} = 28,55 \text{ м/с}$, подстановка которой в уравнение (2.27б) дает значение T_2 , отличающееся от $T_2^{(2)}$ менее чем на $0,01 \text{ К}$. Таким образом, температура за дроссельным устройством получается равной $T_2 = 299,79 \text{ К}$. Давление при дросселировании уменьшилось существенно, но это не привело к заметному ускорению потока. Вследствие трения и завихрений здесь не проявляется характерное для потока без трения увеличение кинетической энергии в процессе снижения давления и связанное с этим более значительное снижение энтальпии.

В рассматриваемом примере при упрощающих допущениях и исключении изменения кинетической энергии решение для идеального газа дает результат, который можно считать в пределах технической точности достаточно надежным. Зависимость энтальпии от давления существеннее проявляется при более высоких давлениях и более низких температурах. При повышенных скоростях потока пренебрегать не следует и кинетической энергией, что еще будет рассмотрено в разд. 6.2.4.

2.3.5. Круговой процесс со стационарно циркулирующей средой

Процесс, возвращающий систему в начальное состояние, называется круговым процессом. После завершения такого процесса все параметры состояния системы — давление, температура, удельный объем, удельная внутренняя энергия и энтальпия — принимают начальные значения. Это справедливо для любого кругового процесса независимо от того, из каких частных процессов — обратимых или необратимых — он составлен. В случае, если изменение состояния системы в круговом процессе квазистатическое, его можно изобразить графически, например на p, v -диаграмме,

замкнутой кривой. Все обратимые процессы связаны с квазистатическим изменением состояния, и поэтому графическое представление возможно для всех обратимых круговых процессов.

В круговых процессах, характерных для технических приложений термодинамики, обычно циркулирует стационарный поток вещества, так что его параметры состояния и энергетические потоки, которыми рабочее тело обменивается с внешней средой, неизменны во времени, как, например, в паросиловой установке, простейшая схема которой приведена на рис. 2.34. Водяной пар из парогенератора поступает через турбину в конденсатор, где он конденсируется, а затем конденсат питательным насосом подается в парогенератор для испарения.

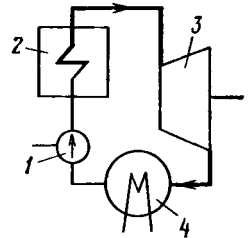


Рис. 2.34. Упрощенная схема паросиловой установки.

В круговом процессе со стационарно циркулирующим рабочим телом поток протекает через последовательно включенные открытые системы; в случае паросиловой установки по рис. 2.34 такими системами служат парогенератор, турбина, конденсатор и питательный насос. Применим к частным процессам, происходящим в отдельных открытых системах (контрольных пространствах), Первый закон термодинамики для стационарного поточного процесса

1 — питательный насос;
2 — парогенератор; 3 — турбина; 4 — конденсатор.

$$q_{12} + w_{t_{12}} = h_2 - h_1 + \frac{1}{2} (c_2^2 - c_1^2) + g(z_2 - z_1),$$

$$q_{23} + w_{t_{23}} = h_3 - h_2 + \frac{1}{2} (c_3^2 - c_2^2) + g(z_3 - z_2),$$

.....

$$q_{n(n+1)} + w_{t_{n(n+1)}} = h_{n+1} - h_n + \frac{1}{2} (c_{n+1}^2 - c_n^2) + g(z_{n+1} - z_n).$$

После суммирования этих соотношений для кругового процесса получим

$$\Sigma q_{ik} + \Sigma w_{t_{ik}} = 0,$$

так как все величины, стоящие в правой части равенств, сокращаются.

Отсюда для удельной полезной работы или общей работы кругового процесса в соответствии с Первым законом термодинамики имеем

$$-w_t = -\Sigma w_{t_{ik}} = \Sigma q_{ik}, \tag{2.28}$$

т. е. отдаваемая полезная работа $-w_t$ кругового процесса равна избытку энергии, подведенной в форме тепла, над энергией, отве-

денной в этой же форме. Этот результат можно выразить и иначе: в круговых процессах энергия, подводимая к рабочему телу в форме тепла, частично превращается в полезную работу и частично в форме тепла отводится.

В приведенной трактовке уравнения (2.28) предполагалось $\Sigma q_{ik} > 0$, т. е. что в частных процессах тепла подводится суммарно больше, чем отводится. Этот случай соответствует круговым процессам, протекающим в так называемых *теплосиловых установках*. Такие установки, как и приведенная в качестве примера простая паросиловая установка, предназначены для производства полезной работы. Если же $\Sigma q_{ik} < 0$, то суммарный отвод тепла превышает его подвод, и, следовательно, полезная работа должна подводиться ($w_t > 0$). Круговой процесс такого рода характерен для *тепловых насосов и холодильных установок*; они рассматриваются в разд. 7.1.3 и 7.2.

Умножая уравнение (2.28) на массовый расход стационарно циркулирующего вещества \dot{m} , получим выражение для *полезной мощности* P кругового процесса

$$-P = \dot{m}(-w_t) = -\Sigma P_{ik} = \Sigma \dot{Q}_{ik}.$$

Здесь вместо технической работы и тепла появляются механическая мощность P_{ik} и тепловые потоки \dot{Q}_{ik} частных процессов. Уравнение для полезной мощности можно было бы получить также по балансу мощностей для контрольного пространства, заключающего всю стационарно циркулирующую среду. При стационарных условиях энергоресурсы этого контрольного пространства во времени постоянны, и поэтому сумма всех энергопотоков на его границах должна быть равной нулю:

$$\Sigma \dot{Q}_{ik} + \Sigma P_{ik} = 0.$$

Отсюда непосредственно следует приведенное выше уравнение для полезной мощности.

В *обратимых круговых процессах* техническая работа каждого частного процесса может быть выражена (см. стр. 96) через квазистатические изменения параметров состояния циркулирующего вещества соотношением

$$(w_{tik})_{обр} = \int_i^k v dp + \frac{1}{2} (c_k^2 - c_i^2) + g(z_k - z_t).$$

Для кругового процесса в целом, а следовательно, и для отдаваемой полезной работы отсюда следует

$$(-w_t)_{обр} = - \int_1^2 v dp - \int_2^3 v dp - \dots = \Sigma (q_{ti})_{обр},$$

и, таким образом,

$$(-w_t)_{\text{обр}} = -\oint v dp = \Sigma (q_{ik})_{\text{обр}}.$$

Приведенный здесь круговой интеграл, взятый с отрицательным знаком для всего обратимого кругового процесса, выражается геометрически на p, v -диаграмме рабочего тела площадью, ограниченной линиями изменения состояния в частных процессах

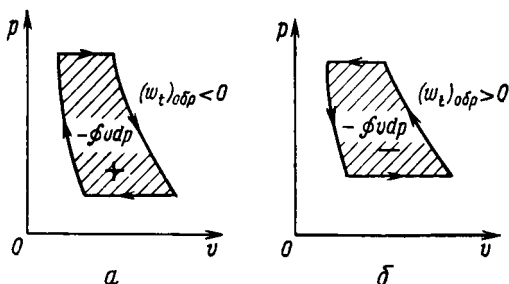


Рис. 2.35. Изображение обратимого кругового процесса на p, v -диаграмме. *a* — правосторонний (прямой) круговой процесс рабочего тела теплосилового устройства, производящей полезную работу; *б* — левосторонний (обратный) круговой процесс рабочего тела теплового насоса с затратой работы.

(рис. 2.35). Эта площадь положительна, если круговой процесс протекает по часовой стрелке (в правую сторону), как это показано на рис. 2.35, *a*. Таким образом, правосторонний (прямой) круговой процесс отдает полезную работу, тогда как левосторонний (обратный) круговой процесс по рис. 2.35, *б* требует подвода работы с тем, чтобы отвод тепла был больше подвода. В теплосилового устройстве рабочее тело осуществляет всегда прямой круговой процесс, а в теплонасосной — обратный.

Пример 2.10. В историческом развитии термодинамики и ее старых изложениях большое значение имел цикл Карно — обратимый круговой процесс, предложенный Карно в 1824 г. Прежде чем выяснились его основные недостатки, были безуспешно предприняты попытки осуществить этот круговой процесс в тепловых двигателях. Прямой цикл Карно состоит из четырех обратимых частных процессов: адиабатного сжатия $1-2$, изотермического расширения $2-3$, адиабатного расширения $3-4$ и замыкающего круговой процесс изотермического сжатия $4-1$. Принципиальная схема установки, работающая по циклу Карно, показана на рис. 2.36, а соответствующие изменения состояния стационарно циркулирующей среды (рабочего тела) — на рис. 2.37.

Выполним расчет цикла Карно, принимая в качестве рабочего тела газ, близкий к идеальному, — гелий, для следующих данных: $T_0 = T_1 = T_4 = 300$ К, $T = T_2 = T_3 = 850$ К, отношение давлений $p_{\text{макс}}/p_{\text{мин}} = p_2/p_4 = 50$. Газовая постоянная гелия R равна $2,077$ кДж/(кг·К); удельная теплоемкость c_p^0 не зависит от температуры и составляет $c_p^0 = 5,193$ кДж/(кг·К). Определим для всех четырех частных процессов подводимую или отво-

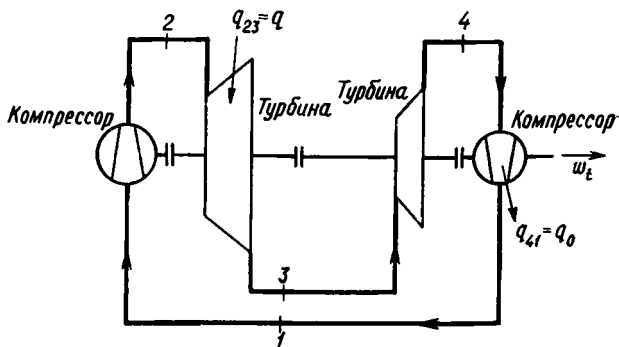


Рис. 2.36. Схема теплосиловой установки по циклу Карно.

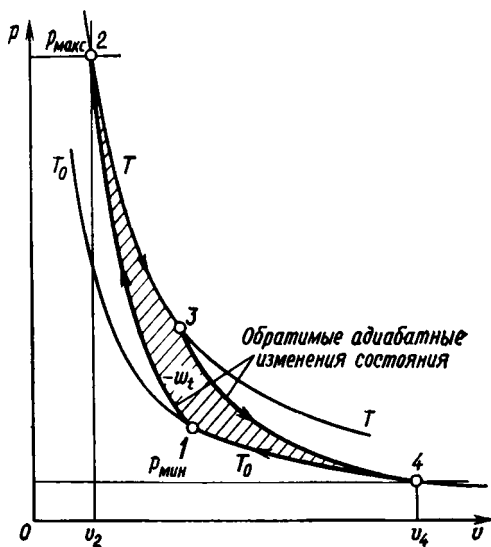


Рис. 2.37. Изменения состояния для обратимого цикла Карно на p, v -диаграмме.

димую энергию в форме тепла и технической работы, а также удельную полезную работу кругового процесса. Изменением кинетической и потенциальной энергий будем пренебрегать.

Для упрощения записей индекс обратимости «обр» будем опускать, так как все расчеты справедливы только для обратимого кругового процесса.

По Первому закону для стационарного поточного процесса получим в случае адиабатного сжатия 1—2

$$q_{12} + w_{t,12} = h_2 - h_1,$$

откуда при $q_{12} = 0$ для технической работы получаем выражение

$$w_{1,2} = h_2 - h_1 = c_p^0 (T_2 - T_1) = c_p^0 (T - T_0).$$

Аналогично для адиабатного расширения 3—4 при $q_{34} = 0$ имеем

$$w_{3,4} = h_4 - h_3 = c_p^0 (T_4 - T_3) = -c_p^0 (T - T_0).$$

Обе эти работы взаимно компенсируются, т. е. можно сказать, что адиабатный компрессор и адиабатная турбина работают без отдачи полезной работы. При этом

$$w_{1,2} = -w_{3,4} = c_p^0 (T - T_0) = 5,193 (850 - 300) = 2856 \text{ кДж/кг.}$$

Таким образом, полезная работа кругового процесса определяется только разностью технических работ в изотермических процессах сжатия и расширения. Энтальпия идеального газа зависит лишь от температуры, и поэтому

$$q_{23} + w_{2,3} = h_3 - h_2 = 0,$$

откуда

$$q_{23} = -w_{2,3} = - \int_2^3 v dp = RT \ln \frac{p_2}{p_3},$$

а также

$$q_{41} = -w_{4,1} = -RT_0 \ln \frac{p_1}{p_4}.$$

Давления газа p_1 , p_2 , p_3 и p_4 не могут выбираться независимо друг от друга, так как узловые точки цикла Карно образуются пересечениями двух изотерм с двумя линиями состояний обратимого адиабатного сжатия и расширения. На стр. 89 установлена следующая связь между давлением и температурой идеального газа в обратимом адиабатном процессе:

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{c_p^0 + R}{R}} = \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{c_p^0}{R}}.$$

Таким образом, для цикла Карно имеем

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{c_p^0}{R}}$$

и

$$\frac{p_3}{p_4} = \left(\frac{T_3}{T_4} \right)^{\frac{c_p^0}{R}} = \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{c_p^0}{R}} = \frac{p_2}{p_1}.$$

Осюда следует

$$\frac{p_2}{p_3} = \frac{p_{\max}}{p_3} = \frac{p_{\max}}{p_{\min}} \frac{p_4}{p_3} = \frac{p_{\max}}{p_{\min}} \left(\frac{T_0}{T} \right)^{\frac{c_p^0}{R}},$$

а также

$$\frac{p_1}{p_4} = \frac{p_2}{p_3} = \frac{p_{\max}}{p_{\min}} \left(\frac{T_0}{T} \right)^{c_p^0/R} = 50 \left(\frac{300}{850} \right)^{2,50} = 3,700.$$

Тогда получаем для изотермического расширения

$$q_{23} = -w_{t_{23}} = 2,077 \cdot 850 \ln 3,70 = 2310 \text{ кДж/кг}$$

и для изотермического сжатия

$$q_{41} = -w_{t_{41}} = -815 \text{ кДж/кг}.$$

Отдаваемая полезная работа обратимого цикла Карно при этом составляет

$$-w_t = -w_{t_{23}} - w_{t_{41}} = R(T - T_0) \ln \frac{p_2}{p_3} = 2310 - 815 = 1495 \text{ кДж/кг}.$$

Отнеся эту величину к энергии, подводимой в форме тепла, получим

$$\eta_{\text{th}} = \frac{-w_t}{q_{23}} = \frac{T - T_0}{T} = 0,647.$$

В этом круговом процессе примерно $\frac{2}{3}$ подводимого тепла преобразуется в полезную работу; остаток отводится в виде тепла q_{41} при изотермическом сжатии. Величина η_{th} называется *термическим к. п. д. кругового процесса*. Термический к. п. д. обратимого цикла Карно, совершаемого идеальным газом, зависит только от температур газа: T — при изотермическом подводе тепла и T_0 — при изотермическом отводе тепла.

Получению высокого термического к. п. д., т. е. благоприятного коэффициента преобразования тепла в полезную работу, препятствуют недостатки цикла Карно, связанные с его практической реализацией. В реальных установках практически невозможно осуществить процессы изотермического сжатия и расширения. Полезная работа цикла даже при обратимом процессе мала по сравнению с работой во всех четырех частных процессах. Четыре машины совершают в целом работу

$$w_{t_{\Sigma}} = w_{t_{12}} + w_{t_{23}} + |w_{t_{34}}| + |w_{t_{41}}| = 2856 + 2310 + 2856 + 815 = 8837 \text{ кДж/кг},$$

т. е.

$$w_{t_{\Sigma}} = 5,922 (-w_t).$$

Как видим, общая установленная мощность всех устройств почти в 6 раз больше полезной мощности, так как отдаваемая мощность турбин всего лишь на 40% больше мощности, потребляемой компрессорами. В реальном процессе вследствие необратимости мощность турбин снижается и одновременно по той же причине увеличивается мощность, потребляемая компрессорами. При этом полезная мощность значительно уменьшается и с учетом всех потерь приближается к нулю.

Существенный недостаток цикла Карно определяется также высоким отношением давлений p_{\max}/p_{\min} . На рис. 2.38 показана зависимость полезной работы от T/T_0 при разных значениях отношения давлений p_{\max}/p_{\min} . Желая достичь высокой эффективности преобразования энергии, отношение

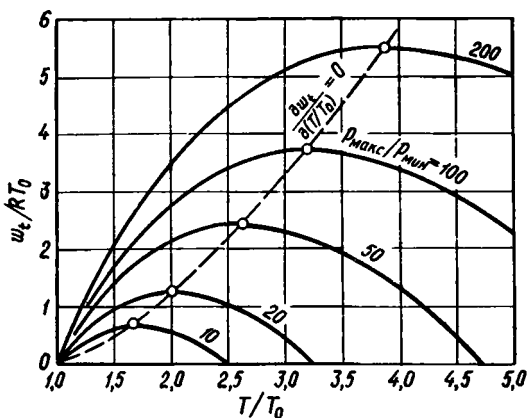


Рис. 2.38. Отдаваемая полезная работа обратимого цикла Карно как функция отношения температур T/T_0 для различных отношений давлений p_{\max}/p_{\min} .

Рабочее тело — идеальный газ с $c_p^0/R=2,5$ (инертные газы).

T/T_0 следует выбирать возможно большим, насколько это позволяет прочность конструкционных материалов. При $T/T_0 = 3 \div 4$, допустимых по условиям прочности материалов, величина p_{\max}/p_{\min} достигает столь высоких значений, что техническая реализация цикла Карно оказывается невозможной.

3. ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Второй закон термодинамики был сформулирован ранее (в разд. 1.4.4) в виде принципа необратимости: *все естественные процессы необратимы*. Это означает, что в природе нет процессов, которые можно было бы в отношении всех их результатов полностью обратить. Из этого общего опытного закона до сих пор были получены следствия только для отдельных случаев. В частности, было установлено, что некоторые процессы и связанные с ними преобразования энергии возможны только в *одном* направлении. Так, к веществу, находящемуся в постоянном объеме, можно подводить энергию в форме работы вала, но никогда не удастся ее отвести (см. стр. 64). Обратимый процесс рассматривался как идеализированный, предельный случай естественных необратимых процессов, особенно благоприятный для энергопреобразований. Обратимые процессы протекают при квазистатических изменениях состояния, и поэтому для них количества тепла и работы можно вычислить по изменению состояния системы, что невозможно для необратимых процессов.

В этой главе будут получены общие прикладные *количественные* формулировки Второго закона. В естествознании и технике всегда стремятся выразить закономерности в количественной форме, т. е. в виде математических соотношений между физическими величинами. Для Первого закона термодинамики это удалось благодаря введению понятия внутренней энергии как параметра состояния в сочетании с характеристиками процесса — теплом и работой. Здесь тоже цель состоит в том, чтобы посредством параметра состояния количественно выразить принцип необратимости, чтобы получить возможность проводить расчеты по аналогии с Первым законом. Соответствующий параметр состояния предложен в 1865 г. Клаузиусом и назван *энтропией*. Эта величина будет обоснована в следующем разделе.

3.1. ЭНТРОПИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕМПЕРАТУРА

3.1.1. Проявления принципа необратимости в адиабатной системе

Для обоснования параметра состояния — энтропии, посредством которой выражается Второй закон, применим принцип необратимости к адиабатной системе. Сначала рассмотрим покоящуюся систему — вещество с постоянной массой m (рис. 3.1). Изменить

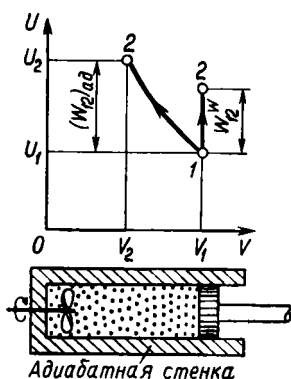


Рис. 3.1. Адиабатная система, внутренняя энергия U которой изменяется вследствие совершения работы изменения объема и работы вала.

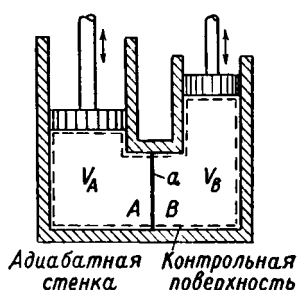


Рис. 3.2. Совокупность адиабатных систем как пример составной системы.
 a — диатермическая стенка между подсистемами A и B .

состояние и внутреннюю энергию такой системы, окруженной адиабатными стенками, можно только путем совершения работы. При этом работа состоит (см. стр. 64) из работы изменения объема и работы, передаваемой через вал, так что изменение внутренней энергии описывается выражением

$$U_2 - U_1 = (W_{12})_{ад} = W_{12}^V + W_{12}^W.$$

Если объем поддерживается постоянным, то работа изменения объема $W_{12}^V = 0$, и, следовательно,

$$U_2 - U_1 = W_{12}^W \geq 0. \quad (3.1)$$

Как показано выше, вещество может только получать работу вала, но не отдавать ее. Подвод работы вала к покоящемуся веществу представляет собой естественный процесс; его

обращение никогда не наблюдалось — оно противоречит принципу необратимости. Поэтому в уравнении (3.1) величина W_{12}^W не может быть отрицательной. Таким образом, уравнение (3.1) в качестве следствия принципа необратимости утверждает:

Внутреннюю энергию простой адиабатной системы при постоянном объеме уменьшить невозможно.

Эта частная формулировка Второго закона может быть распространена также и на сложные адиабатные системы. Имеются в виду совмещенные системы, например система с двумя объемами как обобщенными координатами (рис. 3.2) или системы, обладающие наряду с объемом и другой обобщенной координатой — электрическим зарядом или размером поверхности (см. стр. 73). При постоянстве всех обобщенных координат обратимые адиабатные процессы невозможны; возможны только процессы, в ходе которых происходит диссипация энергии, подводимой в форме работы, т. е. необратимое преобразование работы во внутреннюю энергию. Отдача работы в таких процессах невозможна. Обобщим теперь формулировку, приведенную для простой системы, имея в виду вместо постоянства объема в общем случае постоянство всех обобщенных координат. При этом можно утверждать:

Внутреннюю энергию адиабатной системы при постоянных обобщенных координатах уменьшить невозможно.

Из этой формулировки Второго закона в дальнейшем будут получены обширные следствия для адиабатных систем. Рассмотрим прежде всего простую систему с объемом как единственной обобщенной координатой. Состояния такой системы при неизменной массе соответствуют точкам на U, V -диаграмме (рис. 3.3). Там же через состояние I проведена линия изменения состояний, соответствующая обратимому расширению или сжатию. Для этого по необходимости квазистатического изменения состояния в соответствии с Первым законом имеем

$$dU + pdV = 0,$$

и, следовательно,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{\text{обр ад}} = -p.$$

Таким образом, наклон этой линии, которую предварительно назовем обратимой адиабатой, определяется давлением среды, взятым с обратным знаком.

Обратимая адиабата разделяет U, V -диаграмму на две области. Из состояния выше этой линии адиабатная система может достичь состояния I (а также из любого другого начального состояния на обратной адиабате), тогда как состояния ниже обратимой адиабаты

ты недостижимы (рис. 3.3). Справедливость этого утверждения определяется следующими соображениями.

Объем $V = V_2$ для любого состояния 2 выше обратной адиабаты (либо 2* ниже ее) может быть достигнут из состояния 1 путем обратимого расширения или сжатия. При этом система будет находиться на обратной адиабате в состоянии 2' (рис. 3.4). По Второму закону уменьшить внутреннюю энергию адиабатной сис-

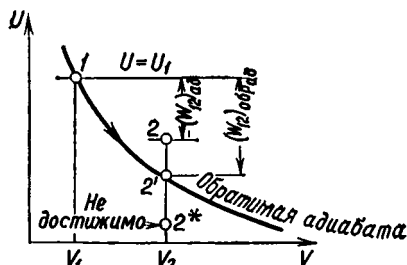
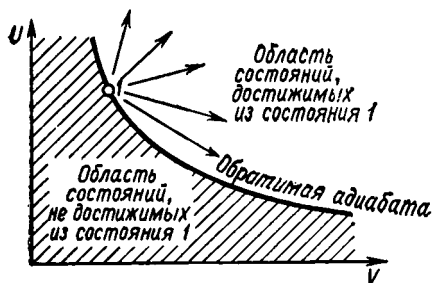


Рис. 3.3. U, V-диаграмма состояний адиабатной системы, достижимых и не достижимых из состояния 1.

Рис. 3.4. U, V-диаграмма с обратной адиабатой.

темы при постоянном объеме невозможно, и поэтому состояние 2* при $U_{2^*} < U_2$ недостижимо. Однако состояние 2 при $U_2 > U_2'$ может быть достигнуто путем диссипации подводимой через вал работы. Таким образом, возможна следующая формулировка Второго закона¹:

Для простой адиабатной системы при заданном начальном состоянии недостижимы те ее состояния, в которых внутренняя энергия меньше, чем в состояниях равного объема после обратимого процесса.

Для преобразования в работу внутренней энергии системы справедливо соотношение

$$-(W_{12})_{ад} = U_1 - U_2,$$

т. е. отданная или полученная работа равна изменению внутренней энергии системы. Но по Второму закону внутреннюю энергию адиабатной системы при неизменном объеме уменьшить невозможно.

¹ К. Каратеодори (см. Untersuchungen über die Grundlagen der Thermodynamik, *Math. Ann.*, 67, 335—386 (1909)) в своей аксиоматике термодинамики исходил из аналогичной формулировки Второго закона: в окрестности произвольно заданного начального состояния существуют область адиабатно недостижимых состояний. Эта формулировка Второго закона не указывает, однако, какие именно состояния адиабатно достижимы или недостижимы, что вызвало критику Планка (см. примечание на стр. 48), считавшего формулировку Второго закона по Каратеодори неполной.

но, и поэтому наибольшая *отдаваемая* работа получается при обратимом расширении (рис. 3.4). Таким образом, из Второго закона следует:

Среди всех процессов в адиабатной системе при заданных начальном и конечном объемах наибольшая отдаваемая работа соответствует обратимому процессу.

Этим Второй закон утверждает, что для адиабатной системы обратимый процесс является энергетически наиболее совершенным, так как в работу превращается наибольшая часть начального запаса внутренней энергии.

Важно подчеркнуть, что работа (например, при диссипации работы вала или электрической работы) может превращаться во внутреннюю энергию неограниченно, тогда как для превращения внутренней энергии в работу существует устанавливаемый Вторым законом верхний предел, достижимый только при наиболее благоприятном проведении процесса, т. е. при обратимом процессе.

Оба следствия, полученные из Второго закона для простой системы, можно распространить на сложные системы с несколькими обобщенными координатами. Необходимо лишь заменить «объем» более общим понятием «обобщенные координаты».

3.1.2. Эмпирическая энтропия

Для большей общности рассмотрим теперь *обратимые* процессы в сложной адиабатной системе с двумя или более координатами работы, которые обозначим V, X_i , где $i = 2, 3, \dots$, ($V = X_1$). Каждое состояние такой системы характеризуется конкретными значениями внутренней энергии U и обобщенных координат (см. стр. 88). Чтобы состояния и процессы наглядно представить графически, ограничимся рассмотрением адиабатной системы, характеризуемой объемом и второй обобщенной координатой X . Тогда каждая точка в U, V, X -пространстве (рис. 3.5) соответствует определенному состоянию этой системы.

Пусть в адиабатной системе при произвольно выбранном начальном состоянии I совершаются только обратимые процессы. Тогда все состояния адиабатной системы, достижимые из состояния I путем обратимых процессов, на рис. 3.5 образуют поверхность, которую назовем *из(о)энтропной поверхностью*.

Покажем, что эта совокупность состояний на изэнтропной поверхности однозначно подчиняется соотношению

$$F(U, V, X) = 0,$$

т. е. данным значениям обобщенных координат (V, X) соответствует единственное определенное значение U . Для этого воспользуемся доказательством от противного. Итак, предположим, что

при данных V_2 и X_2 существуют два состояния 2 и 2* с различными значениями внутренней энергии U_2 и $U_{2^*} > U_2$, достижимые из состояния 1 путем обратимых адиабатных процессов (рис. 3.6). Тогда можно было бы провести с адиабатной системой два обратимых процесса 2—1—2* и 2*—1—2. При неизменных обобщенных

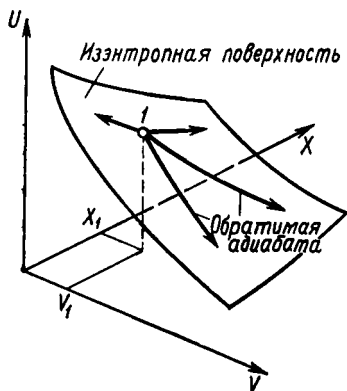


Рис. 3.5. Изэнтропная поверхность в U, V, X -пространстве.

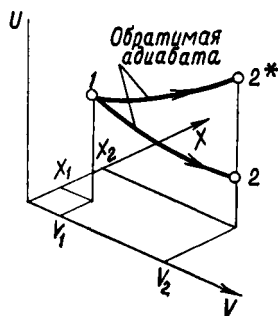


Рис. 3.6. Две обратимые адиабаты, переводящие систему из состояния 1 в два состояния с одинаковыми значениями обобщенных координат V_2 и X_2 (случай $U_{2^*} \neq U_2$ невозможен).

координатах в первом процессе внутренняя энергия системы должна увеличиваться, а во втором процессе при тех же условиях — уменьшаться. Но последнее противоречит формулировке Второго закона, приведенной на стр. 116, в соответствии с которой уменьшение внутренней энергии адиабатной системы при постоянстве координат работы невозможно. Это противоречие устраняется, только если принять, что состояния 2 и 2* совпадают.

Таким образом, с помощью Второго закона доказано, что каждому сочетанию значений обобщенных координат соответствует лишь одно состояние с определенным значением внутренней энергии, достижимое из заданного состояния с помощью обратимых адиабатных процессов. Для каждого исходного состояния все достижимые таким путем состояния образуют пространственную поверхность (в общем случае — при n координатах работы — некоторую n -мерную гиперповерхность в $(n + 1)$ -мерном пространстве, определяемом U и n обобщенными координатами).

Если выбрать разные начальные состояния 1, 1', 1'', ... с одинаковыми обобщенными координатами V_1, X_1 , но различными значениями внутренней энергии U_1, U_1', U_1'', \dots , то каждому такому

состоянию будет соответствовать изэнтропная поверхность, содержащая соответственно все состояния, достижимые путем обратимых адиабатных процессов из данного начального состояния (рис. 3.7). Изэнтропные поверхности, соответствующие различным начальным состояниям, не пересекаются. Если бы они пересекались, то мож-

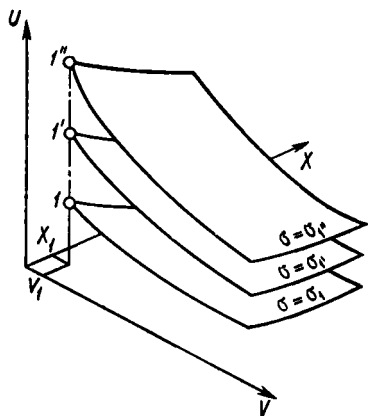


Рис. 3.7. Изэнтропные поверхности.

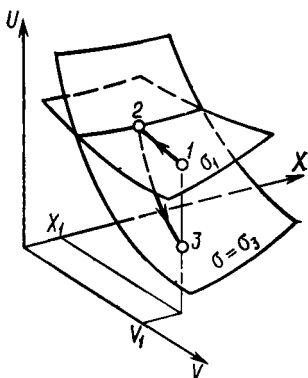


Рис. 3.8. Две пересекающиеся изэнтропные поверхности приводят к процессу 1—2—3, противоречащему Второму закону.

но было бы осуществить процесс 1—2—3 (рис. 3.8), в результате которого внутренняя энергия адиабатной системы уменьшилась бы при постоянных обобщенных координатах, что противоречит Второму закону термодинамики.

Таким образом, все состояния изэнтропной поверхности удовлетворяют однозначному соотношению между параметрами состояния U , V , X

$$F(U, V, X) = 0.$$

Эту зависимость можно также выразить в форме

$$\sigma = \sigma(U, V, X) = \text{const.}$$

Тем самым каждой изэнтропной поверхности придается определенное значение σ . Функцию σ будем называть *эмпирической энтропией*; она представляет собой параметр состояния, существование которого следует из Второго закона термодинамики. Эмпирическая энтропия одинакова для всех состояний, связанных между собою обратимыми адиабатными процессами. Поэтому геометрическое место таких состояний и было названо изэнтропной

поверхностью (т. е. поверхностью постоянной энтропии). Изменение состояния адиабатной системы в обратимом процессе происходит при условии $\sigma = \text{const}$ и представляет собой *из(о)энтропное изменение состояния*.

Для оценки величины σ , приписываемой определенной изэнтропной поверхности, пока нельзя указать однозначного правила. Как и в случае эмпирической температуры (см. разд. 1.3.3), известно только, какие состояния имеют одинаковую и какие неодинаковую эмпирическую энтропию. Но Второй закон предопределяет монотонность изменения эмпирической энтропии. Из исходного состояния с определенной эмпирической энтропией $\sigma = \sigma_1$ в результате необратимых процессов достижимы только те состояния, для которых внутренняя энергия больше, чем для состояний при тех же значениях обобщенных координат и $\sigma = \sigma_1$ (рис. 3.7). Следовательно, произвольным, но определенным значениям обобщенных координат в состояниях I, I', I'', \dots при монотонно увеличивающейся внутренней энергии

$$U_1 < U_{1'} < U_{1''} < \dots$$

соответствуют также монотонно возрастающие эмпирические энтропии

$$\sigma_1 < \sigma_{1'} < \sigma_{1''} < \dots$$

Удовлетворяющие этому неравенству эмпирические энтропии позволяют характеризовать обратимые и необратимые процессы адиабатной системы следующим образом:

Эмпирическая энтропия адиабатной системы увеличивается во всех необратимых процессах и остается неизменной в обратимых процессах:

$$(\sigma_2 - \sigma_1)_{\text{ад}} \geq 0.$$

Следует заметить, что можно было бы состояниям I, I', I'', \dots приписать и монотонно убывающие значения эмпирической энтропии без изменения смысла полученного выше выражения Второго закона. При этом эмпирическая энтропия адиабатной системы не могла бы возрастать, а в необратимых процессах уменьшалась бы, причем, как и по приведенному выше определению, эти процессы четко разграничивались бы с процессами обратимыми. В обоих этих определениях существенна монотонность изменения энтропии. Таким образом, эмпирическая энтропия правильно отражает утверждения Второго закона, относящиеся к необратимым процессам, лишь в том случае, если всегда

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial U}\right)_{V, X} > 0 \quad (3.2)$$

(или всегда < 0). Неравенство (3.2), таким образом, следует из Второго закона, и его необходимо иметь в виду в дальнейшем — при полном устранении произвольности в выборе значений энтропий, образующих пзэнтропную поверхность.

Эмпирическая энтропия σ представляет собой однозначную функцию внутренней энергии U и обобщенных координат. Можно, наоборот, представить U как функцию энтропии σ , причем с учетом (3.2) такое обращение приводит также к однозначному соотношению

$$U = U(\sigma, V, X).$$

Для полного дифференциала внутренней энергии получаем

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial \sigma} \right)_{V, X} d\sigma + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{\sigma, X} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial X} \right)_{\sigma, V} dX.$$

При обратимом адиабатном процессе система испытывает пзэнтропное изменение состояния $\sigma = \text{const}$. При этом $d\sigma = 0$ и, кроме того, по данным стр. 71 и 87

$$dU = dW_{\text{обп}} = -pdV + ydX.$$

Если далее учесть, что для неадиабатных обратимых процессов

$$dQ_{\text{обп}} = dU - dW_{\text{обп}},$$

то для количества тепла в таких процессах получается простое соотношение

$$dQ_{\text{обп}} = \left(\frac{\partial U}{\partial \sigma} \right)_{V, X} d\sigma. \quad (3.3)$$

Тепло, отдаваемое или подводимое в обратимом процессе, пропорционально изменению энтропии системы¹⁾. Коэффициент пропорциональности в соотношении (3.3) также должен быть параметром состояния; он представляет собой частную производную внутренней энергии по энтропии при постоянстве координат работы.

Этот коэффициент пропорциональности математически имеет смысл интегрирующего делителя. Тепло не является параметром состояния, и поэтому выражение

$$dQ_{\text{обп}} = dU + pdV - ydX$$

представляет собой не дифференциал функции, а так называемое дифференциальное выражение Пфаффа. Но интегрирующий делитель

$$\lambda = \left(\frac{\partial U}{\partial \sigma} \right)_{V, X} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U} \right)_{V, X}^{-1} = \lambda(U, V, X)$$

¹⁾ Эта важная зависимость подробно рассмотрена в разд. 3.2.1 и 3.2.2.

вместе с $dQ_{обр}$ образует полный дифференциал функции (параметра состояния)

$$ds = \frac{dQ_{обр}}{\lambda(U, V, X)} = \frac{1}{\lambda} (dU + pdV - ydX).$$

Существование такого интегрирующего делителя для дифференциального выражения Пфаффа при трех и более независимых переменных не самоочевидно; оно связано с определенными математическими условиями, которым должно удовлетворять дифференциальное выражение. Однако в рассматриваемом здесь случае $dQ_{обр}$ и σ имеют конкретный физический смысл, определяемый Вторым законом термодинамики.

Поэтому существование параметра состояния σ и соответствующего ему интегрирующего делителя λ для дифференциального выражения $dQ_{обр}$ подтверждается не только математической теоремой, но и физическим содержанием задачи. Интегрирующий делитель при этом также имеет определенный физический смысл, что будет выяснено в следующем разделе.

Для дифференциального выражения Пфаффа, вообще говоря, существует бесчисленное множество интегрирующих делителей. Физически это проявляется в том, что эмпирическая энтропия $\sigma = \sigma(U, V, X)$ выступает еще как неопределившаяся произвольная функция. Выбором определенного делителя $\lambda = \lambda(U, V, X)$ устанавливается конкретная эмпирическая энтропия, которую будем называть *метрической энтропией*. Такой выбор осуществим на основе простого требования, чтобы метрическая энтропия была экстенсивным параметром состояния.

Пример 3.1. Показать, что существование эмпирической энтропии σ простой системы независимо от Второго закона термодинамики следует из того, что состояние такой системы определяется только двумя независимыми параметрами состояния. Привести пример для идеального газа при $\sigma = \sigma(T, v)$.

Как показано на стр. 116, для обратного адиабатного изменения состояний системы с объемом как единственной обобщенной координатой справедливо соотношение

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{обр, ад} = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{\sigma} = -p(U, V),$$

т. е. наклон изэнтропы $\sigma = \text{const}$ в этом случае определяется величиной $-p$. Если известны термическое и калорическое уравнения состояния, то тем самым задается также зависимость давления от внутренней энергии и объема. Тогда интегрирование приведенного выше дифференциального уравнения позволяет установить зависимость между U и V для изэнтропы с произвольно выбранным значением σ . Это — чисто математическое следствие из указанного дифференциального уравнения, определяемого Первым законом термодинамики без использования при этом Второго закона. Однако в случае трех или более независимых переменных существование изэнтропной поверхности определяется только Вторым законом.

Поясним сказанное на примере идеального газа с термическим и калорическим уравнениями состояний

$$p = \frac{RT}{v},$$

$$u(T) = u_0 + c_v^0(T - T_0)$$

при $c_v^0 = \text{const}$.

Покажем, что можно установить эмпирическую энтропию простой систе-

мы без привлечения Второго закона термодинамики. Будем исходить из соотношения

$$dq_{обр} = du + pdv = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p \right] dv,$$

откуда для изэнтропы идеального газа следует

$$dq_{обр} = c_v^0 dT + \frac{RT}{v} dv = 0.$$

Это дифференциальное уравнение легко интегрируется. Обозначая индексом 0 начальное состояние, из уравнения

$$c_v^0 \frac{dT}{T} = -R \frac{dv}{v}$$

получим зависимость между v и T на изэнтропе $\sigma = \text{const}$:

$$c_v^0 \ln \frac{T}{T_0} = -R \ln \frac{v}{v_0}.$$

Отсюда следует, что при обратимом адиабатном изменении состояния идеального газа при $c_v^0 = \text{const}$ температура T и объем v изменяются по закону

$$vT^{c_v^0/R} = \text{const}.$$

Следовательно, всякая однозначная монотонно возрастающая функция этой комбинации переменных может служить в качестве эмпирической энтропии

$$\sigma = F \left(vT^{c_v^0/R} \right).$$

Если принять, например,

$$\sigma = \sigma_0 + \left(\frac{v}{v_0} \right) \left(\frac{T}{T_0} \right)^{c_v^0/R},$$

то получим

$$d\sigma = \frac{v}{v_0 RT} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{c_v^0/R} \left[c_v^0 dT + \frac{RT}{v} dv \right] = \frac{dq_{обр}}{\lambda(T, v)}.$$

Интегрирующим делителем дифференциального выражения Пфаффа в этом случае является

$$\lambda(T, v) = \frac{RT}{\sigma(T, v) - \sigma_0}.$$

Если же в качестве эмпирической энтропии выбрать функцию

$$\sigma = R \ln \left[\frac{v}{v_0} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{c_v^0/R} \right],$$

то получим

$$dz = c_v^0 \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v} = \frac{dq_{обр}}{T}.$$

В этом случае интегрирующий делитель выражается особенно просто: он совпадает с температурой идеального газового термометра.

Как показывает этот пример, выбор эмпирической энтропии произволен. В следующем разделе показано, как можно рационально устранить произвольность выбора этой величины,

3.1.3. Метрическая энтропия и термодинамическая температура

Для устранения произвольности в выборе эмпирической энтропии σ используем дополнительное условие, состоящее в требовании, что при количественной оценке энтропия должна быть *экстенсивным* параметром состояния. Назовем эту экстенсивную характеристику состояния метрической энтропией и обозначим через S . Для энтропии¹⁾ совокупной системы, состоящей из подсистем A, B, \dots (см. стр. 28), должно выполняться равенство

$$S = S_A + S_B + S_C + \dots$$

Метрическая энтропия так же, как и эмпирическая, удовлетворяет следствию из Второго закона в форме неравенства

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, X} > 0, \quad (3.4)$$

причем как в обратимых, так и в необратимых процессах адиабатной системы энтропия S ведет себя подобно σ : метрическая энтропия адиабатной системы не может уменьшаться.

Интегрирующий делитель λ , преобразующий дифференциальное выражение $dQ_{обр}$ в полный дифференциал

$$dS = \frac{dQ_{обр}}{\lambda} = \frac{1}{\lambda} (dU + pdV - ydX),$$

представляет собой интенсивную величину и по неравенству (3.4) всегда будет положительной функцией состояния

$$\lambda = \lambda(U, V, X) > 0.$$

На основе экстенсивных свойств энтропии S и Второго закона термодинамики покажем теперь, что λ для всех систем одинаковая

¹⁾ В дальнейшем будет использоваться только метрическая энтропия, поэтому прилагательное «метрическая» будем опускать и говорить просто об энтропии S в противоположность эмпирической энтропии σ .

функция, не зависящая ни от координат работы, ни от специфических свойств системы, т. е. *универсальная температурная функция* $\lambda = \lambda(T)$.

Чтобы доказать это утверждение, рассмотрим адиабатную систему, состоящую из двух частей A и B , разделенных диатермической перегородкой (рис. 3.9) и находящихся поэтому в термическом равновесии между собой. Состояние подсистем определяется переменными T, V_A, X_A и T, V_B, X_B , причем X_A обозначает обобщенную координату (или координаты) системы A наряду с ее объемом V_A . Это же относится и к X_B . Оба интегрирующих делителя здесь

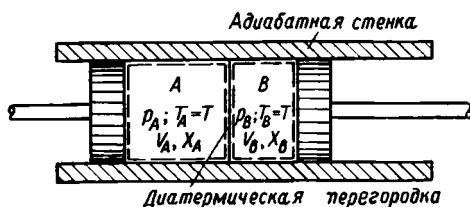


Рис. 3.9. Адиабатная система, состоящая из двух подсистем A и B , находящихся в термическом равновесии.

также функции этих переменных. Осуществим затем с общей адиабатной системой *обратимый* процесс, воздействуя на обобщенные координаты A и (или) B . По Второму закону энтропия общей системы ($S = S_A + S_B$) останется при этом неизменной.

В обеих подсистемах температура может изменяться, но при сохранении термического равновесия системы в целом: $T_A = T_B = T$. Из условия $S = \text{const}$ следует

$$dS = dS_A + dS_B = 0,$$

или

$$\frac{dQ_{\text{обп}}^A}{\lambda_A(T, V_A, X_A)} + \frac{dQ_{\text{обп}}^B}{\lambda_B(T, V_B, X_B)} = 0,$$

где $dQ_{\text{обп}}^A$ — тепло, отдаваемое через диатермическую стенку подсистемой A , а $dQ_{\text{обп}}^B$ — тепло, воспринимаемое через диатермическую стенку подсистемой B .

По Первому закону при этом должно соблюдаться равенство

$$dQ_{\text{обп}}^B = -dQ_{\text{обп}}^A,$$

откуда следует

$$dQ_{\text{обп}}^A \left(\frac{1}{\lambda_A(T, V_A, X_A)} - \frac{1}{\lambda_B(T, V_B, X_B)} \right) = 0.$$

Таким образом, получаем

$$\lambda_A(T, V_A, X_A) = \lambda_B(T, V_B, X_B). \quad (3.5)$$

Какие-либо специальные допущения в отношении подсистем A и B не принимались, и поэтому из равенства (3.5) следует, что *все* системы при одинаковой температуре имеют одинаковые интегрирующие делители. Следовательно, эти делители представляют собой универсальные функции, в которых не проявляются специфические свойства систем. Кроме того, интегрирующий делитель может не зависеть от объема и других обобщенных координат. Действительно, можно разъединить подсистемы A и B и изменять обобщенные координаты, например, подсистемы A при постоянстве ее температуры, скажем, до значений V_A^* и X_A^* . Если затем вновь привести обе подсистемы в термический контакт, то состояние системы в целом не изменится, так как при $T_A = T_B = T$, несмотря на изменение обобщенных координат $V_A \rightarrow V_A^*$ и $X_A \rightarrow X_A^*$, обе подсистемы останутся в термическом равновесии. Проведем теперь описанный ранее обратимый процесс с общей адиабатной системой. Энтропия системы останется неизменной, а поэтому опять интегрирующий делитель должен быть одинаковым; притом для любых новых значений координат работы подсистемы A соблюдается равенство

$$\lambda_A(T, V_A^*, X_A^*) = \lambda_B(T, V_B, X_B),$$

или с учетом уравнения (3.5)

$$\lambda_A(T, V_A^*, X_A^*) = \lambda_A(T, V_A, X_A).$$

Интегрирующий делитель может вовсе не зависеть от V и X , так как это равенство должно выполняться для любых значений обобщенных координат. Следовательно, функция λ зависит только от температуры:

$$\lambda_A(T) = \lambda_B(T) = \lambda(T).$$

Таким образом, в качестве следствия Второго закона термодинамики можно сформулировать утверждение:

Для всех систем существует интегрирующий делитель дифференциального выражения

$$dQ_{\text{обр}} = dU + p dV - y dX,$$

являющийся универсальной, никогда не имеющей отрицательного значения температурной функцией, т. е. термодинамической температурой:

$$\lambda = \lambda(T) = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, X}.$$

Температурная функция $\lambda(T)$ имеет универсальный характер и не зависит от каких-либо специфических свойств вещества; поэтому она может служить в качестве абсолютной температуры. Абсолютная температура в отличие от эмпирической не связана с частными свойствами термометрической жидкости или газа, а определяется Вторым законом термодинамики. Чтобы отличить эту универсальную, основанную на объективных закономерностях температуру от произвольной эмпирической, ее называют *термодинамической температурой* или температурой Кельвина в честь лорда Кельвина, впервые установившего в 1848 г. возможность

обоснования термодинамической температуры, исходя из Второго закона термодинамики.

Выясним теперь зависимость $\lambda = \lambda(T)$, т. е. связь между термодинамической температурой

$$\lambda \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, X}$$

и эмпирической температурой T , определяемой по газовому термометру. Идеальный газ — простая система; поэтому

$$dS = \frac{dU + pdV}{\lambda(T)}.$$

Если ввести удельные величины $s = S/m$, $u = U/m$ и $v = V/m$, то получим

$$ds = \frac{du + pdv}{\lambda(T)}.$$

Далее, для идеального газа имеем

$$p = \frac{RT}{v}$$

и

$$du = c_v^0(T) dT,$$

где T — температура, определяемая по (идеально-) газовому термометру. Тогда получаем

$$ds = \frac{c_v^0(T)}{\lambda(T)} dT + \frac{RT}{\lambda(T)} \frac{dv}{v}.$$

Отсюда для идеального газа определяются частные производные

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v = \frac{c_v^0(T)}{\lambda(T)}$$

и

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = \frac{RT}{v\lambda(T)},$$

причем первая из них представляет собой функцию только температуры.

Из условия

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

следует

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{RT}{v\lambda(T)} \right) = \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{c_v^0(T)}{\lambda(T)} \right) = 0,$$

и, таким образом,

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{T}{\lambda(T)} \right) = 0.$$

Итак, должно быть постоянным отношение

$$\frac{T}{\lambda(T)} = C,$$

т. е. температура T , измеренная газовым термометром, пропорциональна термодинамической температуре

$$T = C\lambda.$$

Температура газового термометра отличается от термодинамической только величиной единицы измерения. Ничто не мешает выбрать и для *термодинамической* температуры в качестве единицы измерения кельвин, т. е. для термодинамической температуры тройной точки воды принять ее точное значение 273,16 К. Тогда получим $C = 1$, и температура газового термометра будет совпадать с термодинамической температурой, т. е., другими словами, *термодинамическую температуру можно реализовать посредством идеальноегазового термометра.*

Поэтому в дальнейшем универсальный интегрирующий делитель λ , т. е. термодинамическую температуру, будем обозначать символом T . Это обозначение было принято в разд. 1.3.3 для температуры газового термометра именно ввиду такого совпадения. Следовательно, термодинамическая температура описывается теперь соотношением

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{v, x}.$$

По Второму закону отрицательные значения T невозможны, причем нулевая точка термодинамической температуры предопределяется этим законом. Однако достижимость состояния абсолютного нуля температур ($T = 0$) только на основе Первого и Второго законов установить нельзя.

3.1.4. Энтропия и Второй закон термодинамики

Энтропия (метрическая) представляет собой параметр состояния, позволяющий количественно сформулировать Второй закон

термодинамики. Результаты обоих предыдущих разделов можно объединить теперь следующей формулировкой Второго закона:

I. Каждая система характеризуется экстенсивным параметром состояния — энтропией S , дифференциал которой определяется соотношением

$$dS = \frac{dQ_{\text{обр}}}{T} = \frac{dU + pdV - \sum_i y_i dX_i}{T},$$

где T — положительная термодинамическая температура.

Энтропия объединенной системы, состоящей из подсистем A, B, \dots , равна сумме энтропий подсистем

$$S = S_A + S_B + S_C + \dots$$

II. Энтропия адиабатной системы не может уменьшаться. При необратимых процессах энтропия адиабатной системы возрастает, при обратимых процессах она остается постоянной

$$(S_2 - S_1)_{\text{ад}} \geq 0.$$

В первой части этой формулировки Второго закона содержится утверждение о существовании энтропии как параметра состояния и дается способ ее вычисления. Интегрируя дифференциальное выражение для dS , можно выразить энтропию в виде функции внутренней энергии U , объема V и других обобщенных координат X_i системы с точностью до произвольной постоянной

$$S = S(U, V, X_i).$$

Таким образом, энтропия имеет размерность [энергия]/[температура]. Единица измерения энтропии $[S] = \text{Дж/К}$ определяется отношением единиц измерения энергии и температуры по Международной системе единиц СИ (разд. 10.2.1). Удельная энтропия $s = S/m$ измеряется в единицах $\text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$.

В дальнейшем рассматриваются главным образом простые системы, для которых объем служит единственной обобщенной координатой. В этом случае энтропия зависит только от двух независимых переменных U, V . Если воспользоваться удельными величинами, то для дифференциала удельной энтропии s простой системы получим выражение

$$ds = \frac{du + pdv}{T} = \frac{dh - vdp}{T}.$$

Это выражение связывает дифференциалы функций состояния s, u и v (либо s, h и p). Оно будет часто использоваться (особенно в разд. 4.3.1), при расчетах термодинамических свойств среды по уравнению состояния (см. также пример 3.2).

Интегральное выражение изменения энтропии справедливо для любого квазистатического изменения состояния 1—2

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 \frac{du + pdv}{T} = \int_1^2 \frac{dh - vdp}{T}. \quad (3.6)$$

Поскольку энтропия — параметр состояния, значение разности энтропий $s_2 - s_1$ не зависит от выбора пути интегрирования. Следовательно, для вычисления $s_2 - s_1$ можно выбирать наиболее удобный для расчета путь. Используемые при расчетах изменения состояния могут не совпадать с изменениями состояния системы в том или ином обратимом либо необратимом процессе с переходом из состояния 1 в состояние 2. В частности, в уравнение (3.6) можно подставить термическое и калорическое уравнения состояния системы так, чтобы путем интегрирования получить выражение для энтропии как функции от T и v или от T и p . Не должно вводить в заблуждение и выражение $ds = dq_{обр}/T$ в том смысле, что для вычисления разности энтропий следует иметь в виду обязательно обратимый процесс и тепло такого процесса. Это лишь одна из возможностей вычисления энтропии среди многих других. Чаще всего тепло как не измеримая непосредственно характеристика процесса представляет собой неизвестную величину, так что в общем случае изменение энтропии вычисляется с помощью соотношения (3.6) по изменениям измеряемых параметров состояния u , v или h и p . Уравнение, связывающее изменение энтропии с обратимо подводимым или отводимым теплом, чаще используется для определения тепла (разд. 3.2.1).

Во второй части формулировки Второго закона, приведенной на стр. 130, количественно выражен принцип необратимости в форме утверждения о возрастании энтропии адиабатной системы. Эта формулировка Второго закона для адиабатной системы особенно проста и выразительна. Но она не должна создавать ошибочного впечатления, что формулировка закона о поведении энтропии ограничивается адиабатной системой. Применяя Второй закон к неадиабатной системе, следует помнить, что эта система в сочетании с другими, с которыми она обменивается теплом, образует общую адиабатную систему. Каждая неадиабатная подсистема испытывает в ходе процесса определенное изменение энтропии

$$\Delta S_K = S_{K_2} - S_{K_1}, \quad K = A, B, C, \dots,$$

причем это изменение может быть положительным, отрицательным или равным нулю. Но сумма изменений энтропии всех подсистем, образующих общую адиабатную систему, в соответствии со Вторым законом термодинамики не может быть отрицательной.

Для изменения энтропии общей системы получаем

$$(S_2 - S_1)_{\text{ад}} = \sum_K \Delta S_K \geq 0,$$

где знак неравенства относится к необратимому процессу, а знак равенства — к идеальному обратимому процессу. Второй закон в этой форме неоднократно будет применяться в дальнейшем. На этой основе для отдельных случаев будут определяться ограничения, налагаемые Вторым законом на все процессы и связанные с ними преобразования энергии.

Применим теперь оба основных закона термодинамики к *изолированной* системе. Все процессы, которые могут протекать в этой системе, например процессы выравнивания параметров между подсистемами изолированной системы, должны удовлетворять следующим условиям.

Из Первого закона при $Q_{12} = 0$ и $W_{12} = 0$ следует

$$U_2 - U_1 = 0. \quad (3.7)$$

Но изолированная система всегда также адиабатна, и поэтому из Второго закона следует

$$S_2 - S_1 \geq 0. \quad (3.8)$$

Все процессы в изолированной системе могут протекать лишь так, чтобы ее энергия оставалась постоянной, а энтропия увеличивалась до некоторого максимума. Это состояние с максимумом энтропии, при котором становятся невозможными какие-либо изменения системы (уменьшение энтропии противоречит Второму закону термодинамики!), называется *состоянием равновесия* изолированной системы. Второй закон устанавливает тем самым общий критерий равновесия: *состояние равновесия изолированной системы определяется максимумом ее энтропии*. Этот критерий будет использован в разд. 4.1.4 при выводе условий фазового равновесия гетерогенной системы.

Клаузиус¹⁾ выразил содержание обоих уравнений (3.7) и (3.8) известной формулировкой: «Энергия мира постоянна, энтропия мира стремится к максимуму». Эта формулировка основных законов термодинамики дала повод к философским спекуляциям и вызвала справедливую критику. Основные законы термодинамики получены из опытов с системами конечных размеров, и нет оснований распространять эти положения на масштабы «мира». По крайней мере, сомнительно, образует ли «мир» изолированную

¹⁾ Clausius R., Über verschiedene für die Anwendungen bequeme Formen der Hauptgleichungen der mechanischen Wärmetheorie, *Pogg. Ann.*, 125, 353 (1865).

систему, тогда как уравнения (3.7) и (3.8) справедливы только для таких систем.

Пример 3.2. Определить энтропию и энтальпию несжимаемой среды как функции T и p . Несжимаемая среда подчиняется простому термическому уравнению состояния $v = v_0 = \text{const}$; в гидромеханике такая среда служит простейшей и часто используемой моделью жидкости.

При независимых переменных T и p исходный дифференциал энтропии имеет вид

$$ds = \frac{1}{T} dh - \frac{v}{T} dp.$$

Заменяем здесь дифференциал удельной энтальпии выражением

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

и тогда для дифференциала искомой функции энтропии $s = s(T, p)$ получим

$$ds = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T - v \right] dp.$$

Отсюда следует

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p$$

и

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T - v \right].$$

Из условия тождества вторых «смешанных» производных

$$\frac{\partial^2 s}{\partial T \partial p} = \frac{\partial^2 s}{\partial p \partial T}$$

после несложных преобразований находим

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

Это уравнение связывает зависимость энтальпии от давления с термическим уравнением состояния $v = v(T, p)$ и является общим соотношением — следствием Второго закона.

Если далее учесть, что для несжимаемой среды при $v = v_0 = \text{const}$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \equiv 0,$$

то получим

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T = v_0,$$

т. е. энтальпия несжимаемой среды линейно зависит от давления. Так как

$$h = u + pv$$

и, кроме того, в рассматриваемом случае

$$h(T, p) = u(T) + pv_0,$$

то внутренняя энергия несжимаемой среды зависит только от температуры. В результате получаем

$$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p = \frac{du}{dT} = c(T),$$

т. е. та же чисто температурная функция, причем здесь нет различий между удельными теплоемкостями c_p и c_v .

Внутренняя энергия теперь может быть определена с использованием удельной теплоемкости $c(T)$:

$$u(T) = u(T_0) + \int_{T_0}^T c(T) dT.$$

Тогда для энтальпии получим

$$h(T, p) = u(T_0) + \int_{T_0}^T c(T) dT + pv_0.$$

Энтропия несжимаемой среды зависит только от температуры, потому что

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T - v \right] = - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = 0.$$

Интегрирование выражения

$$ds = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p dT = c(T) \frac{dT}{T}$$

дает

$$s(T) = s(T_0) + \int_{T_0}^T c(T) \frac{dT}{T}.$$

Если принять удельную теплоемкость постоянной ($c = \text{const}$), то получают особенно простые результаты:

$$s(T) = s(T_0) + c \ln \frac{T}{T_0}$$

и

$$h(T, p) = u(T_0) + c(T - T_0) + pv_0.$$

Как показывает этот пример, Второй закон на основе понятия энтропии устанавливает тесную взаимосвязь между параметрами состояния вещества. Эта взаимосвязь будет многократно использоваться далее, в частности в разд. 4.3.1. В приведенном выше примере путем задания термического уравнения состояния в виде $v = v_0$ получено, что энтропия и внутренняя энергия несжимаемой среды представляют собой функции только температуры, а энтальпия линейно зависит от давления. Калорическое и термическое уравнения состоя-

ния среды нельзя, таким образом, принимать произвольно; они должны быть термодинамически согласованы, удовлетворяя общим соотношениям Второго закона.

3.1.5. T, s -диаграмма

По Второму закону термодинамики изменение энтропии закрытой системы связано с теплом, подводимым или отводимым в обратимом процессе. Изменение энтропии пропорционально обратимо подводимому или отводимому теплу

$$dQ_{\text{обр}} = T ds,$$

причем коэффициентом пропорциональности служит термодинамическая температура. Подвод или отвод тепла связан с изменением энтропии точно так же, как совершение работы — с изменением координаты работы. Напомним, что для работы изменения объема при обратимом процессе ранее было получено

$$dW_{\text{обр}} = -p dV.$$

Подобно тому как работа изменения объема изображалась площадью p, V -диаграммы, тепло можно выразить площадью T, S -диаграммы. Часто целесообразно энтропию и тепло относить к массе системы. Тогда для удельного тепла в обратимом процессе имеем

$$(q_{12})_{\text{обр}} = \int_1^2 T ds.$$

На T, s -диаграмме рис. 3.10 показаны линии состояний двух обратимых процессов, причем площадь под этими кривыми характеризует передаваемое в процессах тепло. При обратимом подводе тепла энтропия системы возрастает ($ds > 0$), а при обратимом отводе тепла уменьшается ($ds < 0$). Совершение работы в обратимом процессе не может изменить энтропию, поскольку работа подводится или отводится только при изменении обобщенных координат.

На T, s -диаграмме можно также изображать в виде площади изменения внутренней энергии и энтальпии. Рассмотрим два состояния 1 и 2 на изохоре $v = v_1 = v_2$. Интегрируя выражение

$$T ds = du + p dv$$

при $dv = 0$, получаем

$$u_2 - u_1 = \int_1^2 T ds \quad (v = \text{const}).$$

Эту разность на T, s -диаграмме представляет площадь под изохорой (рис. 3.11). Аналогичным образом из выражения

$$Tds = dh - vdp$$

для изобары ($dp = 0$) получаем

$$h_2 - h_1 = \int_1^2 Tds \quad (p = \text{const}),$$

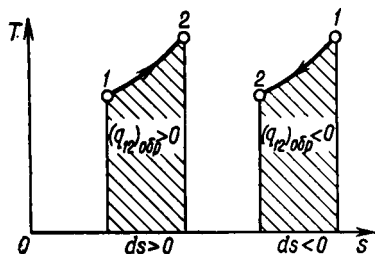


Рис. 3.10. Линии состояний обратимого процесса на T, s -диаграмме.

Слева — теплоподвод; справа — теплоотвод.

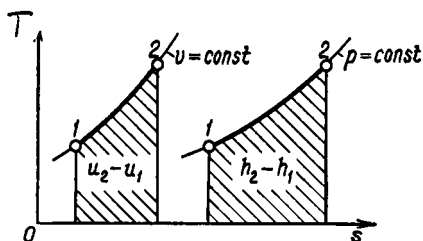


Рис. 3.11. Изображение разностей $u_2 - u_1$ и $h_2 - h_1$ на T, s -диаграмме.

т. е. на T, s -диаграмме разность энтальпий между двумя состояниями с одинаковым давлением выражается площадью под соответствующей изобарой (рис. 3.11).

Пример 3.3. Исследовать характер изобар ($p = \text{const}$) и изохор ($v = \text{const}$) на T, s -диаграмме для идеального газа.

Из общего соотношения

$$Tds = du + pdv = dh - vdp$$

для идеального газа следует

$$Tds = c_v^0(T) dT + RT \frac{dv}{v} = c_p^0(T) dT - RT \frac{dp}{p}.$$

Для наклона изохор $v = \text{const}$ ($dv = 0$) получаем

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s} \right)_v = \frac{T}{c_v^0(T)},$$

а для наклона изобар $p = \text{const}$ ($dp = 0$) соответственно

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s} \right)_p = \frac{T}{c_p^0(T)}.$$

В случае идеальных газов

$$c_p^0(T) - c_v^0(T) = R,$$

поэтому $c_p^0(T) > c_v^0(T)$ и при данной температуре изохоры располагаются всегда круче, чем изобары (рис. 3.12).

Если для определенной температурной области принять c_p^0 и c_v^0 постоянными, то из уравнения

$$ds = c_v^0 \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v} = c_p^0 \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p}$$

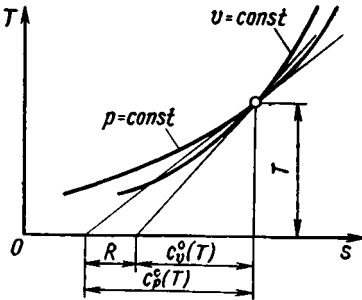


Рис. 3.12. Изохора и изобара на T, s -диаграмме идеального газа.

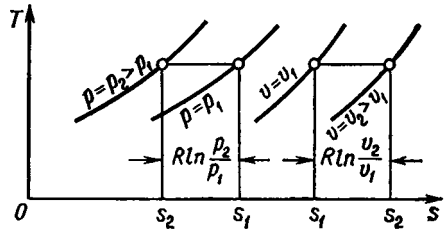


Рис. 3.13. Эквиливантность в направлении оси s изобар и изохор идеального газа.

для энтропии получим

$$s(T, v) = c_v^0 \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{v}{v_0} + s_0,$$

а также

$$s(T, p) = c_p^0 \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{p}{p_0} + s_0.$$

В соответствии с этими уравнениями изохоры и изобары на T, s -диаграмме изображаются экспоненциальными кривыми. Все изобары располагаются эквидистантно вдоль оси s . Для двух точек с одинаковой температурой, расположенных на изобарах $p = p_1$ и $p = p_2$, независимо от температуры получаем

$$s_2(T, p_2) - s_1(T, p_1) = -R \ln \frac{p_2}{p_1}.$$

Аналогичный результат справедлив и для двух изохор (рис. 3.13).

Энтропия идеального газа с возрастанием давления уменьшается; поэтому изобары, относящиеся к большим давлениям, на T, s -диаграмме располагаются левее изобар более низких давлений. Изохоры больших удельных объемов, наоборот, располагаются правее, так как энтропия с увеличением удельного объема возрастает.

3.2. ЭНТРОПИЯ, ТЕПЛО И ЭНЕРГИЯ ДИССИПАЦИИ

В последующих разделах применим энтропию к двум особенно важным необратимым процессам: к теплообмену между системами с различными температурами и к процессам с проявлениями трения или других диссипативных эффектов. Для количественной меры необратимости этих процессов введем понятия произведенной энтропии и энергии диссипации. Разделяя изменение энтропии неадиабатной системы на произведенную энтропию и энтропию, транспортируемую через границы системы, можно сформулировать Второй закон и для неадиабатной системы так же четко, как в разд. 3.1.4 для адиабатной системы.

3.2.1. Необратимость процесса теплообмена

Необратимый процесс теплообмена, рассмотренный в разд. 1.3.1 при определении термического равновесия, непосредственно связан со Вторым законом и его количественной формулировкой через энтропию и термодинамическую температуру. Рассмотрим теплообмен между двумя подсистемами A и B , образующими общую

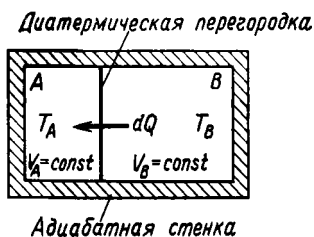


Рис. 3.14. Теплообмен между двумя подсистемами A и B , образующими общую адиабатную систему.

адиабатную систему (рис. 3.14). Все координаты работы подсистем, например их объемы, остаются неизменными. Для упрощения примем, что обе подсистемы однородны и, следовательно, температура T_A во всей подсистеме A и температура T_B во всей подсистеме B неизменны, но $T_A \neq T_B$. Предположим также, что тепло, отдаваемое или воспринимаемое через

диатермическую стенку, разделяющую подсистемы, не создает внутри подсистем разностей температур. При таких условиях можно считать, что в обеих подсистемах протекают *обратимые процессы*. Однако процесс в общей адиабатной системе будет необратимым, так как тепло от одной подсистемы к другой передается при конечной разности температур. В этом случае можно сказать, что в каждой из подсистем протекает *внутренне обратимый процесс*, тогда как необратимость возникает вне границ подсистем и, таким образом, является по отношению к ней «внешней»¹⁾.

¹⁾ Понятия «внешней» и «внутренней» необратимостей были введены в термодинамику Мартыновским (см. Мартыновский В. С., Термодинамические характеристики циклов тепловых и холодильных машин, Энергоиздат, 1952).— *Прим. ред.*

По Первому закону для тепла, отдаваемого или воспринимаемого подсистемой A , при отсутствии работы справедливо равенство

$$dQ_A = dU_A.$$

Аналогично для подсистемы B

$$dQ_B = dU_B.$$

При этом остается неизменной внутренняя энергия общей адиабатной системы

$$dU = dU_A + dU_B = 0,$$

откуда следует

$$dU_B = -dU_A$$

или

$$dQ_B = -dQ_A = -dQ.$$

Энергия, воспринимаемая в форме тепла через диатермическую стенку одной подсистемой, по величине равна энергии, отдаваемой в форме тепла другой подсистемой.

Определим теперь изменение энтропии обеих подсистем. Объем и все другие координаты работы постоянны, поэтому

$$dS_A = \frac{dU_A}{T_A} = \frac{dQ}{T_A}$$

и

$$dS_B = \frac{dU_B}{T_B} = -\frac{dU_A}{T_B} = -\frac{dQ}{T_B}.$$

Тепло и изменение энтропии взаимосвязаны здесь, как и в обратимом процессе, соотношением

$$dS = \frac{dQ_{обр}}{T}.$$

Это объясняется тем, что в каждой из подсистем A и B в отдельности протекают *внутренне обратимые* процессы. Энтропия общей адиабатной системы, в которой происходит необратимый процесс теплообмена, должна при этом возрастать:

$$dS = dS_A + dS_B = dQ \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) > 0.$$

При условии $dQ = dQ_A > 0$ тепло переходит от подсистемы B к подсистеме A , и, следовательно, T_B должно быть больше, чем T_A .

Если же $T_A > T_B$, то по Второму закону ($dS > 0$) величина dQ должна быть отрицательной, т. е. тепло передается от подсистемы A к подсистеме B . Таким образом, из Второго закона следует, что тепло всегда переходит от системы с более высокой термодинамической температурой к системе с более низкой термодинамической температурой. Это соответствует приведенной на стр. 48 формулировке Второго закона по Клаузиусу.

Обсудим случай $T_B > T_A$ при $dQ > 0$ (рис. 3.15). Энтропия системы B , отдающей тепло, уменьшается:

$$dS_B = - \frac{dQ}{T_B},$$

тогда как энтропия системы A , воспринимающей тепло, увеличивается:

$$dS_A = \frac{dQ}{T_A}.$$

Однако вследствие того, что $T_A < T_B$, оказывается

$$dS_A > |dS_B|,$$

т. е. энтропия системы, воспринимающей тепло, увеличивается в

большей мере, чем уменьшается энтропия системы, отдающей тепло. Поэтому энтропия объединенной адиабатной системы должна в полном соответствии со Вторым законом возрастать ($dS > 0$).

Изменения энтропии при теплообмене можно истолковать также следующим образом. Энтропия переносится вместе с энергией, передаваемой в форме тепла от системы B к системе A . По абсолютной величине она равна dQ/T_B и отводится от системы B , уменьшая ее энтропию на эту величину. В дополнение к этому в диатермической стенке, где проявляется скачок температур между системами, энтропия производится. Произведенная энтропия

$$dS_{\text{необр}} = dS_A - |dS_B| = dQ \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) = dQ \frac{T_B - T_A}{T_A T_B}$$

увеличивает энтропию, поступающую от системы B , так что система A (рис. 3.15) воспринимает энтропию величиной

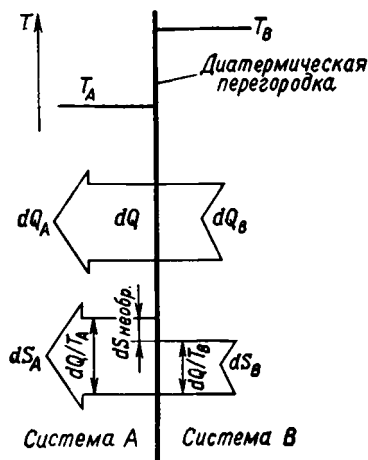


Рис. 3.15. Изменение температуры T (вверху), а также передаваемое тепло dQ (в центре) и переносимая и произведенная энтропия dS (внизу) в процессе передачи тепла от системы B к системе A .

$$dS_A = \frac{dQ}{T_A} = |dS_B| + dS_{\text{необр}} = \frac{dQ}{T_B} + dS_{\text{необр}}$$

Произведенная энтропия совпадает с увеличением энтропии общей адиабатной системы; она и характеризует необратимость процесса.

Пока между системами имеется разность температур, через диатермическую стенку переходит энергия в форме тепла и производится энтропия $dS_{\text{необр}} > 0$. Вследствие этого энтропия адиабатной системы увеличивается вплоть до состояния термического равновесия, соответствующего максимуму энтропии (см. стр. 132). Но после того, как температуры обеих систем достигнут общего конечного значения $T_A = T_B$, дальнейшее производство энтропии становится невозможным. При этом $dS_{\text{необр}}$ становится равным нулю и теплообмен прекращается.

По теории теплообмена энергия, передаваемая в форме тепла за время $d\tau$, пропорциональна разности температур между системами

$$dQ \sim (T_B - T_A) d\tau.$$

Тогда для энтропии, произведенной за время $d\tau$, имеем

$$dS_{\text{необр}} \sim (T_B - T_A)^2 d\tau.$$

Предельный случай *обратимого теплообмена* можно представить следующим образом: бесконечно малое количество тепла передается при исчезающе малой разности температур, что требует весьма длительного (в пределе бесконечного) процесса. При этом производство энтропии, характеризующее необратимость процесса, было бы по сравнению с передаваемым теплом бесконечно малой величиной *высшего* порядка и с учетом квадрата разности температур стремилось бы к нулю.

Пример 3.4. Тонкостенный сосуд постоянного объема заполнен водой массой $m_W = 1,00$ кг при постоянной удельной теплоемкости $c_W = 4,19$ кДж/(кг·К). В момент $\tau = 0$ вода имеет температуру $T_0 = 350$ К и затем охлаждается, отдавая тепло атмосфере, температура которой, несмотря на подвод энергии, остается неизменной и равной $T_A = 280$ К (рис. 3.16). Определить изменения во времени температуры воды, энтропии воды и атмосферы, а также энтропии, произведенной вследствие необратимого теплообмена.

Тепло, отдаваемое сосудом, определяется выражением

$$-dQ_B = dQ = kA(T - T_A) d\tau,$$

где A — поверхность диатермической стенки сосуда, разделяющей воду и атмосферу; k — коэффициент теплопередачи, определяемый методами теории теплообмена¹⁾.

¹⁾ См., например, Eckert E., Einführung in den Wärme- und Stoffaustausch, 2. Aufl., Springer, Berlin—Göttingen—Heidelberg, 1959, S. 7.

В рассматриваемом примере примем коэффициент теплопередачи постоянным при $kA = 0,75$ Вт/К. Температура воды одинакова во всем объеме; энергией и энтропией стенок сосуда пренебрегаем.

Применим Первый закон термодинамики к закрытой системе (сосуду). Изменение ее внутренней энергии составляет

$$dU_B = dQ_B = -dQ = -kA(T - T_A) d\tau$$

и

$$dU_B = m_W c_W dT.$$

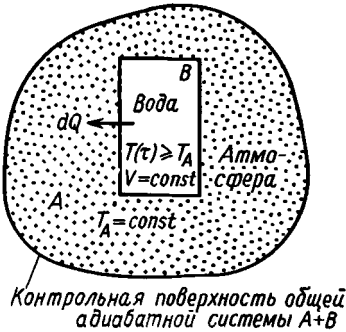


Рис. 3.16. Толкостенный сосуд с водой и внешняя атмосфера, образующие общую адиабатную систему.

Отсюда следует дифференциальное уравнение, определяющее изменение температуры воды во времени:

$$\frac{dT}{d\tau} = -\frac{kA}{m_W c_W} (T - T_A) = -\frac{1}{\tau_0} (T - T_A). \quad (3.9)$$

Здесь величина τ_0 — характеристическая постоянная времени охлаждения; для условий примера она равна

$$\tau_0 = \frac{m_W c_W}{kA} = \frac{4,19 \cdot 10^3}{0,75} = 5,59 \cdot 10^3 \text{ с} = 1,55 \text{ ч}.$$

Интегрируя уравнение (3.9), с учетом начальных условий $T = T_0$ при $\tau_0 = 0$ получаем

$$\frac{T - T_A}{T_0 - T_A} = e^{-\tau/\tau_0}. \quad (3.10)$$

На рис. 3.17 показано изменение температуры воды в зависимости от времени при заданных значениях T_A , T_0 и τ_0 .

Сначала температура воды снижается интенсивно, так как в это время выше разность температур $T - T_A$ и соответственно атмосфере передается больше энергии в форме тепла. С ростом τ температура воды асимптотически приближается к постоянной температуре атмосферы T_A . Термическое равновесие ($T = T_A$) достигается при $\tau \rightarrow \infty$.

Вычислим теперь изменение во времени энтропии воды S_B . С теплом, отдаваемым атмосфере, отводится также энтропия, так что при снижении внут-

ренной энергии воды U_B и соответственно ее температуры T энтропия S_B уменьшается:

$$dS_B = - \frac{dQ}{T} = \frac{dU_B}{T} = m_W c_W \frac{dT}{T} .$$

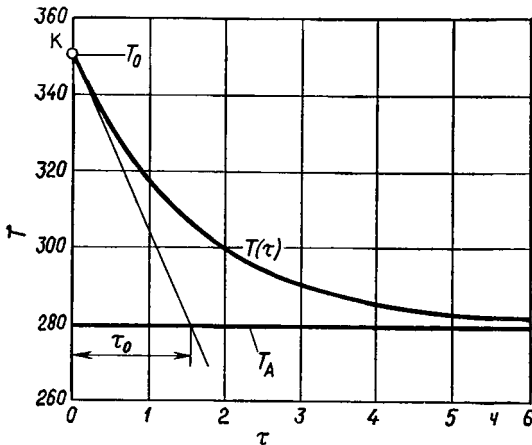


Рис. 3.17. Изменение температуры воды во времени по уравнению (3.10).

Интегрируя это уравнение в пределах от $\tau = 0$ для $T = T_0$ до τ , когда $T = T(\tau)$, получим

$$S_B(\tau) = S_B(0) + m_W c_W \ln \frac{T(\tau)}{T_0} .$$

Энтропия атмосферы S_A увеличивается, так как к ней вместе с теплом подводится и энтропия величиной

$$dS_A = \frac{dU_A}{T_A} = \frac{dQ}{T_A} = - \frac{dU_B}{T_A} = - m_W c_W \frac{dT}{T_A} .$$

Интегрируя это уравнение, находим

$$S_A(\tau) = S_A(0) + m_W c_W \frac{T_0 - T(\tau)}{T_A} .$$

Так как $T(\tau) \leq T_0$, то энтропия S_A с течением времени монотонно возрастает. Увеличение S_A происходит не только потому, что вода отдает энтропию. В стенках сосуда дополнительно производится энтропия, которая также передается атмосфере. Произведенная энтропия равна приращению энтропии общей адиабатной системы, образованной атмосферой и сосудом. Энтропия общей адиабатной системы

$$S(\tau) = S_A(\tau) + S_B(\tau) = S_A(0) + S_B(0) + m_W c_W \left[\frac{T_0 - T(\tau)}{T_A} - \ln \frac{T_0}{T(\tau)} \right] ,$$

а также произведенная энтропия

$$S_{\text{необр}}(\tau) = S(\tau) - S(0) = m_W c_W \left[\frac{T_0 - T(\tau)}{T_A} - \ln \frac{T_0}{T(\tau)} \right]$$

со временем непрерывно возрастают.

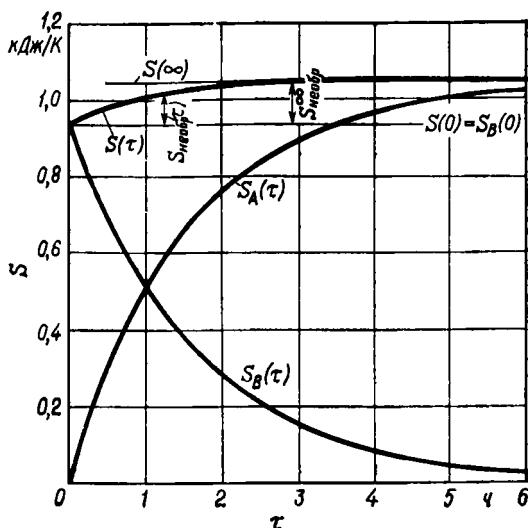


Рис. 3.18. Изменения (во времени) энтропии атмосферы S_A , энтропии воды S_B и энтропии общей адиабатной системы $S = S_A + S_B$.

На рис. 3.18 показано изменение величин $S_A(\tau)$, $S_B(\tau)$ и $S(\tau)$ по времени τ . При вычислениях здесь принято

$$S_A(0) = 0, \quad S_B(\infty) = 0,$$

откуда при $T(\infty) = T_A$ следует $S_B(0) = m_W c_W \ln T_0/T_A$, причем все значения энтропии характеризуются только положительными величинами.

Энтропия системы, произведенная вследствие необратимого теплообмена $S_{\text{необр}}(\infty) = S_{\text{необр}}^{\infty}$, получается из условия $T(\infty) = T_A$

$$S_{\text{необр}}^{\infty} = m_W c_W \left(\frac{T_0 - T_A}{T_A} - \ln \frac{T_0}{T_A} \right) = 4,19 \left(\frac{70}{280} - \ln \frac{350}{280} \right) =$$

$$= 4,19 \cdot 0,02685 = 0,1125 \text{ кДж/К.}$$

Эта величина представляет собой общее изменение энтропии, обусловленное увеличением энтропии атмосферы и убывью энтропии воды.

Как следует из рис. 3.18, практически уже через 3—4 ч энтропия общей адиабатной системы $S(\tau)$ достигает своего конечного значения $S(\infty)$, тогда как энтропии $S_A(\tau)$ и $S_B(\tau)$ обеих составляющих систем это не относится. Произведенная энтропия (см. стр. 141) пропорциональна квадрату разности температур $T - T_A$, поэтому только в начале процесса эта величина возрастает;

при уменьшении разности температур $T - T_A$ производство энтропии замедляется и энтропия общей системы $S(\tau)$ уже через 3—4 ч практически достигает своего максимального значения. К концу процесса ($\tau > 4$ ч) теплообмен приближается к обратимому, так как обе системы обмениваются энергией (в форме тепла) и энтропией при исчезающе малом производстве энтропии в стенках сосуда, и энтропия общей адиабатной системы приближенно остается постоянной.

3.2.2. Перенос энтропии и производство энтропии

Как показано в предыдущем разделе, при теплообмене происходит совместный перенос энергии и энтропии через границы системы. Система, воспринимающая или отдающая тепло dQ , соответственно получает или отдает энтропию

$$dS_q = \frac{dQ}{T},$$

где T — термодинамическая температура системы или, точнее, части системы, воспринимающей или отдающей тепло.

Энтропия dS_q , которая переносится с теплом, имеет тот же знак, что и dQ . Подвод тепла увеличивает энтропию системы, отвод тепла уменьшает ее. Через границы адиабатной системы тепло и энтропия не передаются: *эти границы для тепла и энтропии непроницаемы.*

При обратимом процессе dS_q совпадает с изменением энтропии системы

$$dS = \frac{dQ_{обр}}{T}.$$

Изменение энтропии в этих процессах вызывается исключительно совместным переносом тепла и энтропии через границы системы. При необратимых процессах энтропия, которая переносится через границы системы, не совпадает с изменением энтропии системы. По Второму закону термодинамики энтропия системы увеличивается даже в случаях, когда тепло, а вместе с ним и энтропия не переходят через границы системы, поскольку вследствие необратимости процесса энтропия в системе производится. Это производство энтропии является следствием диссипативных процессов или процессов выравнивания внутри системы, даже если система адиабатна. Напротив, уменьшение энтропии адиабатной системы по Второму закону невозможно.

Поэтому представляется оправданным разделить изменения энтропии неадиабатной системы dS на две части: на энтропию dS_q , перенесенную через границы системы с теплом, и на энтропию $dS_{необр} \geq 0$, произведенную в системе. Тогда получаем следующую формулировку Второго закона для неадиабатной системы:

Изменение энтропии закрытой системы состоит из двух частей — из энтропии, перенесенной с теплом через границы системы, и из энтропии, произведенной в системе:

$$dS = dS_q + dS_{\text{необр}} = \frac{dQ}{T} + dS_{\text{необр}}.$$

Произведенная энтропия всегда неотрицательна

$$dS_{\text{необр}} \geq 0,$$

т. е. уничтожение энтропии невозможно.

В отличие от энтропии системы перенесенная и произведенная энтропии не являются параметрами состояния и относятся к характеристикам процесса. Поэтому в уравнении

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} + (S_{\text{необр}})_{12} \quad (3.11)$$

обозначение T относится к изменяющейся во время процесса температуре, при которой система воспринимает или отдает тепло dQ . Интеграл, определяющий энтропию, перенесенную через границы системы, зависит от пути процесса, т. е. от того, при какой температуре воспринимается или отдается тепло. Энтропия $(S_{\text{необр}})_{12} \geq 0$, производимая в системе во время процесса, может быть выражена в виде разности значений параметра состояния — энтропии — только в частном случае *адиабатной* системы $dS_q = 0$

$$(S_{\text{необр}})_{12, \text{ад}} = (S_2 - S_1)_{\text{ад}} \geq 0.$$

Эта величина как характеристика процесса зависит, кроме того, от режима необратимого процесса.

Энтропию, произведенную в процессе, можно рассматривать как количественную меру его необратимости. В разд. 3.2.3, 3.3.3 и 3.3.6 будет показано, что диссипация энергии и потери энергии могут служить двумя другими, еще более наглядными измерителями необратимости процесса, находящимися в тесной взаимосвязи с произведенной энтропией.

Пример 3.5. В системе протекает процесс, при котором ее температура $t = 25^\circ \text{C}$ остается неизменной, а энтропия увеличивается на $S_2 - S_1 = 1,200$ кДж/К. Выяснить, может ли система в ходе этого процесса воспринять энергию в форме тепла в количестве $Q_{12} = 400$ кДж.

Температура системы постоянна, поэтому из уравнения (3.11) для изменения энтропии следует

$$S_2 - S_1 = \frac{Q_{12}}{T} + (S_{\text{необр}})_{12}.$$

При $(S_{\text{необр}})_{12} \geq 0$ должно выполняться неравенство

$$Q_{12} < T(S_2 - S_1) = 298,15 \cdot 1,200 = 357,8 \text{ кДж.}$$

Это условие для заданного значения Q_{12} не выполняется. Процесс при указанных условиях противоречит Второму закону, так как в этом случае энтропия должна была бы уничтожаться.

3.2.3. Диссипация энергии¹⁾

При протекании в системе обратимого процесса энергия, переходящая через границы системы в форме тепла, определяется по изменению ее энтропии

$$dQ_{\text{обр}} = TdS,$$

а энергия, передаваемая в форме работы, — по изменению обобщенных координат V и X_i ($i = 2, 3, \dots$)

$$dW_{\text{обр}} = -pdV + \sum_i y_i dX_i.$$

Тепло и работа в обратимом процессе точно соответствуют отдельным составляющим дифференциала внутренней энергии

$$dU = TdS - pdV + \sum_i y_i dX_i = dQ_{\text{обр}} + dW_{\text{обр}}.$$

При необратимых процессах изменение энтропии происходит не только вследствие переноса энтропии при теплообмене: энтропия в этом случае производится и внутри системы, так что

$$dQ = TdS_q = TdS - TdS_{\text{необр}}, \quad (3.12)$$

где $dS_{\text{необр}} \geq 0$ — произведенная энтропия.

Предположим далее, что внутри системы отсутствует теплообмен между ее частями с различными температурами. Тогда энтропия производится в системе только вследствие диссипативных явлений, например трения или тепловыделений при протекании тока через проводник с сопротивлением (см. пример 2.4).

Производство энтропии в диссипативных процессах исследуем на примерах диссипации работы вала (разд. 2.1.3) и электрической работы (разд. 2.1.5). Для этого рассмотрим адиабатные системы, схематически показанные на рис. 3.19 и 3.20, — вещество с мешалкой и электрический проводник с сопротивлением. Энтропия, произведенная в диссипативном процессе, совпадает в этих случаях с увеличением энтропии адиабатной системы. К обеим системам подводится работа, увеличивающая их внутреннюю энергию:

$$dW = dU.$$

¹⁾ См. Baehr H. D., Über den thermodynamischen Begriff der Dissipationsenergie, *Kältetechnik — Klimatisierung*, 23, 38—42 (1971).

Так как в обоих случаях обобщенные координаты — объем или объем и электрический заряд — постоянны или вообще отсутствуют, то при $dV = 0$ и $dX_i = 0$ для изменения энтропии получим

$$dS = \frac{dU}{T} = \frac{dW}{T} = dS_{\text{необр.}}$$

Энергия, подводимая в форме работы, вызывает при этих необратимых процессах такие же изменения энергии и энтропии систе-

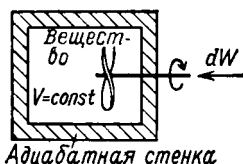


Рис. 3.19. Вещество с мешалкой в адиабатной оболочке.

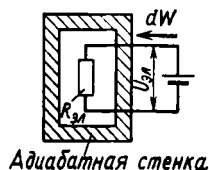


Рис. 3.20. Проводник с электрическим сопротивлением в адиабатной оболочке.

мы, которые достижимы при обратимом процессе только путем подвода тепла ($dQ_{\text{обр}}$ вместо dW). Энергия, подводимая в форме работы, в данном случае при постоянных или даже отсутствующих обобщенных координатах приводит не к изменению объема или заряда, а к увеличению внутренней энергии в процессе производства энтропии. Изменение внутренней энергии

$$dU = TdS - pdV + \sum_i y_i dX_i$$

происходит при этом только вследствие изменения первого слагаемого правой части равенства, содержащего энтропию, причем $dS = dS_{\text{необр.}}$. Такой необратимый процесс, при котором энергия, подводимая в форме работы, воспринимается системой без участия обобщенных координат V или X_i , называется *диссипацией* (или рассеянием) *работы*.

Для количественного выражения энергии, рассеивающейся внутри системы, введем понятие *энергии диссипации* Ψ , определяемой соотношением

$$d\Psi = TdS_{\text{необр.}}$$

Тогда для обоих рассмотренных примеров получаем

$$dW = dU = d\Psi,$$

т. е. подводимая работа *полностью* рассеивается (диссипирует). В большинстве необратимых процессов энергия диссипации под-

водится в форме механической работы, поэтому ее часто называют также *работой трения*. Кроме того, как показано выше, энергия диссипации вызывает такое же повышение энергии и энтропии системы, как и обратимый теплоподвод, в связи с чем величина Ψ раньше часто называлась *теплом трения*. Энергия диссипации, хотя она, подобно теплу и работе, служит характеристикой про-

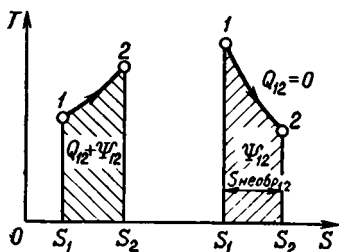


Рис. 3.21. Тепло Q_{12} и энергия диссипации Ψ_{12} как площади на T, s -диаграмме.

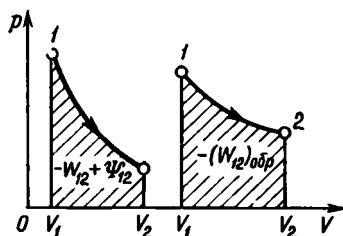


Рис. 3.22. Отдаваемая работа W_{12} и энергия диссипации Ψ_{12} как площади на p, V -диаграмме.

цесса, не переносится как таковая через границы системы. Диссипация энергии происходит внутри системы, а не при переходе через ее границы. Поэтому в данном случае нет оснований говорить ни о работе трения, ни о тепле трения. Смысл имеет лишь энергия диссипации, которая определяется приращением внутренней энергии, не связанным ни с изменением обобщенных координат, ни с передачей тепла, а вызываемым производством энтропии в диссипативном процессе.

Если ввести энергию диссипации в уравнение (3.12), то получим

$$TdS = dQ + d\Psi.$$

Для необратимого процесса при квазистатических изменениях состояния системы отсюда следует

$$Q_{12} + \Psi_{12} = \int_1^2 TdS. \quad (3.13)$$

Таким образом, площадь под линией состояний на T, s -диаграмме при квазистатическом изменении состояния представляет сумму воспринятого (или отданного) тепла и энергии диссипации в необратимом процессе (рис. 3.21). Для адиабатной системы имеем

$$\Psi_{12} = \int_1^2 TdS_{необр} = \int_1^2 TdS,$$

и площадь под линией состояний представляет только энергию диссипации (рис. 3.21).

Энергия диссипации Ψ_{12} , так же как тепло, работа, перенесенная и произведенная энтропии, представляет собой характеристику процесса. По определению она пропорциональна произведенной энтропии; поэтому энергия диссипации, как и произведенная энтропия, не может быть отрицательной:

$$\Psi_{12} \geq 0.$$

Это условие количественно характеризует необратимость процесса.

В обоих рассмотренных выше примерах подведенная работа вала и электрическая работа диссипировались полностью. Но это не всегда так: если координаты работы системы при необратимом процессе изменяются, то диссипация происходит лишь частично. В случае простой системы с объемом как единственной обобщенной координатой справедливо общее соотношение

$$dQ + dW = dU = TdS - pdV = dQ + d\Psi - pdV.$$

Отсюда для работы получаем

$$dW = -pdV + d\Psi,$$

или

$$W_{12} = - \int_1^2 pdV + \Psi_{12}.$$

Здесь система воспринимает подведенную работу частично вследствие изменения объема, а частично вследствие диссипации, т. е. необратимо, с производством энтропии. В p, V -диаграмме (рис. 3.22) площадь под линией состояний выражает сумму произведенной работы и энергии диссипации

$$\int_1^2 pdV = -W_{12} + \Psi_{12}.$$

Энергия диссипации Ψ_{12} отсутствует только при обратимом процессе. В этом идеальном предельном случае площадь выражает только работу обратимого процесса $(-W_{12})_{обр}$, как это показано на рис. 3.22.

По Второму закону $\Psi_{12} \geq 0$, и поэтому при необратимом процессе подводящая работа всегда больше, а отдаваемая работа всегда меньше, чем работа изменения объема, вычисленная для квазистатического изменения состояния системы. Эта работа изменения объема совпадает с работой обратимого процесса, при котором система претерпевает те же изменения состояния, что и при необратимом процессе. Следовательно, для обоих этих процессов имеем

$$- \int_1^2 pdV = W_{12} - \Psi_{12} = (W_{12})_{обр},$$

откуда следует

$$\Psi_{12} = W_{12} - (W_{12})_{\text{оцр}} = (-W_{12})_{\text{оцр}} - (-W_{12}).$$

Итак, при данном изменении состояния диссипация вызывает в необратимом процессе по сравнению с обратимым процессом большие затраты подводимой работы или соответственно потерю работы, равную энергии диссипации. Поэтому в обратимом процессе затраты работы меньше, чем в процессе с трением при том же изменении состояния. Так как в обоих случаях изменение внутренней энергии одинаково

$$U_2 - U_1 = Q_{12} + W_{12} = (Q_{12})_{\text{оцр}} + (W_{12})_{\text{обр}},$$

то тепло, подводимое в обратимом процессе, составит

$$(Q_{12})_{\text{оцр}} = Q_{12} + \Psi_{12},$$

что больше, чем при действительном необратимом процессе, на величину энергии диссипации. В то время как энергия диссипации при необратимом процессе определяет затрату дополнительной работы, при обратимом процессе с таким же изменением состояния системы эту энергию достаточно подвести в форме тепла. Тепло и работа являются, таким образом, неравноценными формами энергии. На этом проявлении Второго закона термодинамики мы остановимся в разд. 3.3.1—3.3.4, где подробно рассматриваются следствия Второго закона применительно к преобразованиям энергии. Смысл энергии диссипации для потоков, в частности при стационарных поточных процессах, рассматривается в разд. 6.1.

Пример 3.6. Проводник, в котором протекает электрический ток (пример 2.4, стр. 78), сохраняет при охлаждении постоянную температуру $T = 300$ К. Используя данные примера 2.4, определить энергию диссипации, а также произведенную и переносимую в процессе энтропию.

По уравнению (3.13) для тепла и энергии диссипации имеем

$$Q_{12} + \Psi_{12} = \int_1^2 T dS.$$

Состояние электропроводника вследствие охлаждения поддерживается неизменным (см. стр. 79), и его энтропия также не изменяется. Тогда при $dS = 0$ получаем

$$\Psi_{12} = -Q_{12} = W_{12}^{\text{эл}} = 402 \text{ кДж.}$$

Подведенная электрическая работа диссипируется в проводнике полностью, а энергия диссипации отдается в форме тепла (внутренняя энергия проводника также не изменяется).

Вследствие диссипации электрической работы в проводнике производится энтропия. Поэтому для $T = \text{const}$ получаем

$$(S_{\text{неоцр}})_{12} = \frac{\Psi_{12}}{T} = \frac{402}{300} = 1,34 \text{ кДж/К.}$$

Так как энтропия системы остается постоянной, то произведенная энтропия должна быть передана через границы системы. Это осуществляется путем переноса энтропии с отдаваемым теплом

$$S_{q_{12}} = \frac{Q_{12}}{T} = \frac{-\Psi_{12}}{T} = -(S_{\text{неоцр}})_{12}.$$

3.2.4. Баланс энтропии для стационарного поточного процесса

Приведенные ранее количественные формулировки Второго закона термодинамики с использованием понятия энтропии относились к закрытой системе. Распространим теперь эти соображения на контрольное пространство при стационарном потоке вещества. Как и при выводе Первого закона для стационарного поточного

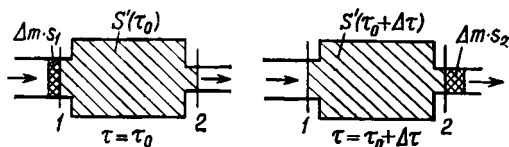


Рис. 3.23. К балансу энтропии стационарного поточного процесса. Условно закрытая система, состоящая из потока вещества в контрольном пространстве (простая штриховка) и небольшого количества вещества (двойная штриховка).

процесса в разд. 2.3.2, рассмотрим сначала закрытую систему, которая состоит из вещества, находящегося в момент времени τ_0 в контрольном пространстве, и из небольшого количества вещества массой Δm у входного сечения 1 (рис. 3.23). За промежуток времени $\Delta\tau$ эта масса поступает в контрольное пространство и такая же масса покидает его через выходное сечение 2.

По Второму закону для изменения энтропии в этом процессе имеем

$$S(\tau_0 + \Delta\tau) - S(\tau_0) = \int_1^2 \frac{dQ}{T} + \Delta S_{\text{необр}}. \quad (3.14)$$

Интеграл в правой части уравнения (3.14) определяет энтропию, перенесенную через границы закрытой системы с теплом $Q_{12} =$

$= \int_1^2 dQ$. Так как во входном и выходном сечениях тепло не пере-

дается, то эта энтропия совпадает с энтропией, переходящей границы контрольного пространства между обоими сечениями и передаваемой потоку вещества, температура которого изменяется от T_1 (входное сечение) до T_2 (выходное сечение). Последнее слагаемое в уравнении (3.14) представляет энтропию, произведенную за время $\Delta\tau$ в закрытой системе (и соответственно в контрольном пространстве), причем по Второму закону

$$\Delta S_{\text{необр}} \geq 0.$$

Энтропия S закрытой системы состоит из энтропии S' среды, заключенной в контрольном пространстве, и из энтропии дополнительной массы Δm . Поэтому

$$S(\tau_0) = S'(\tau_0) + \Delta m s_1$$

и

$$S(\tau_0 + \Delta\tau) = S'(\tau_0 + \Delta\tau) + \Delta m s_2,$$

где s_1 и s_2 — удельные энтропии вещества во входном и выходном сечениях.

Поточный процесс стационарен, и поэтому энтропия вещества в контрольном пространстве во времени неизменна, т. е.

$$S'(\tau_0 + \Delta\tau) = S'(\tau_0).$$

Тогда из уравнения (3.14) следует

$$\Delta m (s_2 - s_1) = \int_1^2 \frac{dQ}{T} + \Delta S_{\text{необр}}.$$

Это — уравнение баланса энтропии для стационарного потока вещества: изменение энтропии потока вещества между входным и выходным сечениями происходит вследствие переноса энтропии с теплом, подводимым или отводимым в процессе, а также вследствие производства энтропии в контрольном пространстве.

Если отнестн балансовое уравнение энтропии ко времени, разделив его составляющие на $\Delta\tau$, то получим

$$\dot{m} (s_2 - s_1) = \int_1^2 \frac{d\dot{Q}}{T} + \dot{S}_{\text{необр}}, \quad (3.15)$$

где $\dot{m} = \Delta m / \Delta\tau$ — массовый расход вещества; $d\dot{Q} = dQ / \Delta\tau$ — элементарный тепловой поток; $\dot{S}_{\text{необр}} = \Delta S_{\text{необр}} / \Delta\tau$ — поток произведенной энтропии.

Переходя к удельным величинам путем деления (3.15) на \dot{m} , находим

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 \frac{dq}{T} + s_{\text{необр}}.$$

Для адиабатного контрольного пространства $d\dot{Q}$ и соответственно dq равны нулю, а изменение энтропии потока вещества происходит только вследствие производства энтропии в контрольном пространстве

$$(s_2 - s_1)_{\text{ад}} = s_{\text{необр}} \geq 0.$$

Энтропия вещества в адиабатном контрольном пространстве не может убывать, а ее увеличение равно произведенной в этом пространстве энтропии. Через границы адиабатного контрольного пространства отсутствует передача тепла и соответственно перенос энтропии, связанный с теплом, однако энтропия переходит через границы системы с потоком вещества. В этом смысле адиа-

батная (непроницаемая для тепла) контрольная поверхность в отличие от контрольной поверхности *закрытой* адиабатной системы (непроницаемой как для тепла, так и для энтропии) проницаема для энтропии.

Обобщим уравнение (3.15) на контрольное пространство с несколькими потоками вещества

$$\sum_{\text{ВЫХ}} \dot{m}_i s_i - \sum_{\text{ВХ}} \dot{m}_k s_k = \sum_j (\dot{S}_q)_j + \dot{S}_{\text{необр.}}$$

Левая часть этого балансового уравнения выражает изменение энтропии всех потоков вещества между их входом и выходом из контрольного пространства, причем суммирование распространяется на все входные и выходные сечения. В правую часть уравнения входят источники этого изменения энтропии, т. е. сумма всех потоков энтропии, переносимой с теплом, переходящим контрольную поверхность:

$$(\dot{S}_q)_j = \int \frac{d\dot{Q}_j}{T_j},$$

и поток энтропии, произведенный в контрольном пространстве и вследствие необратимости процессов всегда положительный ($\dot{S}_{\text{необр.}} \geq 0$). Для адиабатного контрольного пространства потоки энтропии, переносимой с теплом, отсутствуют, и поэтому здесь получаем

$$\dot{S}_{\text{необр.}} = \left(\sum_{\text{ВЫХ}} \dot{m}_i s_i - \sum_{\text{ВХ}} \dot{m}_k s_k \right)_{\text{ад}} \geq 0.$$

Пример 3.7. В адиабатном теплообменнике воздух нагревается от $t_1 = 16,0^\circ \text{C}$ до $t_2 = 55,0^\circ \text{C}$. Массовый расход воздуха составляет $\dot{m} = 1,100 \text{ кг/с}$; давление воздуха в теплообменнике снижается от $p_1 = 1,036 \text{ бар}$ до $p_2 = 1,000 \text{ бар}$ (рис. 3.24). Нагрев осуществляется горячей жидкостью с массовым расходом $\dot{m}_F = 0,467 \text{ кг/с}$, поступающей в теплообменник при $t_{F1} = 70,0^\circ \text{C}$. Жидкость несжимаема, ее удельная теплоемкость $c_F = 4,19 \text{ кДж/(кг}\cdot\text{К)}$ постоянна, изменение состояния жидкости предполагается изобарным. Изменения кинетической и потенциальной энергии обоих потоков пренебрежимо малы. Определить поток энтропии, произведенной в теплообменнике.

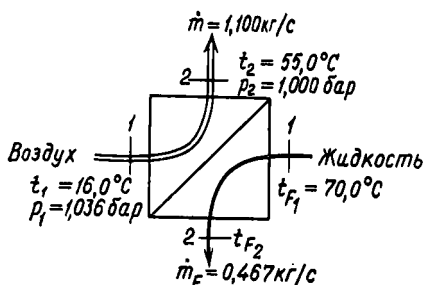


Рис. 3.24. Схема теплообменника.

альной энергии обоих потоков пренебрежимо малы. Определить поток энтропии, произведенной в теплообменнике.

Теплообменник представляет собой адиабатную систему с двумя потоками вещества. Поток произведенной в нем энтропии выражается суммой изменений энтропии обоих потоков вещества

$$\dot{S}_{\text{необр}} = \dot{m} (s_2 - s_1) + \dot{m}_F (s_{F_2} - s_{F_1}).$$

Воздух можно рассматривать как идеальный газ с постоянной теплоемкостью $c_p^0 = 1,004$ кДж/(кг·К). Тогда получим (см. также пример 3.2 на стр. 133)

$$\dot{S}_{\text{необр}} = \dot{m} \left(c_p^0 \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1} \right) + \dot{m}_F c_F \ln \frac{T_{F_2}}{T_{F_1}}. \quad (3.16)$$

Энтропия потока воздуха увеличивается, так как он воспринимает тепло и энтропию. Горячая жидкость отдает тепло и энтропию; таким образом, ее энтропия уменьшается, причем снижается также и температура ($T_{F_2} < T_{F_1}$).

Чтобы определить пока неизвестную выходную температуру T_{F_2} , применим к адиабатному контрольному пространству Первый закон термодинамики.

При $P = 0$ и $\dot{Q} = 0$ получаем (см. стр. 95)

$$\dot{m} (h_2 - h_1) + \dot{m}_F (h_{F_2} - h_{F_1}) = 0.$$

Каждое из слагаемых выражает тепловой поток, воспринимаемый или отдаваемый соответствующим потоком вещества. Воздух воспринимает тепловой поток, отдаваемый жидкостью:

$$\dot{Q}_{12} = \dot{m} (h_2 - h_1) = \dot{m} c_p^0 (t_2 - t_1) = 1,100 \cdot 1,004 (55,0 - 16,0) = 43,1 \text{ кВт}.$$

Из условия

$$-\dot{Q}_{12} = \dot{m}_F (h_{F_2} - h_{F_1}) = \dot{m}_F c_F (t_{F_2} - t_{F_1})$$

определяем температуру жидкости на выходе

$$t_{F_2} = t_{F_1} - \frac{\dot{Q}_{12}}{\dot{m}_F c_F} = 70,0 - \frac{43,1}{0,467 \cdot 4,19} = 70,0 - 22,0 = 48,0^\circ\text{C}.$$

Тогда произведенная в теплообменнике энтропия по уравнению (3.16) составит

$$\begin{aligned} \dot{S}_{\text{необр}} &= 1,100 \left(1,004 \ln \frac{328,15}{289,15} - 0,287 \ln \frac{1,000}{1,036} \right) + \\ &+ 0,467 \cdot 4,19 \ln \frac{321,15}{343,15} = 0,1509 - 0,1297 = 0,0212 \text{ кВт/К} = 21,2 \text{ Вт/К}. \end{aligned}$$

Этот поток энтропии порождается двумя необратимыми процессами: теплообменом при конечной разности температур между потоками вещества и вязкостной диссипацией в потоке воздуха (что проявляется в снижении давления воздуха $p_1 - p_2 = 0,036$ бар). Указанные две составляющие можно легко разделить. Для этого рассмотрим неадиабатное контрольное пространство, включающее только движущийся воздух, и применим к нему балансовое уравнение энтропии (3.15). Для потока энтропии, произведенной в движущемся воздухе, получим

$$(\dot{S}_{\text{необр}})_L = \dot{m} (s_2 - s_1) - \int_1^2 \frac{d\dot{Q}}{T}.$$

Для теплового потока $d\dot{Q}$, воспринятого воздухом, по Первому закону имеем

$$d\dot{Q} = \dot{m} dh = \dot{m} c_p^0 dT.$$

Тогда энтропия, произведенная в потоке воздуха и фактически непосредственно связанная с вязкостными потерями давления, составит

$$\begin{aligned} (\dot{S}_{\text{необр}})_L &= \dot{m} \left(c_p^0 \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1} \right) - \dot{m} c_p^0 \ln \frac{T_2}{T_1} = \\ &= \dot{m} R \ln \frac{p_1}{p_2} = 11,2 \text{ Вт/К}. \end{aligned}$$

Аналогичный расчет для потока жидкости дает $(\dot{S}_{\text{необр}})_F = 0$, так как рассматривается изобарное изменение состояния, т. е. внутренне обратимое течение без трения. По общей произведенной энтропии определяем затем составляющую, обусловленную необратимым теплообменом:

$$(\dot{S}_{\text{необр}})_W = \dot{S}_{\text{необр}} - (\dot{S}_{\text{необр}})_L - (\dot{S}_{\text{необр}})_F = 21,2 - 11,2 - 0 = 10,0 \text{ Вт/К}.$$

Практические следствия этих результатов рассмотрены в разд. 3.3.6, где выведена зависимость между произведенной энтропией и потерями эксергии в процессе.

3.3. ПРИМЕНЕНИЕ ВТОРОГО ЗАКОНА ТЕРМОДИНАМИКИ К ПРЕОБРАЗОВАНИЯМ ЭНЕРГИИ. ЭКСЕРГИЯ И АНЕРГИЯ

Для технических приложений термодинамики особое значение имеют положения Второго закона, относящиеся к процессам преобразования энергии. Их можно наглядно сформулировать, если ввести два новых понятия¹⁾ с размерностью энергии — эксергию и анергию.

3.3.1. Ограничения превратимости энергии

По Первому закону невозможны термодинамические процессы, в которых производилась бы или уничтожалась энергия. Возможны только преобразования одних форм энергии в другие. Для этих энергетических преобразований всегда справедливы балансовые уравнения Первого закона. Однако из таких уравнений не следует, возможно ли вообще то или иное преобразование энергии. Это определяет Второй закон, обобщающий опытные данные о направлении протекания термодинамических процессов. Так, для адиабатных систем было четко установлено: в них возможны только такие процессы, которые не сопровождаются уменьшением энтропии адиабатной системы.

Налагая ограничения на все процессы, Второй закон лимитирует также и связанные с ними преобразования энергии: *не всякая форма энергии может быть преобразована в любую другую*

¹⁾ См. Energie und Exergie, Die Anwendung des Exergiebegriffs in der Energietechnik, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1965. Русский перевод в сб. «Энергия и эксергия», изд-во «Мир», М., 1968.

форму энергии¹⁾. Рассмотрим это общее утверждение Второго закона сначала на двух конкретных примерах.

В примере 2.10 обсуждался цикл Карно как частный случай кругового процесса теплосиловой установки. В круговом процессе энергия, подводимая в форме тепла, преобразуется в полезную работу лишь частично, а часть энергии отводится также в форме тепла к окружающей среде. Особенно наглядно это видно,

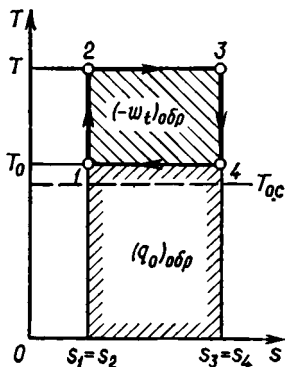


Рис. 3.25. Изменения состояний при обратимом цикле Карно на T, s -диаграмме.

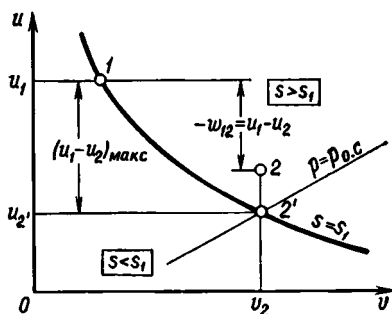


Рис. 3.26. К преобразованию внутренней энергии закрытой адиабатной системы в работу.

Конечное состояние 2 может находиться только справа от изэнтропы $s = s_1$.

если представить цикл Карно на T, s -диаграмме рабочего тела (рис. 3.25). Линии состояний четырех частных процессов образуют прямоугольник. Площадь под верхней изотермой T характеризует подведенное тепло

$$q_{0\text{обр}} = (q_{23})_{\text{обр}} = \int_2^3 T ds = T (s_3 - s_2),$$

а площадь под нижней изотермой T_0 соответствует отведенному теплу

$$(q_0)_{\text{обр}} = (q_{41})_{\text{обр}} = \int_4^1 T ds = T_0 (s_1 - s_4) = -T_0 (s_3 - s_2).$$

Полезная работа цикла Карно по Первому закону для круговых процессов описывается уравнением

$$(-w_l)_{\text{обр}} = q_{\text{обр}} - |(q_0)_{\text{обр}}|$$

¹⁾ Это утверждение нуждается в уточнении: здесь следует иметь в виду не само превращение энергии, а его полноту. Поэтому более корректная формулировка должна быть такой: не всякая энергия может быть полностью преобразована в любую другую форму энергии.— *Прим. ред.*

и изображается площадью прямоугольника, образованного линиями состояний.

Преобразованная в работу доля подведенного тепла характеризуется *термическим к.п.д.* кругового процесса, который определяется отношением полученной полезной работы ($-w_t$) к подведенному теплу

$$\eta_{\text{th}} = \frac{-w_t}{q}.$$

Для обратимого цикла Карно η_{th} зависит только от температур T и T_0 :

$$\eta_{\text{th}} = \eta_c = \frac{(-w_t)_{\text{обр}}}{q_{\text{обр}}} = \frac{T - T_0}{T} = 1 - \frac{T_0}{T}.$$

Этот результат уже был получен в примере 2.10, где в качестве рабочего тела рассматривался идеальный газ, но, как показывают полученные выше уравнения для энтропии, это справедливо для любых веществ. Термический к.п.д. η_c никогда не может достичь значения, равного единице, так как температура в процессе отвода тепла T_0 не может быть ниже температуры окружающей среды $T_{\text{о.с}} = 290$ К. Хотя цикл Карно и обратим, все же энергию, подводимую в цикле в форме тепла, не удается полностью преобразовать в работу. В дальнейшем будет показано, что это утверждение имеет общий характер: тепло, подводимое в круговом процессе, полностью преобразовать в работу невозможно.

Внутреннюю энергию системы также невозможно в любом количестве преобразовать в работу. Это следует из рассуждений, приведенных в разд. 3.1.1. По Первому закону для адиабатных систем имеем

$$-w_{12} = u_1 - u_2,$$

но из заданного состояния 1 нельзя достичь любого конечного состояния 2 с соответственно более низкой внутренней энергией u_2 . Второй закон налагает здесь ограничение в форме

$$s_2 \geq s_1.$$

Это ограничение предписывает определенный конечный объем v_2 или конечное давление p_2 , например давление окружающей среды $p_{\text{о.с}}$, которое нельзя перейти, так что для преобразуемой в работу доли внутренней энергии адиабатной системы имеется верхний предел (рис. 3.26).

Наоборот, преобразовать работу во внутреннюю энергию всегда возможно и в любом количестве. Это достигается с помощью любого необратимого процесса при диссипации работы (см. разд. 3.2.3). Вместе с тем работа может быть преобразована также

и в другие формы механической энергии. В *обратимых* процессах возможно энергию, подводимую в форме работы, *полностью* преобразовать в кинетическую и потенциальную энергии и, наоборот, кинетическую и потенциальную энергии *полностью* преобразовать в работу. Электрическая и механическая энергии также в принципе полностью взаимопреобразуемы, например с помощью обратимо работающего электрического генератора (механическая энергия преобразуется в электрическую) и обратимо работающего электродвигателя (электрическая энергия преобразуется в механическую).

В этих примерах отчетливо проявляется асимметрия направлений преобразования энергии. С одной стороны, механическую и электрическую энергии можно без ограничений преобразовывать во внутреннюю энергию и тепло. С другой стороны, внутреннюю энергию и тепло нельзя преобразовать в любом количестве в механическую энергию (например, в работу). Даже обратимый процесс определяет здесь только верхнюю границу превратимости.

Таким образом, по Второму закону имеются два класса форм энергии: формы, способность которых к преобразованию не ограничивается Вторым законом, и формы, преобразуемые из одной в другую только в ограниченной мере. К неограниченно превратимым относятся механические формы энергии и электрическая энергия. Ограниченно превратимыми являются внутренняя энергия и энергия, переходящая границы системы в форме тепла. Неограниченно превратимые формы энергии, как будет убедительно показано далее, оказываются технически и экономически важнее и ценнее тех, превратимость которых ограничивается Вторым законом. Все *неограниченно превратимые формы энергии*, преобразование которых в любую другую форму допустимо по Второму закону, можно обобщить кратким термином *эксергия*¹⁾.

3.3.2. Влияние окружающей среды на преобразование энергии

Преобразование тепла в работу в установке по циклу Карно, а также рассмотренное в разд. 3.3.1 преобразование внутренней энергии в работу служат примерами того, что трансформация ограничено превратимой энергии в эксергию зависит не только от форм энергии и свойств энергоносителей: на эти преобразования влияют также свойства окружающей среды. В цикле Карно неиспользованное тепло q_0 должно отдаваться приемнику энергии при возможно более низкой температуре T_0 . По таким приемником

¹⁾ Этот термин для обозначения неограниченно превратимой энергии предложил в 1953 г. Рант; см. *Forsch.-Ing.-Wes.*, 22, 36 (1956).

в земных условиях служит «окружающая среда», т. е. атмосфера или охлаждающая вода из рек или другого водоема. Следовательно, T_0 не может быть ниже, чем температура окружающей среды $T_{0,c}$. При преобразовании внутренней энергии закрытой адиабатной системы проявляется влияние давления окружающей среды $p_{0,c}$, ограничивающее расширение системы, так что внутренняя энергия такой системы в земных условиях не может произвольно уменьшаться.

Как показывают оба эти примера, свойства окружающей среды ограничивают превратимость энергии. В последующем изложении будем рассматривать *окружающую среду* как неограниченно большую, находящуюся в равновесии массу вещества, для которой интенсивные параметры $T_{0,c}$ и $p_{0,c}$, а также химический состав остаются неизменными вне зависимости от восприятия или отдачи ею энергии либо вещества.

Окружающая среда участвует во всех процессах как система неограниченной энергоемкости, могущая воспринимать или отдавать энергию без изменения своих интенсивных параметров. Но как обстоит дело с превратимостью энергии, накопленной окружающей средой? Можно ли эту энергию превратить в эксергию, например в полезную работу? Если бы это было возможно, то окружающая среда оказалась бы идеальным источником энергии (или, точнее, источником эксергии), потому что ее энергия, например в форме внутренней энергии Мирового океана, оказалась бы в нашем практически неограниченном и бесплатном распоряжении. Если бы удалось охладить океанскую воду, масса которой m составляет примерно $1,42 \cdot 10^{21}$ кг, всего лишь на $1,62 \cdot 10^{-6}$ К и тем самым уменьшить ее внутреннюю энергию на

$$\Delta U = mc\Delta t = 1,42 \cdot 10^{21} \cdot 4,19 \cdot 1,62 \cdot 10^{-6} = 9,64 \cdot 10^{15} \text{ кДж},$$

а затем преобразовать эту энергию в электрическую, то этого было бы достаточно для удовлетворения мировой потребности в электрической энергии в 1962 г., составившей $2,67 \cdot 10^{12}$ кВт·ч = $9,64 \cdot 10^{15}$ кДж.

Но такое преобразование внутренней энергии окружающей среды в эксергию противоречит Второму закону¹⁾. Чтобы показать

¹⁾ Еще в 1851 г. Томсон сформулировал Второй закон термодинамики так, что это преобразование было исключено: невозможно с помощью неодушевленного материального агента получить от какой-либо массы вещества механическую работу путем охлаждения ее ниже температуры самого холодного из окружающих предметов. Еще отчетливее выражена невозможность такого преобразования в формулировке Второго закона по Планку (Vorles. über Thermodynamik, 1 Aufl., 1897 S. 80), «Невозможно построить периодически действующую машину, все действие которой сводилось бы к поднятию некоторого груза и охлаждению теплового источника».

это, рассмотрим теплосиловую установку, получающую от окружающей среды с температурой $T_{o.c}$ энергию в форме тепла и полностью преобразующую ее в полезную работу (рис. 3.27). Стацио-

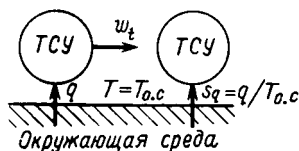


Рис. 3.27. Схема потоков энергии и энтропии в гипотетической теплосиловой установке (ТСУ), получающей тепло из окружающей среды и полностью преобразующей его в работу (невозможный случай).

нарно циркулирующее в теплосиловой установке рабочее тело совершает круговой процесс, термический к.п.д. которого

$$\eta_{\text{th}} = \frac{-w_t}{q} = 1.$$

С теплом q рабочее тело воспринимает от окружающей среды энтропию

$$s_q = \frac{q}{T_{o.c}}.$$

Энтропия рабочего тела, совершающего круговой процесс, остается, однако, постоянной. Энтропия, подводимая с теплом от окружающей среды, должна, следовательно, уничтожаться, что противоречит Второму закону термодинамики (см. стр. 146). Можно далее предположить, что энтропия, воспринимаемая теплосиловой установкой, отдается другому приемнику энергии и, следовательно, часть q' воспринятого тепла отдается также в форме тепла вместе с энтропией

$$s'_q = \frac{q'}{T'},$$

где T' — температура энергоприемника. Однако окружающая среда представляет собой приемник тепла с самой низкой температурой, и поэтому всегда $T' > T_{o.c}$, так что при $q' \leq q$ оказывается $s'_q < s_q$, т. е. энтропия, отдаваемая рабочим телом теплосиловой установки, всегда меньше воспринимаемой. Таким образом, и в

этом случае энтропия должна была бы уничтожаться; противоречие Второму закону остается.

Следовательно, преобразовать накопленную окружающей средой внутреннюю энергию в работу с помощью теплосиловой установки невозможно. Гипотетическое устройство, позволяющее выполнить такое преобразование, Оствальд¹⁾ назвал *вечным двигателем второго рода*. Действие его не противоречит Первому закону (такого типа устройство, противоречащее Первому закону, было названо вечным двигателем первого рода²⁾), но нарушает Второй закон. Итак, внутренняя энергия окружающей среды не может быть трансформирована в эксергию, т. е. в неограниченно превратимую энергию. Окружающая среда хотя и содержит энергию в огромных количествах, но только такую, которую превратить в эксергию невозможно.

Внутренняя энергия окружающей среды и энергия, воспринимаемая или отдаваемая в форме тепла окружающей среде ($T = T_{o.c}$), полностью теряет свою способность к преобразованию в эксергию. Это характерно также и для проявляющейся при изменении объема системы (разд. 2.1.2) работы проталкивания $p_{o.c}(V_2 - V_1)$ против давления окружающей среды $p_{o.c}$: она переходит при расширении системы к окружающей среде и становится ее внутренней энергией. Из общей работы изменения объема поэтому лишь часть ее, названная на стр. 61 полезной работой, неограниченно превратима и оценивается как эксергия

$$W_{12}^n = - \int_1^2 p dV + p_{o.c} (V_2 - V_1) = - \int_1^2 (p - p_{o.c}) dV.$$

Если система достигла температуры и давления окружающей среды ($T_{o.c}$ и $p_{o.c}$), то она находится в термическом и механическом равновесии с окружающей средой. В дальнейшем уже невозможно преобразовать ее внутреннюю энергию в эксергию, например в полезную работу. Такое состояние равновесия с окружающей средой Кинан весьма удачно называет «dead state» — «мертвым состоянием» системы. В дальнейшем состояние термодинамического равновесия с окружающей средой будем называть *состоянием окружающей среды*. В этом состоянии энергетический запас системы полностью теряет способность к преобразованию в эксергию. В общем случае термодинамическое равновесие пред-

¹⁾ Оствальд Вильгельм (1853—1932) был профессором физической химии в Лейпцигском университете. В 1909 г. получил Нобелевскую премию по химии за работы по катализу, химическому равновесию и скорости реакций. Занимался также вопросами натурфилософии.

²⁾ В литературе часто вечные двигатели первого и второго рода обозначают РРМ-1 и РРМ-2 (от *perpetuum mobile* — «вечный двигатель», лат.). — *Прим. ред.*

полагает не только термическое ($T = T_{o.c}$) и механическое ($p = p_{o.c}$), но также и химическое равновесие с окружающей средой. Последнее необходимо учитывать в случаях, когда рассматриваются энергетические преобразования при химических реакциях, например в процессах горения (разд. 8.4). При рассмотрении движущейся системы равновесие с окружающей средой включает условие ее неподвижности относительно окружающей среды и одинаковый уровень их расположения. Таким образом, кинетическая и потенциальная энергии системы, находящейся в состоянии окружающей среды, характеризуются по отношению к окружающей среде нулевыми значениями.

Пример 3.8. Простая закрытая система, термически уравновешенная с окружающей средой ($T = T_{o.c}$), не находится в механическом равновесии с ней до тех пор, пока давление p системы отличается от давления окружающей среды $p_{o.c}$. Определить максимальную полезную работу, получаемую при переходе системы в состояние окружающей среды.

Максимальная работа получается при обратимом переходе системы из начального состояния 1 ($T_1 = T_{o.c}$, $p_1 \neq p_{o.c}$) в состояние окружающей среды. Система должна изотермически ($i = T_{o.c}$) и обратимо расширяться или сжиматься до выравнивания ее давления с давлением окружающей среды. Полезная работа, совершаемая в этом процессе, будет максимально достижимой

$$(-W_{1o.c})_{обр} = \int_1^{o.c} p dV - p_{o.c} (V_{o.c} - V_1).$$

В p, V -диаграмме эта работа выражается площадью между изотермой $T = T_{o.c}$ и изобарой $p = p_{o.c}$ (рис. 3.28). Как видно из рисунка, полезную работу можно получить и в случае, когда начальное давление системы меньше давления окружающей среды ($p_1' < p_{o.c}$). В этом случае окружающая среда отдает поршню работу проталкивания $p_{o.c} (V_1' - V_{o.c})$, из которой только часть расходуется на сжатие и переходит от поршня к системе, а остаток и в этом случае представляет собой получаемую полезную работу.

Воздействие окружающей среды при обратимом изотермическом сжатии или расширении системы определяется не только работой, но также и теплом, воспринимаемым или отдаваемым при этом системой:

$$(Q_{1o.c})_{обр} = T_{o.c} (S_{o.c} - S_1).$$

По Первому закону термодинамики

$$(W_{1o.c})_{обр} = - \int_1^{o.c} p dV = U_{o.c} - U_1 - (Q_{1o.c})_{обр} = U_{o.c} - U_1 - T_{o.c} (S_{o.c} - S_1),$$

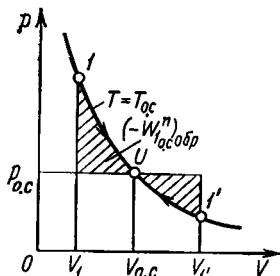


Рис. 3.28. Максимально возможная полезная работа при изотермическом сжатии и расширении простой закрытой системы.

и поэтому для максимальной полезной работы получим

$$(-W_{10.c}^n)_{обр} = U_1 - U_{0.c} - T_{0.c} (S_1 - S_{0.c}) + P_{0.c} (V_1 - V_{0.c}).$$

В этом уравнении содержатся только параметры системы в ее начальном состоянии и в состоянии окружающей среды. Максимальная полезная работа сама оказывается характеристикой состояния, принимающей в состоянии окружающей среды нулевое значение. Она определяет часть внутренней энергии U_1 закрытой системы, которая при заданном состоянии окружающей среды может быть преобразована в полезную работу и, следовательно, в эксергию.

Поэтому величину $(-W_{10.c}^n)_{обр}$ можно также назвать эксергией внутренней энергии, так как только эта часть внутренней энергии неограниченно превратима¹⁾. Можно показать, что последнее из полученных соотношений представляет собой общее выражение для эксергии внутренней энергии закрытой системы, и, следовательно, оно справедливо также для таких состояний I , которые не лежат на изотерме $T = T_{0.c}$. Доказательство этого предоставляем читателю.

3.3.3. Эксергия и анергия

В двух предыдущих разделах рассматривались ограничения, налагаемые Вторым законом термодинамики на процессы преобразования энергии. Представим эти следствия Второго закона в обобщенном виде: *существуют формы энергии, которые могут быть преобразованы в любые другие формы энергии*²⁾. Сюда относятся прежде всего механическая энергия в форме кинетической и потенциальной энергий, а также механической работы, если она не является работой вытеснения при изменении объема против давления окружающей среды $p_{0.c}$. Электрическая энергия также принадлежит к неограниченно превратимым энергоресурсам. Эти формы энергии, охватываемые общим понятием эксергии, при обратимых процессах полностью взаимопревратимы, а путем обратимых и необратимых процессов могут быть трансформированы и в ограниченно превратимые формы энергии—внутреннюю энергию и тепло. Вместе с тем ограниченно превратимые формы энергии невозможно в любых количествах превратить в эксергию. Здесь Второй закон определяет верхнюю границу, зависящую не только от формы энергии и состояния вещества (системы), но также от

¹⁾ Связи между значениями эксергии и внутренней энергии весьма сложны и не исчерпываются формулировкой об эксергии как части внутренней энергии. В частности, эксергии может быть больше внутренней энергии. То же относится к соотношениям между теплом и эксергией (разд. 3.3.4), а также энтальпией и эксергией (разд. 3.3.5). Подробнее об этом см. в работах [4,7] (краткая библиография, стр. 513). — Прим. ред.

²⁾ См. примечание на стр. 157. — Прим. ред.

состояния окружающей среды. Кроме того, было установлено, что энергию, накопленную в окружающей среде, невозможно превратить в эксергию. Также вообще невозможно преобразовать в эксергию тепло при температуре окружающей среды и работу вытеснения против давления окружающей среды. Это справедливо и для запаса энергии всех систем, находящихся в термодинамическом равновесии с окружающей средой, т. е. в состоянии окружающей среды.

Выбирая в качестве критерия степень превратимости энергии, формы энергии можно разделить на три группы, в которые входят:

1. *Неограниченно превратимая энергия (эксергия), например механическая и электрическая энергии.*

2. *Ограниченно превратимая энергия, например тепло и внутренняя энергия; их преобразование в эксергию существенно ограничивается Вторым законом.*

3. *Непревратимая энергия, например внутренняя энергия окружающей среды; ее преобразование в эксергию по Второму закону невозможно (вечный двигатель второго рода).*

Все непревратимые в эксергию формы энергии обобщим термином *анергия*¹⁾ по аналогии с названием «эксергия» для неограниченно превратимых форм энергии. Это дает основания для следующего определения:

Эксергия — это энергия, которая при участии заданной окружающей среды может быть преобразована в любую другую форму энергии; анергия — это энергия, которая не может быть преобразована в эксергию.

При этом мы получаем в свое распоряжение два дополнительных понятия для обобщенного наименования всех *неограниченно превратимых* и всех *непревратимых* форм энергии. Ограниченно превратимые формы энергии по Второму закону можно преобразовать в эксергию только частично, тогда как остаток их в эксергию непревратим. Поэтому такие формы энергии представляются состоящими из эксергии и анергии. Неограниченно превратимая их часть называется эксергией соответствующих форм энергии (например, эксергия тепла), а непревратимая в эксергию часть — их анергией. Каждая из этих составляющих может также равняться нулю. Так, например, анергия электрической энергии равна нулю, тогда как для энергии, содержащейся в окружающей среде, равна нулю ее эксергия.

Все эти рассуждения, относящиеся к разделению энергии на эксергию и анергию, основаны на Втором законе термодинамики.

¹⁾ Термин «анергия» предложен Рантом, см. *Strojniski vestnik*, 8, 1—2 (1962), а также *Die Heiztechnik und der zweite Hauptsatz der Thermodynamik, Gaswärme*, 12, 297—304 (1963).

Утверждение о том, что существуют эксергия и анергия, можно было бы рассматривать как одну из общих формулировок Второго закона. Поскольку Второй закон основан на опыте, понятия эксергии и анергии служат для описания наблюдаемых опытных фактов. На основе этих понятий можно предложить следующую формулировку Второго закона, особенно важную в связи с применением ее к процессам преобразования энергии:

Все формы энергии состоят из эксергии и анергии, причем каждая из этих составляющих может быть равна нулю.

Иными словами, для всех форм энергии справедливо следующее общее соотношение:

$$\boxed{\text{Энергия} = \text{Эксергия} + \text{Анергия}}.$$

Тогда Первый закон термодинамики как закон сохранения можно сформулировать следующим образом:

Во всех процессах сумма эксергии и анергии остается постоянной.

Необходимо подчеркнуть, что это справедливо только для суммы эксергии и анергии, но не для эксергии и анергии по отдельности. Поведение эксергии и анергии при обратимых и необратимых процессах позволяет сформулировать Вторым закон термодинамики следующим образом:

1. *Во всех необратимых процессах эксергия превращается в анергию.*
2. *Эксергия остается постоянной только при обратимых процессах.*
3. *Анергию в эксергию превратить невозможно.*

Эти утверждения отражают в общем виде ограничения, налагаемые Вторым законом на все процессы преобразования энергии. Кроме того, здесь подчеркивается асимметрия в направлении энергетических преобразований, отмечавшаяся на стр. 159. Так как все естественные процессы необратимы, то запас неограниченно превратимой энергии (эксергии) непрерывно снижается, потому что она превращается в анергию. Хотя по Первому закону во всех естественных (необратимых) процессах энергия количественно остается неизменной, в соответствии со Вторым законом она теряет способность к преобразованиям и притом в той мере, которая определяется превращением эксергии в анергию.

Сформулированные выше следствия Второго закона о поведении эксергии и анергии могут быть доказаны следующими соображениями. Невозможность превращения анергии в эксергию (утверждение 3) следует непосредственно из определения анергии как энергии, которая не может быть превращена в эксергию. Только вечный двигатель второго рода мог бы осуществить такое преобразование, но возможность его реализации категорически отрицается Вторым законом.

Чтобы доказать утверждения 1 и 2, предположим, что возможен обратимый процесс, в котором эксергия не остается постоянной. По утверждению 3 она может только уменьшаться, т. е. полностью или частично превращаться в анергию. Осуществим теперь обращение процесса так, чтобы все участвующие в процессе системы достигли своего начального состояния без каких-либо остаточных в них изменений (определение обратимого процесса!). При этом должна была бы восстановиться и часть эксергии, превращенная ранее в анергию. Но в соответствии с утверждением 3 это невозможно. Таким образом, предположение о возможности обратимого процесса, в котором эксергия не остается постоянной, приводит к противоречию: в обратимом процессе ни увеличить, ни уменьшить эксергию невозможно — она остается постоянной. Если же в процессе эксергия превращается в анергию, то такой процесс нельзя обратить, так как возможность требуемого для этого превращения анергии в эксергию исключается Вторым законом. Такой процесс, следовательно, не обратим.

Из формулировок Второго закона с помощью понятий эксергии и анергии выясняется значение обратимого процесса как идеального процесса превращения энергии. Только при обратимых процессах эксергия, а вместе с тем и способность энергии к преобразованиям сохраняются. По принципу необратимости все естественные, реально протекающие процессы необратимы; таким образом, в этих процессах запас эксергии снижается вследствие превращения ее в анергию, т. е. происходит преобразование, которое является односторонним и не может быть обращено никакими сколь угодно совершенными техническими мероприятиями. Часть эксергии, превращаемая при необратимом процессе в анергию, представляет собой *потери эксергии в процессе*. Потери эксергии не могут быть восстановлены никаким способом, поскольку превращение анергии в эксергию по Второму закону невозможно.

В заключение общих сведений о понятиях эксергии и анергии следует, хотя бы кратко, обратить внимание на *техническое значение* этих понятий. Жизненно важные технические процессы, например отопление, охлаждение, изготовление и обработка материалов, транспорт грузов, требуют для своего проведения затрат энергии. Однако для выполнения этих процессов нужна не просто энергия, а полезная работа или электрическая энергия, т. е. эксергия. Обеспечение эксергией — это задача энергетики, получающей эксергию из имеющихся в природе источников энергии и поставляющей ее затем, главным образом в виде электрической энергии, к потребителям типа названных выше, где эксергия фактически и расходуется, т. е. превращается в анергию.

Источники энергии являются при этом в действительности источниками эксергии. К ним относятся ископаемое и ядерное топливо, а также напор воды, который представляет собой эксергию потенциальной энергии воды по отношению к уровню окружающей среды. Но из запаса энергии окружающей среды получить эксергию нельзя, так как этот запас состоит только из анергии. Поня-

тие энергии для энергетиков-практиков совпадает поэтому с понятием эксергии, а не с понятием энергии в смысле Первого закона. «Потребление» энергии и «потери» энергии — это понятия, противоречащие Первому закону, так как энергия не может ни потребляться, ни теряться. Понятия эти, однако, имеют смысл для эксергии, безвозвратно превращаемой при необратимых процессах в анергию.

Поскольку эксергия является важной в техническом смысле частью энергии и для нее не соблюдается закон сохранения (в реальных процессах эксергия непрерывно уменьшается), то понятие это технически и экономически весьма значимо. Способность энергии к преобразованию является ее практически важным свойством; поэтому формы энергии необходимо оценивать по степени их превратимости в другие формы энергии. Термодинамически идеальным является обратимое преобразование энергии без потерь эксергии. Но его практически достичь нельзя, так как при этом неизмеримо возрастают необходимые затраты на аппараты и машины. Поэтому часто технически и экономически наиболее благоприятное решение энерготехнических задач допускает определенные потери эксергии, соответствующие минимуму суммарных затрат на оборудование и его эксплуатацию.

3.3.4. Эксергия и анергия тепла и преобразование тепла в полезную работу

Чтобы использовать понятия эксергии и анергии, необходимо знать доли этих величин для различных форм энергии. Выше было показано, что электрическая энергия и неограниченно преобразуемые формы механической энергии состоят только из эксергии. Определим теперь доли эксергии и анергии ограниченно превратимых энергоресурсов — тепла и потока вещества как энергоносителя¹⁾.

Эксергия тепла — это тепло, которое может быть превращено в любую другую форму энергии, а значит, и в полезную работу. Для определения ее рассмотрим тепло, подведенное к теплосиловой установке, рабочее тело которой совершает круговой процесс. Эксергия тепла выступает здесь как полезная работа, а анергия — как неиспользованное тепло кругового процесса. Однако полезная работа кругового процесса совпадает с эксергией подведенного тепла при следующих условиях:

1. Круговой процесс протекает обратимо (в противном случае

¹⁾ Эксергия внутренней энергии уже вычислялась в примере 3.8 как максимально возможная полезная работа. Для более подробного знакомства см. Baehr H. D., Definition und Berechnung von Exergie und Anergie, *Brennst. — Wärme—Kraft*, 17, 1—6 (1965).

эксергия превращается в анергию и полезная работа будет меньше подведенной эксергии).

2. Теплоотвод в круговом процессе осуществляется только при температуре окружающей среды $T_{o.c.}$, так что отведенное тепло состоит только из анергии и точно соответствует анергии подведенного тепла.

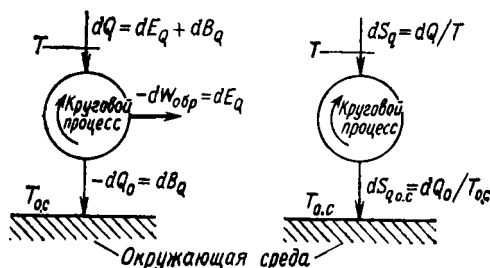


Рис. 3.29. Энергетический и энтропийный балансы обратимого кругового процесса для вычисления эксергии и анергии тепла dQ .

Обозначим эксергию тепла dQ через dE_Q , а его анергию символом dB_Q ; тогда

$$dQ = dE_Q + dB_Q.$$

Для определения этих составляющих воспользуемся Вторым законом в форме баланса энтропии для воображаемого кругового процесса, отдаваемая полезная работа которого совпадает с dE_Q , а отдаваемое тепло — с dB_Q (рис. 3.29). В результате подвода тепла dQ , воспринимаемого при температуре T , энтропия рабочего тела увеличится на $dS_q = dQ/T$. Так как при обратимом круговом процессе энтропия не производится, отдаваемое тепло dQ_0 должно быть по величине таким, чтобы переносимая с ним энтропия $dS_{q_o.c.} = dQ_0/T_{o.c.}$ была равна воспринимаемой энтропии dS_q . Из балансового уравнения энтропии

$$dS_q + dS_{q_o.c.} = \frac{dQ}{T} + \frac{dQ_0}{T_{o.c.}} = 0$$

для отдаваемого тепла получаем

$$-dQ_0 = \frac{T_{o.c.}}{T} dQ = T_{o.c.} dS_q.$$

Это тепло, отводимое к окружающей среде, состоит только из анергии и представляет собой искомую анергию тепла

$$dB_Q = \frac{T_{o.c.}}{T} dQ = T_{o.c.} dS_q,$$

т. е. энергия тепла определяется как произведение температуры окружающей среды $T_{о.с}$ на переносимую с теплом энтропию dS_q . Эксергия тепла, напротив, является «безэнтропийной» его частью, проявляющейся в виде полезной работы воображаемого обратимого кругового процесса

$$-dW_{обр} = dQ - |dQ_0| = dQ - dB_Q = dE_Q.$$

Таким образом, получаем

$$dE_Q = \left(1 - \frac{T_{о.с}}{T}\right) dQ.$$

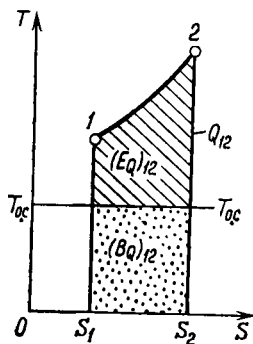


Рис. 3.30. Эксергия и энергия тепла Q_{12} на T, s -диаграмме энергоносителя;
 $Q_{12} = (E_Q)_{12} + (B_Q)_{12}$.

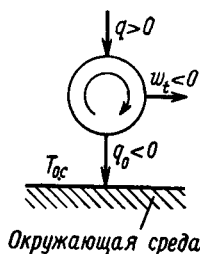


Рис. 3.31. Схема теплосиловой установки, отдающей неиспользованное тепло q_0 окружающей среде.

Если тепло воспринимается или отдается системой (энергоносителем) в определенном температурном интервале, то *эксергия тепла*, воспринимаемая или отдаваемая с теплом Q_{12} , определяется путем интегрирования:

$$(E_Q)_{12} = \int_1^2 \left(1 - \frac{T_{о.с}}{T}\right) dQ = Q_{12} - T_{о.с} \int_1^2 \frac{dQ}{T}; \quad (3.17)$$

аналогичным образом для *энергии тепла* получаем

$$(B_Q)_{12} = T_{о.с} \int_1^2 \frac{dQ}{T} = T_{о.с} (S_q)_{12}.$$

Здесь T — температура энергоносителя, отдающего или воспринимающего тепло (рис. 3.30). Так же как и Q_{12} , эксергия тепла $(E_Q)_{12}$ и его энергия $(B_Q)_{12}$ являются характеристиками процесса,

а не параметрами состояния. Эксергия и анергия тепла зависят не только от $T_{o.c.}$, но также от температуры системы, воспринимающей или отдающей тепло. Содержащийся в уравнении (3.17) коэффициент

$$\eta_c = 1 - \frac{T_{o.c.}}{T}$$

совпадает с термическим к.п.д. цикла Карно в интервале температур T и $T_{o.c.}$. Назовем η_c фактором Карно; тогда можно сказать, что эксергия тепла равна теплу, умноженному на фактор Карно. Фактор Карно и эксергия тепла тем больше, чем выше температура T и чем ниже температура окружающей среды $T_{o.c.}$. Это видно также из табл. 3.1, содержащей значения η_c для различных температур t и $t_{o.c.}$ по шкале Цельсия.

Таблица 3.1

Значения фактора Карно $\eta_c = 1 - T_{o.c.}/T$ для различных температур t и $t_{o.c.}$ (по шкале Цельсия)

$t_{o.c.}, ^\circ\text{C}$	$t, ^\circ\text{C}$								
	100	200	300	400	500	600	800	1000	1200
0	0,2680	0,4227	0,5234	0,5942	0,6467	0,6872	0,7455	0,7855	0,8146
20	0,2144	0,3804	0,4885	0,5645	0,6208	0,6643	0,7268	0,7697	0,8010
40	0,1608	0,3382	0,4536	0,5348	0,5950	0,6414	0,7082	0,7540	0,7874
60	0,1072	0,2959	0,4187	0,5051	0,5691	0,6185	0,6896	0,7383	0,7739

Преобразование тепла в работу осуществляется в теплосиловой установке (см. стр. 108). Здесь стационарно циркулирующее рабочее тело совершает круговой процесс, удельная полезная работа которого (рис. 3.31) по Первому закону составляет

$$-w_t = q + q_0 = q - |q_0|,$$

где q — общее подведенное тепло; q_0 — отведенное неиспользованное тепло, отдаваемое окружающей среде (атмосфере или охлаждающей воде рек либо водоемов).

По Второму закону полезная работа кругового процесса не может быть сколь угодно большой: в лучшем случае она равна эксергии подведенного тепла, так как анергия тепла не может быть превращена в эксергию, а значит, и в полезную работу. В этом самом благоприятном случае круговой процесс должен быть обратимым без проявлений потерь эксергии и при обратимом отводе тепла в окружающую среду с температурой $T_{o.c.}$. Так как эксер-

гия тепла зависит только от $T_{0.c}$ и от температурного уровня восприятия тепла, все обратимые круговые процессы при одинаковых верхней и нижней температурах характеризуются равной эффективностью независимо от вида рабочего тела и частных особенностей обратимого кругового процесса¹⁾.

Термический к.п.д. кругового процесса

$$\eta_{th} = \frac{-w_t}{q} = \frac{q - |q_0|}{q} = 1 - \frac{|q_0|}{q}$$

не может достичь допускаемого Первым законом наибольшего значения, равного единице, так как даже в самом лучшем случае теплоотвод q_0 не равен нулю, а имеет предписанное Вторым законом минимальное значение, по меньшей мере равное энергии подведенного тепла. Таким образом, подведенное в круговом процессе тепло полностью преобразовать в работу невозможно, поскольку оно лишь частично состоит из эксергии. Термический к.п.д. оценивает эффективность теплосилового устройства несовершенного, так как здесь достигнутое (полученная полезная работа) сравнивается не с достижимым (с эксергией подведенного тепла), а с теплом, полное преобразование которого по Второму закону никогда не может быть достигнуто.

Поэтому целесообразнее оценивать совершенство теплосилового устройства по *эксергетическому к.п.д.* Если обозначить удельную эксергию подведенного тепла через e_q , то эксергетический к.п.д. кругового процесса определяется как отношение эксергетических величин

$$\eta_e = \frac{-w_t}{e_q}. \quad (3.18)$$

Здесь достигнутое сопоставляется с предельно достижимым. Для обратимого кругового процесса

$$(-w_t)_{обр} = e_q,$$

и тогда $\eta_e = 1$ (рис. 3.32). При необратимом круговом процессе возникают потери эксергии d_e , т. е. часть эксергии тепла превращается в анергию. Поэтому полезная работа уменьшается и составляет

$$-w_t = e_q - d_e < (-w_t)_{обр}.$$

¹⁾ В аналогичной форме впервые сформулировал Второй закон термодинамики (1824 г.) Карно: «Движущая сила тепла не зависит от агентов, взятых для ее развития; ее количество исключительно определяется температурами тел, между которыми, в конечном счете, производится перенос теплоты». См. сб. «Второе начало термодинамики», ГТТИ, М., 1934, стр. 30.

Для эксергетического к.п.д. можно получить

$$\gamma_{ie} = 1 - \frac{d_e}{e_q},$$

причем его отклонение от максимального значения $\gamma_{ie} = 1$ служит мерой принципиально устранимых потерь эксергии, уменьшение которых возможно при более рациональном проведении процессов и использовании более совершенного оборудования.

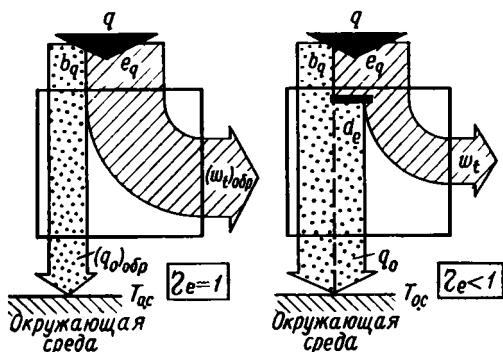


Рис. 3.32. Диаграмма потоков эксергии и энергии обратимой (слева) и необратимой (справа) теплословых установок.

Тепло, отданное окружающей среде, состоит только из анергии. В случае обратимого кругового процесса отведенное тепло содержит только анергию подведенного тепла b_q

$$|(q_0)_{обр}| = b_q.$$

Это тепло нельзя расценивать как потерю в круговом процессе, так как оно является не чем иным, как закономерно непревратимой в работу частью подведенного тепла. При необратимом круговом процессе (рис. 3.32) часть подведенной эксергии превращается, однако, в анергию и поэтому отведенное тепло возрастает на величину потерь эксергии d_e :

$$|q_0| = b_q + d_e.$$

Здесь только d_e представляет собой подлинную потерю, которая с помощью технических мероприятий может быть уменьшена, а в предельном идеальном случае полностью устранена.

Пример 3.9. В круговом процессе рабочее тело (гелий) получает тепло, изобарно нагреваясь от $t_1 = 300^\circ \text{C}$ до $t_2 = 850^\circ \text{C}$. Изменением кинетической и потенциальной энергии газа в этом процессе можно пренебречь. Удельная теплоемкость гелия постоянна и составляет $c_p = 5,193 \text{ кДж/(кг}\cdot\text{К)}$. Термический к. п. д. кругового процесса η_{th} равен 0,330, температура окру-

жающей среды $t_{0.c}$ составляет 25°C . Определить эксергетический к. п. д. и потери эксергии кругового процесса.

Эксергетический к. п. д. определим по уравнению (3.18), в котором совершенную полезную работу вычислим, используя термический к. п. д., а эксергию тепла определим по подведенному теплу и фактору Карно. По Первому закону термодинамики для процесса теплоподвода имеем

$$q_{12} + w_{t_{12}} = h_2 - h_1 + \frac{1}{2} (c_2^2 - c_1^2) + g(z_2 - z_1).$$

Так как при этом $w_{t_{12}} = 0$, а кинетическая и потенциальная энергии пренебрежимо малы, то подведенное тепло составит

$$q = q_{12} = h_2 - h_1 = c_p (t_2 - t_1) = 5,193 (850 - 300) = 2856 \text{ кДж/кг}.$$

Эксергию тепла определим по соотношению

$$e_q = \int_1^2 \left(1 - \frac{T_{0.c}}{T} \right) dq = q - T_{0.c} \int_1^2 \frac{dq}{T} = q - b_q.$$

Но по Первому закону

$$dq = dh = c_p dT,$$

а поэтому

$$b_q = T_{0.c} c_p \int_1^2 \frac{dT}{T} = T_{0.c} c_p \ln \frac{T_2}{T_1} = 298,15 \cdot 5,193 \ln \frac{1123,15}{573,15} = 1042 \text{ кДж/кг},$$

и, следовательно,

$$e_q = q - b_q = 2856 - 1042 = 1814 \text{ кДж/кг}.$$

Эксергия e_q — это максимальная полезная работа, получаемая из тепла q . Так как круговой процесс необратим, то действительная полезная работа оказывается меньше. Из уравнения для термического к. п. д. получаем

$$-w_t = \eta_{th} q = 0,330 \cdot 2856 = 943 \text{ кДж/кг}$$

и определяем эксергетический к. п. д.

$$\eta_e = \frac{-w_t}{e_q} = \frac{943}{1814} = 0,520.$$

Потери эксергии в круговом процессе при этом составляют

$$d_e = (1 - \eta_e) e_q = 0,480 \cdot 1814 = 871 \text{ кДж/кг}.$$

Подлинные потери выражаются именно этой величиной, а не общим теплоотводом

$$|q_0| = q + w_t = 2856 - 943 = 1913 \text{ кДж/кг},$$

потому что здесь наряду с принципиально устранимыми потерями эксергии d_e содержится также и при каких обстоятельствах не превращаемая в работу энергия b_q подведенного тепла

$$|q_0| = b_q + d_e = 1042 + 871 = 1913 \text{ кДж/кг}.$$

3.3.5. Эксергия и анергия стационарного потока вещества

Определим *эксергию и анергию энергии*¹⁾, которой обладает *стационарный поток*. В соответствии с разд. 2.3.3 поток вещества, пересекающий границы открытой системы, переносит через ее границы удельную энергию $h + c^2/2 + gz$. Следовательно, здесь

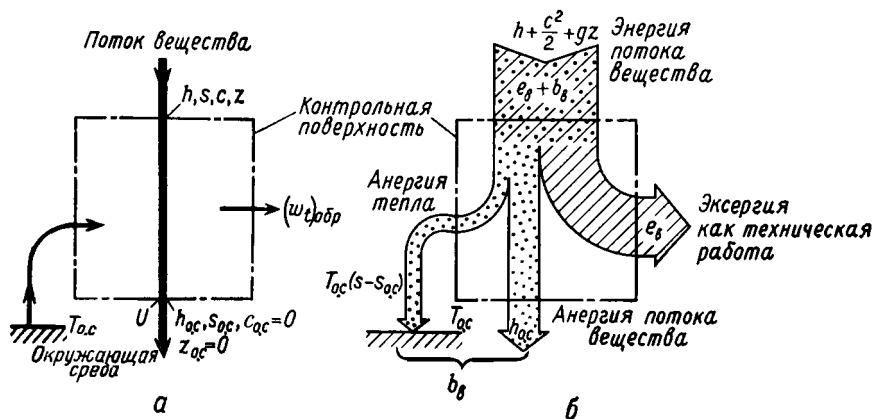


Рис. 3.33. К вычислению эксергии и анергии стационарного потока вещества.

а — схема потоков вещества и энергии для контрольной поверхности; б — диаграмма потоков эксергии и анергии при обратимом поточном процессе.

необходимо оценить эксергию и анергию энтальпии, кинетической и потенциальной энергий среды. Для этого представим себе контрольное пространство (рис. 3.33) со стационарным потоком вещества, покидающим контрольное пространство в состоянии окружающей среды, т. е. при давлении $p_{0.c}$ и температуре $T_{0.c}$, на уровне $z_{0.c} = 0$ окружающей среды с пренебрежимо малой скоростью $c_{0.c} = 0$ относительно окружающей среды. В таком состоянии поток вещества, покидающий контрольное пространство, содержит только анергию²⁾. Если осуществить поточный процесс так, чтобы обмен энергией в форме тепла происходил только с окружающей средой при $T = T_{0.c}$, то тепло также будет состоять только из анергии. Если, наконец, стационарный процесс течения обратим, то эксергия, отдаваемая в виде технической работы, в точности совпадает с эксергией, вносимой с потоком вещества, а

¹⁾ Здесь точнее говорить не об «эксергии и анергии энергии», а об «эксергии и анергии потока вещества» (или просто «потока»). — Прим. ред.

²⁾ При этом остается неучтенным химическое равновесие с окружающей средой, которое рассматривается в разд. 8.4.

сумма анергии, покидающей систему с потоком вещества, и анергии передаваемого тепла в точности равна анергии, поступающей в открытую систему с потоком вещества. Так как эксергия, вносимая с потоком вещества, в описанном процессе проявляется в виде технической работы, ее часто называют технической работоспособностью потока вещества.

Для этих, как и для любых других термодинамических соображений характерно, что детали обратимого процесса внутри контрольного пространства вообще не требуют обсуждения. Все результаты получаются с помощью балансов на границе системы. По энергетическому балансу Первого закона для стационарных поточных процессов имеем

$$q_{\text{обр}} + w_{t_{\text{обр}}} = h_{\text{o.c}} - h + \frac{1}{2} (c_{\text{o.c}}^2 - c^2) + g(z_{\text{o.c}} - z),$$

причем $c_{\text{o.c}} = 0$ и $z_{\text{o.c}} = 0$.

По Второму закону для общей адиабатной системы, состоящей из контрольного пространства и окружающей среды с постоянной температурой $T_{\text{o.c}}$, сумма изменений энтропии должна обращаться в нуль:

$$s_{\text{o.c}} - s + \Delta s_{\text{o.c}} = 0.$$

Энтропия окружающей среды, передавая потоку вещества энергию $q_{\text{обр}}$ в форме тепла, уменьшается:

$$\Delta s_{\text{o.c}} = - \frac{q_{\text{обр}}}{T_{\text{o.c}}}.$$

Отсюда следует

$$q_{\text{обр}} = T_{\text{o.c}} (s_{\text{o.c}} - s),$$

и тогда для удельной эксергии $e_{\text{в}}$ потока вещества получим

$$e_{\text{в}} = (-w_t)_{\text{обр}} = h - h_{\text{o.c}} - T_{\text{o.c}} (s - s_{\text{o.c}}) + \frac{c^2}{2} + gz.$$

Анергия представляет собой часть энергии, вносимой с потоком вещества и не являющейся эксергией, а поэтому

$$b_{\text{в}} = h + \frac{c^2}{2} + gz - e_{\text{в}},$$

или

$$b_{\text{в}} = h_{\text{o.c}} + T_{\text{o.c}} (s - s_{\text{o.c}}).$$

Эти уравнения подтверждают многократно упоминавшийся результат: энергия (кинетическая и потенциальная) состоит только из эксергии, причем нулевое значение предопределяется состоянием окружающей среды; $c_{\text{o.c}} = 0$, $z_{\text{o.c}} = 0$. Во многих случаях кинетической и потенциальной энергиями можно пренебречь. Та-

ким образом, для эксергии e и анергии b энтальпии h справедливы соотношения

$$\left. \begin{aligned} e &= h - h_{0,c} - T_{0,c}(s - s_{0,c}) \\ b &= h_{0,c} + T_{0,c}(s - s_{0,c}) \end{aligned} \right\} \quad (3.19)$$

Эксергия энтальпии имеет свое естественное нулевое значение в состоянии окружающей среды ($h = h_{0,c}$, $s = s_{0,c}$). Анергия энтальпии определяется, как и сама энтальпия, только с точностью до произвольной постоянной. При определении разности анергий двух состояний эти постоянные сокращаются.

Уравнения (3.19) определяют часть энтальпии стационарного потока вещества, превратимую в любую другую форму энергии, а значит, и в полезную (техническую) работу¹⁾. Эксергию e_b или e можно также рассматривать как *максимально возможную полезную работу*, получаемую при обратимом переходе потока вещества в состояние окружающей среды и при наличии теплообмена только с окружающей средой. Величина превращаемой части энтальпии зависит не только от состояния потока вещества, но и от состояния окружающей среды, причем температура окружающей среды $T_{0,c}$ влияет и на разность эксергий

$$e_2 - e_1 = h_2 - h_1 - T_{0,c}(s_2 - s_1).$$

Если зафиксировать $T_{0,c}$, то e и b можно рассматривать как параметры состояния, так как разности эксергий и анергий энтальпии определяются при этом только граничными состояниями независимо от пути и способа перехода из одного состояния в другое. На T, s -диаграмме вещества эксергию энтальпии можно представить площадью, если выделить точку пересечения изэнтальпии $h = h_{0,c}$ с изобарой $p = \text{const}$ (рис. 3.34).

Пример 3.10. Вода кипит при давлении окружающей среды $p_{0,c} = 1$ атм и температуре $t = 100^\circ \text{C}$. Определить эксергию кипящей воды, полагая, что ее удельная теплоемкость между $t = 100^\circ \text{C}$ и температурой окружающей среды $t_{0,c} = 15^\circ \text{C}$ имеет постоянное значение $c_p = 4,19$ кДж/(кг·К).

Состояние кипящей жидкости отличается от состояния равновесия с окружающей средой (по заданным условиям) только более высокой температурой. Составляющие эксергии энтальпии

$$e = h - h_{0,c} - T_{0,c}(s - s_{0,c})$$

определим с учетом постоянства давления $p = p_{0,c} = 1$ атм. Здесь при $dp = 0$ имеем

$$dh = c_p dT$$

¹⁾ Эксергия может быть и больше энтальпии (см. примечание на стр. 164). — *Прим. ред.*

и

$$ds = \frac{dh - vdp}{T} = \frac{dh}{T} = c_p \frac{dT}{T}.$$

Так как c_p принято постоянным, то для эксергии энтальпии кипящей воды получим

$$e = c_p \left(T - T_{o.c} - T_{o.c} \ln \frac{T}{T_{o.c}} \right) = 4,19 \left(85 - 288,15 \ln \frac{373,15}{288,15} \right) = 44,0 \text{ кДж/кг.}$$

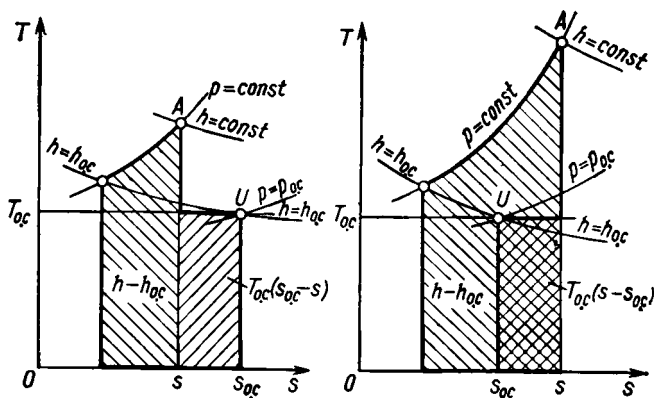


Рис. 3.34. Изображение удельной эксергии $e = h - h_{o.c} - T_{o.c}(s - s_{o.c})$ (о контуренная жирной линией площадь) на T, s -диаграмме.

Слева: $s < s_{o.c}$; справа: $s > s_{o.c}$.

Эта эксергия могла бы быть получена в виде технической работы, если бы удалось поток кипящей воды обратимо перевести в состояние равновесия с окружающей средой. Вместе с тем величина e равна технической работе, минимально необходимой для того, чтобы довести поток воды от начального состояния окружающей среды до состояния кипения при $p = p_{o.c}$. Сопоставим эту минимальную затрату эксергии с электрической энергией, которую необходимо подвести к адиабатному нагревателю для доведения воды в потоке до кипения. Здесь рассматривается необратимый стационарный поточный процесс, причем по Первому закону

$$q_{12} + w_{t_{12}} = h_2 - h_1 + \frac{1}{2} (c_2^2 - c_1^2) + g(z_2 - z_1).$$

Техническая работа определяется в этом процессе электрической работой, рассеиваемой в электрическом сопротивлении нагревателя и переходящей к воде в форме тепла. Для контрольной поверхности, охватывающей весь нагреватель, $q_{12} = 0$. Пренебрегая кинетической и потенциальной энергиями потока воды, для подведенной электрической работы получим

$$w_{t_{12}} = h_2 - h_1 = h - h_{o.c} = c_p (t - t_{o.c}) = 4,19 \cdot 85 = 356 \text{ кДж/кг.}$$

Однако из подведенной эксергии для повышения эксергии воды используется лишь малая часть

$$\gamma_{ie} = \frac{e}{w_{t_{12}}} = \frac{44,0}{356} = 0,124,$$

т.е. почти 88% подведенной эксергии вследствие диссипации и необратимости теплообмена превращается в анергию.

3.3.6. Определение потерь эксергии

Выше установлено, что во всех необратимых процессах эксергия превращается в анергию. Так как превращение анергии в эксергию невозможно, то часть эксергии, превращенную в необратимом процессе в анергию, называют потерями эксергии. Потери эксергии являются признаком необратимого процесса, количественно характеризующим термодинамические потери вследствие необратимости. Задача инженеров состоит в проведении технических процессов таким образом, чтобы снижать потери эксергии. Поэтому важно знать причины потерь эксергии и способы вычисления этих потерь.

Рассмотрим сначала простую покоящуюся закрытую систему, в которой протекает необратимый процесс, и по балансу эксергии вычислим потери эксергии вследствие его необратимости. Эксергия системы в конце процесса меньше, чем сумма эксергии системы в начале процесса и эксергии тепла, а также работы, подведенной во время процесса, на величину потерь эксергии $D_{e_{12}}$. Тогда для искомым потерь эксергии имеем

$$D_{e_{12}} = E_1^* - E_2^* + (E_Q)_{12} + (E_W)_{12},$$

где E^* — эксергия внутренней энергии закрытой системы. В примере 3.8 (стр. 164) эксергия внутренней энергии была оценена величиной максимально возможной полезной работы $E^* = (-W_{10.c}^n)_{обр}$, откуда следует

$$E_1^* - E_2^* = U_1 - U_2 - T_{0.c} (S_1 - S_2) + p_{0.c} (V_1 - V_2).$$

Эксергия тепла по данным стр. 170 составляет

$$(E_Q)_{12} = Q_{12} - T_{0.c} \int_1^2 \frac{dQ}{T} = Q_{12} - T_{0.c} (S_q)_{12},$$

а эксергия работы изменения объема совпадает с полезной работой (см. стр. 162)

$$(E_W)_{12} = \int_1^2 (p - p_{0.c}) dV = W_{12} - p_{0.c} (V_2 - V_1).$$

Учитывая также, что по Первому закону

$$Q_{12} + W_{12} = U_2 - U_1,$$

для потерь эксергии получим

$$D_{e_{12}} = T_{0.c} [S_2 - S_1 - (S_q)_{12}].$$

Выражение в квадратных скобках определяет энтропию, произведенную в закрытой системе, и поэтому для потерь эксергии получается очень простое соотношение:

$$D_{e_{12}} = T_{0.c} (S_{необр})_{12},$$

т. е. *потери эксергии необратимого процесса для закрытой системы равны произведенной в этом процессе энтропии, умноженной на термодинамическую температуру окружающей среды*. Энтропия, произведенная вследствие необратимости, имеет, таким образом, непосредственное практическое значение: величина эта предопределяет часть участвовавшей в процессе эксергии, безвозвратно превращенную в анергию.

Определим теперь *потери эксергии в стационарном поточном процессе* на основе эксергетического баланса. Для этого рассмотрим контрольное пространство, через границы которого подводятся и отводятся эксергетические потоки E_i . К ним могут быть отнесены механическая или электрическая мощность P_i , либо потоки эксергии $m_i e_i$, связанные с потоками вещества, либо, наконец, эксергия тепловых потоков $(\dot{E}_Q)_i$, переходящих контрольную поверхность. Вследствие необратимости процессов эксергия превращается в анергию, и поэтому подведенные эксергетические потоки (по балансовому уравнению положительные) превышают отведенные эксергетические потоки (которые считаются отрицательными).

Искомый *поток эксергетических потерь* \dot{D}_e определяется как избыток подведенных потоков эксергии над отведенными

$$\dot{D}_e = \sum_i \dot{E}_i = \sum_i \dot{P}_i + \sum_i (\dot{E}_Q)_i + \sum_i \dot{m}_i e_i = \dot{E}_{подв} - |\dot{E}_{отв}|.$$

Потери эксергии соответствуют потерям механической или электрической полезной мощности, возникающим вследствие необратимости процесса в контрольном пространстве. Если бы рассматриваемый процесс был обратим, то можно было бы получить большую полезную мощность (на величину \dot{D}_e). Поэтому \dot{D}_e называют также *потерями мощности*. При наличии одного потока вещества или при выделении какого-либо характерного, определяющего потока часто потери мощности относят к массовому расходу \dot{m} этого потока и получают удельные потери эксергии необратимого стационарного процесса течения

$$d_e = \frac{\dot{D}_e}{\dot{m}}.$$

При составлении эксергетического баланса необходимо вычислять все потоки эксергии, переходящие контрольную поверхность.

Поэтому иногда предпочитают менее трудоемкий метод расчета. В связи с этим выведем общую зависимость между потоками потерь эксергии и произведенной энтропии на основе баланса анергии для контрольного пространства. Потери мощности получатся при этом как избыток отведенной анергии над подведенной, поскольку поток потерь эксергии является не чем иным, как произведенной в контрольном пространстве анергией, отнесенной к единице времени. Умножая полученное в разд. 3.2.4 балансовое уравнение энтропии на температуру окружающей среды $T_{o.c.}$, получим

$$T_{o.c.}\dot{S}_{необр} = \sum_{\text{вых}} \dot{m}_i T_{o.c.} s_i - \sum_{\text{вх}} \dot{m}_k T_{o.c.} s_k - \sum_j T_{o.c.} (\dot{S}_q)_j.$$

Правая часть здесь представляет собой разность анергии, отведенной с потоками вещества из контрольного пространства, и анергии, подведенной с потоками вещества и тепла. Таким образом, величина $T_{o.c.}\dot{S}_{необр}$ равна избытку анергии, покидающей контрольное пространство, над поступающей, т. е. определяет превращение эксергии в анергию. Таким образом, для потока потерь эксергии получаем

$$\dot{D}_e = T_{o.c.}\dot{S}_{необр},$$

т. е. потери эксергии необратимого процесса в закрытой системе и необратимого стационарного поточного процесса в одинаковой мере зависят от температуры окружающей среды и произведенной энтропии.

Энтропия, произведенная в *адиабатном контрольном пространстве*, равна изменению энтропии всех потоков вещества, так как здесь нет переноса энтропии с потоками тепла. Поэтому для потока потерь эксергии в адиабатном контрольном пространстве получаем

$$\dot{D}_e = T_{o.c.} \left(\sum_{\text{вых}} \dot{m}_i s_i - \sum_{\text{вх}} \dot{m}_k s_k \right)_{ад}.$$

Как видим, поток потерь эксергии в этом случае вычисляется по изменению энтропии отдельных потоков вещества.

Общее соотношение между потерями эксергии и произведенной энтропией, хотя и показывает практическое значение возрастания энтропии вследствие необратимости, не выясняет причин потерь эксергии. Однако для принятия мер по снижению потерь эксергии это важно знать.

Покажем на примере *теплообмена*, от каких непосредственно измеряемых и доступных для наблюдения величин зависят потери эксергии. Для этого рассмотрим процесс теплообмена между двумя системами A и B с температурами T_A и $T_B > T_A$, подробно об-

сужденный в разд. 3.2.1. Как уже было установлено (см. стр. 140), при переходе тепла dQ от системы B к системе A в диатермической стенке производится энтропия

$$dS_{\text{необр}} = \frac{T_B - T_A}{T_A T_B} dQ.$$

Поэтому *потери эксергии при теплообмене* составляют

$$dD_e = T_{\text{о.с}} \frac{T_B - T_A}{T_A T_B} dQ,$$

т. е. потери эксергии зависят не только от разности температур $T_B - T_A$; они вместе с тем обратно пропорциональны произведению $T_A \cdot T_B$. Для одинаковой разности температур потери эксергии при высоких температурах намного меньше, чем при низких. Поэтому, не превышая определенных потерь эксергии, при теплопередаче в условиях высоких температур (например, в парогенераторе) можно допускать намного большие разности температур, чем при низких температурах, например в холодильной технике. Это имеет большое практическое значение, так как поверхность, необходимая для передачи тепла в теплообменниках, примерно пропорциональна разности температур между потоками веществ, обменивающихся энергией в форме тепла. Поэтому теплообменники для низких температур приходится изготовлять увеличенными по размерам и с большими затратами, чтобы избежать повышенных эксергетических потерь и дополнительных эксплуатационных расходов.

3.3.7. Диаграммы потоков энергии и анергии. Эксергетический к. п. д.

С целью наглядного изображения энергетических потоков для установки, состоящей из многих элементов (например, паротурбинной электростанции), составляется *схема потоков энергии* — так называемая *диаграмма Сэнки*¹⁾. В этой диаграмме отдельные части установки соединяются «потоками», т. е. полосами, ширина которых определяет величину передаваемой энергии. При этом удается наглядно проследить, какие энергетические потоки переносятся через отдельные элементы установки и зрительно проконтролировать энергобалансы по Первому закону. Однако в диаграмме Сэнки находит отражение лишь Первый закон термодинамики, как закон сохранения энергии, тогда как Второй закон остается неучтенным. Чтобы отразить ограничиваемую Вторым

¹⁾ Такую диаграмму потоков энергии впервые опубликовал в 1898 г. ирландский инженер Генри Рнал Сэнки: см. *The Engineer*, 86, 236 (1898).

законом способность различных форм энергии к преобразованиям и иметь возможность судить о термодинамическом совершенстве энергопреобразований, энергетические потоки диаграммы Сэнки следует разделить на две составляющие: потоки эксергии и анергии. В этом случае из простой диаграммы потоков энергии получается намного более выразительная *диаграмма потоков эксергии и анергии*¹⁾.

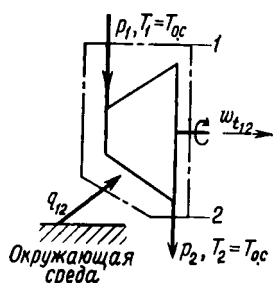


Рис. 3.35. Изотермическое расширение идеального газа в обратимо работающей турбине.

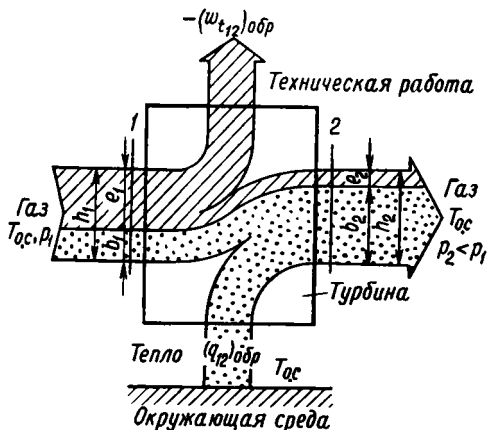


Рис. 3.36. Диаграмма потоков эксергии и анергии при обратимом изотермическом ($T = T_{0.c}$) расширении идеального газа.

На такой диаграмме потоков Первый закон находит свое отражение в том, что сумма потоков эксергии и анергии всегда остается постоянной. Второй закон термодинамики проявляется здесь в уменьшении потока эксергии, сужающегося на диаграмме при всякой необратимости. Диаграмма потоков эксергии и анергии объединяет, таким образом, содержание обоих основных законов термодинамики. Она прежде всего облегчает принципиальное понимание процессов преобразования энергии.

В качестве примера рассмотрим обратимое изотермическое расширение идеального газа при температуре окружающей среды $T = T_{0.c}$ от давления p_1 до давления $p_2 < p_1$ (рис. 3.35). Энергетическое исследование этого процесса особенно поучительно,

¹⁾ Диаграмма потоков эксергии и анергии предложена впервые Рантом; см. *Thermodynamische Bewertung der Verluste bei technischen Energieumwandlungen, Brennst. — Wärme — Kraft*, 16, 453—457 (1964). [Приоритет в разработке энергетических диаграмм потоков принадлежит швейцарскому ученому Грассману (см. *Grassmann P., Chemie — Ingenieur — Technik*, 22, 77—80 (1950)). Рант только дополнил диаграмму потоками анергии. — Прим. ред.]

так как при этом разъясняется одно кажущееся противоречие. К открытой системе по рис. 3.35 применим сначала Первый закон термодинамики. Пренебрегая кинетической и потенциальной энергиями, здесь получаем

$$(q_{12})_{\text{обр}} + (w_{1,2})_{\text{обр}} = h_2 - h_1.$$

Поскольку энтальпия идеального газа зависит только от температуры, а $T_1 = T_2 = T_{0.c}$, то для получаемой технической работы следует

$$-(w_{1,2})_{\text{обр}} = (q_{12})_{\text{обр}}. \quad (3.20)$$

Если истолковать это уравнение так, что здесь тепло полностью преобразуется в техническую работу, то возникнет противоречие: энергия, воспринятая от окружающей среды в форме тепла $(q_{12})_{\text{обр}}$, состоит из анергии, которая не может быть превращена в эксергию. Однако здесь эта энергия преобразовалась в техническую работу, т. е. в чистую эксергию, что противоречит Второму закону. Диаграмма потоков эксергии и анергии (рис. 3.36) позволяет, однако, выяснить причину этого противоречия, состоящую только в ошибочном толковании уравнения (3.20).

Техническая работа здесь получается вовсе не за счет окружающей среды, а обеспечивается эксергией e_1 газа. При этом анергия, воспринятая из окружающей среды в форме тепла, служит только для восполнения анергии газа в той мере, чтобы по Первому закону соблюдался баланс энергии

$$\boxed{h_2 = e_2 + b_2 = e_1 + b_1 = h_1.}$$

Таким образом, не окружающая среда, а находящийся при повышенном давлении газ является в данном случае источником эксергии, отводимой в форме технической работы $(w_{1,2})_{\text{обр}} = e_2 - e_1$. Анергия, воспринятая от окружающей среды в форме тепла $(q_{12})_{\text{обр}} = b_2 - b_1$, лишь переходит в анергию уходящего газа. На этом примере особенно отчетливо видно, насколько просто и ясно выражается Второй закон через понятия эксергии и анергии. При этом удастся избежать ошибочного толкования уравнений Первого закона. Уравнение (3.20) указывает только, что энергия, отданная в форме работы, по величине равна энергии, воспринятой в форме тепла, но вовсе не означает, что тепло преобразовалось в работу!

Диаграмма потоков эксергии и анергии особенно удобна для лучшего понимания принципиальных положений обоих основных законов термодинамики. Если диаграмма составляется для сложной установки, состоящей из многих элементов, то схема станвится иногда трудно обозримой, и тогда предпочтительнее изображать только потоки эксергии. На такой *диаграмме потоков эк-*

сергии отчетливо отражаются потери эксергии в отдельных частных процессах, и достаточно лишь взгляда, чтобы выяснить, в каких элементах установки возникают особенно большие потери и где прежде всего необходимы улучшения. Диаграммы потоков эксергии, отображающие только непрерывно уменьшающийся поток эксергии в установке, будут часто использоваться в последующих разделах для пояснения термодинамических потерь.

Для оценки совершенства процесса или установки в технике широко используется понятие *к.п.д.*, которое позволяет одной единственной величиной охарактеризовать совершенство преобразования энергии. К.п.д. всегда определяют как отношение энергий или мощностей. На примере термического к.п.д. в разд. 3.3.4 было выяснено, что возможность правильной оценки дадут лишь выражения, составленные из термодинамически равноценных величин, т. е. только из эксергии. Лишь такой к.п.д. (вычисленный по эксергиям) принимает в идеальном случае обратимого процесса значение, равное единице, и позволяет по отклонению от этого предельного значения судить о потерях, которые можно было бы снизить или вовсе устранить путем более совершенного проведения процесса или улучшения конструкции установки.

При определении эксергетического к. п. д. некоторые потоки эксергии, переходящие границу контрольного пространства, рассматриваются как желательные или полезные, а другие — как затрачиваемые или потребляемые. Обозначая полезные потоки эксергии в общем виде через $\dot{E}_{\text{полезн}}$, а затрачиваемые $\dot{E}_{\text{расх}}$, получаем следующее балансовое уравнение:

$$\dot{D}_e = \dot{E}_{\text{расх}} - \dot{E}_{\text{полезн}}. \quad (3.21)$$

Поток потерь эксергии \dot{D}_e в необратимых процессах должен компенсироваться затрачиваемой эксергией, которая всегда больше полезной эксергии. В общем случае затрачиваемые потоки эксергии не совпадают с подведенными потоками, а полезные потоки эксергии — с отведенными. Можно также желательное *увеличение* эксергии потока вещества рассматривать как полезное, а *снижение* эксергии потока вещества — как затрату эксергии. Тогда $\dot{E}_{\text{расх}}$ содержит также отводимые потоки эксергии, а $\dot{E}_{\text{полезн}}$ — подводимые потоки эксергии при необходимости с отрицательными знаками, чтобы балансовое уравнение (3.21) соблюдалось при принятом разделении потоков эксергии на полезные и затрачиваемые.

Определим теперь эксергетический к. п. д. процесса, протекающего в контрольном пространстве, в виде

$$\eta_e = \frac{\dot{E}_{\text{полезн}}}{\dot{E}_{\text{расх}}} = 1 - \frac{\dot{D}_e}{\dot{E}_{\text{расх}}}.$$

Отклонение определяемого таким образом к. п. д. от своего наибольшего значения $\eta_e = 1$ пропорционально принципиально устранимым потерям эксергии

$$(1 - \eta_e) \sim \dot{D}_e.$$

Так как разделение потоков эксергии на полезные и затрачиваемые в известной степени произвольно, то возможны различные определения к. п. д., которые в принципе равноправны. Как показывает исследование¹⁾ этого вопроса, число возможных определений к. п. д. очень быстро нарастает с увеличением числа потоков эксергии, переходящих границы системы. Следует в каждом отдельном случае решать, какое из этих определений более всего целесообразно и показательно²⁾.

Пример 3.11. В установке поток воздуха нагревается от состояния окружающей среды ($t_{o.c} = 12,0^\circ\text{C}$, $p_{o.c} = 1,000$ бар) до $t_2 = 55,0^\circ\text{C}$, причем

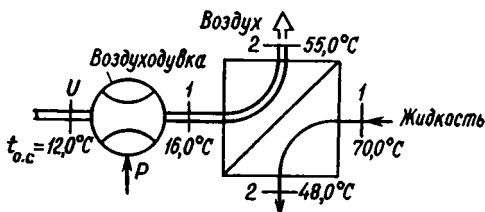


Рис. 3.37. Установка для подогрева воздуха, состоящая из воздушодувки и теплообменника.

$p_2 = p_{o.c}$. Установка состоит из описанного ранее в примере 3.7 (стр. 154) теплообменника и адиабатной воздушодувки, всасывающей атмосферный воздух и сжимающей его до $p_1 = 1,036$ бар с последующей подачей в теплообменник (рис. 3.37). Воздушодувка потребляет мощность $P = 4,42$ кВт; остальные данные и донущения соответствуют примеру 3.7. Необходимо составить диаграмму потоков эксергии и определить потери эксергии в установке.

Определим сначала температуру t_1 воздуха на выходе из адиабатной воздушодувки. По Первому закону для стационарного процесса течения, пренебрегая кинетической и потенциальной энергиями воздушного потока, имеем

$$P = \dot{m} (h_1 - h_{o.c}) = \dot{m} c_p^0 (t_1 - t_{o.c}).$$

С учетом данных примера 3.7 следует

$$t_1 - t_{o.c} = \frac{P}{\dot{m} c_p^0} = 4,0 \text{ К},$$

откуда получаем $t_1 = 16^\circ\text{C}$, что совпадает с температурой, принятой в примере 3.7 для расчета произведенной энтропии. Вследствие сопротивлений,

¹⁾ Baehr H. D., Zur Definition exergetischer Wirkungsgrade, *Brennst.-Wärme-Kraft*, 20, 197—200 (1968).

²⁾ Существуют определенные объективные факторы, позволяющие обоснованно выбрать величины, входящие в числитель и знаменатель выражения для эксергетического к. п. д. Этот вопрос подробно рассмотрен в работах: 1. Fratzscher W., Einführung des Exergiebegriffes in die technische Thermodynamik (дополнение к книге Wukalowitz M. P., Nowikow I. I., Technische Thermodynamik, VEB, Fachbuchverlag, Leipzig, 1962, S. 508—512); 2. Бродянский В. М., Эксергетический метод термодинамического анализа, изд-во «Энергия», 1973, стр. 129—145. — *Прим. ред.*

вызывающих снижение давления воздуха в теплообменнике на $p_1 - p_2$, производится энтропия $(S_{необр})_L = 11,2$ Вт/К (см. расчеты на стр. 156), что приводит к потерям эксергии

$$(\dot{D}_e)_R = T_{o.c} (S_{необр})_L = 285 \cdot 11,2 = 3,19 \text{ кВт.}$$

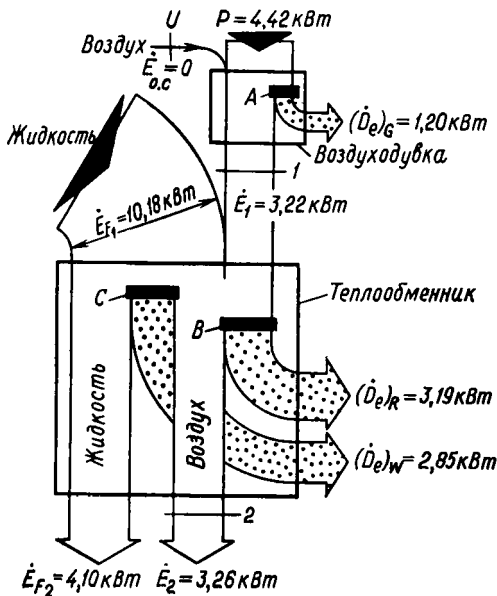


Рис. 3.38. Диаграмма потоков эксергии установки для подогрева воздуха. Превращение эксергии в анергию: А — в воздуходувке; В — вследствие сопротивлений в потоке воздуха; С — вследствие теплопередачи от жидкости к воздуху

Эта величина определяет *минимальную* затрату мощности на привод воздуходувки (фактически «компенсирующую» падение давления вследствие трения в теплообменнике) при изотермическом обратимом сжатии от состояния окружающей среды до давления p_1 . В действительности потребляемая воздуходувкой мощность $P = 4,42$ кВт больше, потому что в необратимо работающей воздуходувке возникают потери эксергии и, кроме того, воздух, нагревающийся в адиабатной воздуходувке на $t_1 - t_{o.c} = 4,0$ К, имеет несколько большую эксергию, чем после изотермического сжатия до того же давления p_1 .

Поток эксергии, которая переносится с воздухом, возрастает при повышении температуры и давления воздуха:

$$\begin{aligned} \dot{E} &= \dot{m}e = \dot{m} \left[h - h_{o.c} - T_{o.c} (s - s_{o.c}) \right] = \\ &= \dot{m} \left[c_p^o \left(T - T_{o.c} - T_{o.c} \ln \frac{T}{T_{o.c}} \right) + RT_{o.c} \ln \frac{P}{P_{o.c}} \right]. \end{aligned}$$

Воздух, всасываемый из окружающей среды, имеет нулевую эксергию, $E_{o.c} =$

= 0. Для состояний 1 и 2 (до и после теплообменника) имеем $\dot{E}_1 = 3,22$ кВт и $\dot{E}_2 = 3,26$ кВт. Потери мощности в воздухоудвке, таким образом, состав-
ляет

$$(\dot{D}_e)_G = P - \dot{E}_1 = 4,42 - 3,22 = 1,20 \text{ кВт.}$$

Эксергию горячей жидкости, охлаждающейся в теплообменнике и нагре-
вающей воздух, определим при изобарном изменении ее состояния ($p = p_{o.c}$):

$$\dot{E}_F = \dot{m}_F e_F = \dot{m}_F c_F \left(T_F - T_{o.c} - T_{o.c} \ln \frac{T_F}{T_{o.c}} \right).$$

Для начального состояния при $t_{F_1} = 70,0^\circ \text{C}$ получим поток эксергии $\dot{E}_{F_1} =$
= 10,18 кВт; для конечного состояния ($t_{F_2} = 48,0^\circ \text{C}$) поток $\dot{E}_{F_2} = 4,10$ кВт.
Жидкость вместе с теплом отдает также эксергию. Часть этой эксергии пре-
вращается в энергию, поскольку теплообмен с воздухом при конечной раз-
ности температур необратим. Этот поток потерь эксергии составляет (см. стр.
156)

$$(\dot{D}_e)_W = T_{o.c} (\dot{S}_{необр})_W = 285 \cdot 10,0 = 2,85 \text{ кВт.}$$

Диаграмма потоков эксергии (рис. 3.38) иллюстрирует вычисленные здесь
потоки эксергии и три потока потерь эксергии. Поток эксергии, подведенной
в виде мощности воздухоудвки P , служит преимущественно для компенсации
потерь эксергии $(\dot{D}_e)_R$ вследствие течения воздуха с трением, а также допол-
нительных потерь эксергии $(\dot{D}_e)_G$ собственно в воздухоудвке. Отдача эксергии
горячей жидкостью вызывает повышение эксергии нагреваемого воздуха и
компенсирует потери эксергии при теплообмене. Потери мощности всей уста-
новки определяются балансовым уравнением

$$\begin{aligned} \dot{D}_e &= (\dot{D}_e)_G + (\dot{D}_e)_R + (\dot{D}_e)_W = P + \dot{E}_{F_1} - \dot{E}_{F_2} - \dot{E}_2 = \\ &= 4,42 + 10,18 - 4,10 - 3,26 = 7,24 \text{ кВт.} \end{aligned}$$

Назначение установки состоит в том, чтобы поставлять поток нагретого
воздуха. Эксергетическая «польза» определяется при этом только потоком эк-
сергии $\dot{E}_2 = \dot{E}_{польза}$. Три остальных потока эксергии в балансовом уравне-
нии образуют «затраты», определяемые мощностью воздухоудвки и уменьше-
нием эксергии жидкости:

$$\dot{E}_{расх} = P + \dot{E}_{F_1} - \dot{E}_{F_2}.$$

Тогда эксергетический к. п. д. установки составит

$$\eta_e = \frac{\dot{E}_2}{P + \dot{E}_{F_1} - \dot{E}_{F_2}} = 0,310.$$

На практике выходящая из теплообменника жидкость в дальнейшем обы-
чно не используется: за пределами установки она необратимо охлаждается и
переходит в состояние окружающей среды. Для учета этого следует расши-
рить контрольную поверхность так, чтобы указанный необратимый процесс
происходил в ее пределах, а жидкость переходила новую контрольную поверх-
ность в состоянии окружающей среды, т. е. с нулевым значением эксергии.

Тогда \dot{E}_{F_2} будет относиться уже к потерям эксергии и получится новое балансовое уравнение

$$\dot{D}_e' = \dot{D}_e + \dot{E}_{F_1} = P + \dot{E}_{F_1} - \dot{E}_2.$$

На основании этого уравнения получается эксергетический к. п. д., значительно более строго оценивающий установку, чем величина η_e :

$$\eta_e' = \frac{\dot{E}_2}{P + \dot{E}_{F_1}} = 0,223.$$

Низкие значения обоих эксергетических к. п. д. свидетельствуют о больших потерях эксергии, возникающих вследствие необратимости процессов, особенно из-за трения в потоке воздуха. Если бы удалось уменьшить падение давления воздуха путем усовершенствования теплообменника, то уменьшились бы также мощность и размеры воздухоудвки, в связи с чем можно было бы снизить эксплуатационные и капитальные затраты. Эксергетическое исследование установки дает здесь, следовательно, указания для ее технико-экономического совершенствования. С другой стороны, следует иметь в виду, что эксергетический анализ как чисто термодинамическое исследование может привести и к экономически ошибочным выводам. Так, в нашем примере оба затрачиваемых потока эксергии P и \dot{E}_{F_1} равноценны только термодинамически, но не экономически. В частности, жидкость может быть использована в качестве энергоресурса другой установки, и тогда ее эксергия будет практически бесплатной, что недостижимо для затраты мощности на привод воздухоудвки.

Эти замечания уточняют цель и границы эксергетических исследований. Эксергетический анализ представляет собой лишь применение основных законов термодинамики к техническим задачам. Понятия эксергии и анергии обеспечивают ясность и доступность восприятия утверждений Второго закона и вместе с тем способствуют пониманию термодинамических зависимостей и связей. Техничко-экономические следствия эксергетического анализа должны быть предметом дополнительных исследований¹⁾. Эксергетический анализ может дать только предпосылки и стимул для таких исследований.

¹⁾ По технико-экономическим приложениям эксергии имеется обширная литература. Работы, в которых рассмотрены эти вопросы, приведены в дополнительном библиографическом списке в конце книги ([3], [4], [6], [13]). — *Прим. ред.*

4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ

Для практического применения общих соотношений термодинамики необходимо знать физические свойства веществ. Эти свойства обобщаются термическим и калорическим уравнениями состояния. Однако вид термического уравнения состояния термодинамическим путем установлен быть не может, а определяется измерениями параметров состояния p , v и T . Для простой системы на основе Второго закона¹⁾ справедливо соотношение между термическими и калорическими параметрами состояния

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

которое дает возможность по известному термическому уравнению состояния $p = p(v, T)$ вычислять калорические свойства (разд. 4.3.1). В последующих разделах рассматриваются только чистые вещества; свойства смесей изложены в разд. 5.2.

4.1. ТЕРМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ СОСТОЯНИЯ ЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ

4.1.1. p , v , T -поверхность

Как показано в разд. 1.3.5 для равновесных состояний каждой фазы чистого вещества имеется термическое уравнение состояния

$$F(p, v, T) = 0.$$

Геометрически это уравнение можно представить в виде пространственной поверхности состояния, используя v , T -плоскость и давление $p = p(v, T)$ в качестве третьей координаты (рис. 4.1). На p , v , T -поверхности следует различать области, отображающие состояния каждой из трех фаз (газа, жидкости и твердого тела), и области, в которых сосуществуют две фазы. Такими двухфазными областями являются *область насыщения* (область влажного

¹⁾ Общие соотношения между термическими и калорическими величинами устанавливаются на базе обоих основных законов термодинамики — Первого и Второго.— *Прим. ред.*

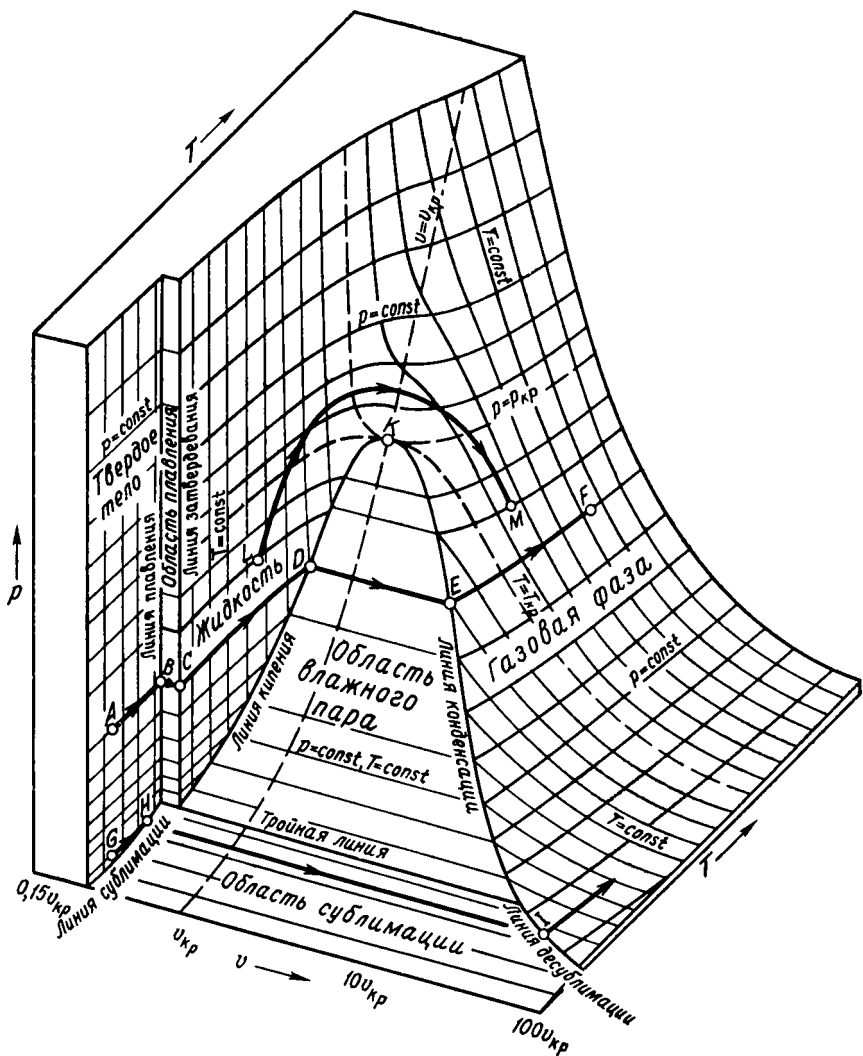


Рис. 4.1. p, v, T — поверхность для чистого вещества (для удельного объема принята логарифмическая шкала).

пара, равновесие газа и жидкости), область плавления (равновесие твердого тела и жидкости) и область сублимации (равновесие твердого тела и газа).

Малым удельным объемам соответствует область твердого тела; здесь даже при больших изменениях давления и температуры удельный объем изменяется незначительно. Если вдоль изобары $p = \text{const}$ перейти из A в B (рис. 4.1), то происходит небольшое изменение объема и повышается температура, что соответствует нагреванию твердого тела при постоянном давлении. В точке B на границе твердого состояния, называемой *линией плавления*, твердое тело начинает плавиться. После этого при постоянном давлении остается неизменной также температура (см. стр. 199) и образуется все больше жидкости. Между B и C вещество уже не гомогенно, а состоит из двух фаз: жидкости и плавящегося твердого тела. В точке C плавление заканчивается и вещество находится в жидком состоянии. Эту границу области жидкого состояния по отношению к области плавления называют *линией затвердевания*, так как здесь при отводе тепла начинается затвердевание жидкости.

Если продолжить нагревание от состояния в точке C при постоянном давлении, то жидкость при повышении температуры будет расширяться. В точке D на *линии кипения* достигается область насыщения, подробно рассматриваемая в разд. 4.2, и жидкость начинает кипеть. При дальнейшем изобарном подводе тепла температура снова остается постоянной и образуется все больше пара, причем удельный объем системы, состоящей из двух фаз — жидкости и пара (газа), — существенно увеличивается. В точке E исчезает последняя частица жидкости и достигается область газа. Правую границу области насыщения назовем *линией конденсации*: она соединяет все состояния, в которых при теплоотводе газ начинает конденсироваться. При изобарном подводе тепла от E до F температура повышается. Обычно газ в состояниях вблизи линии конденсации называют *перегретым паром*. Смесь кипящей жидкости и находящегося в равновесии с ней газа называют *влажным паром*, а газ в состоянии на линии конденсации — *насыщенным паром*¹⁾.

¹⁾ Для приведенных здесь понятий широко распространены и другие термины. Так, например, в сборнике рекомендуемых терминов Комитета научно-технической терминологии АН СССР «Термодинамика» (вып. 85), изд. «Наука», М., 1973, приведены следующие термины (в скобках даны сопоставления с терминологией Бэра):

Пограничная кривая жидкости (линия кипения — Siedelinie).

Пограничная кривая пара (линия конденсации — Taulinie).

Влажный насыщенный пар (влажный пар — Nassdampf).

Сухой насыщенный пар (насыщенный пар — gesättigter Dampf).

В дальнейшем сохраняется терминология автора книги с уточнением лишь последнего из приведенных терминов. — *Прим. ред.*

Если к твердому телу подводить тепло при очень низком давлении, например начиная с точки G (рис. 4.1), то в точке H тело достигнет пограничной кривой, называемой *линией сублимации*, где оно не плавится, а испаряется. Непосредственный переход из твердой фазы в газовую называется *сублимацией*. Обратный процесс перехода из газовой фазы в твердую называют *десублимацией*; этот процесс начинается на пограничной кривой, обозначенной на рис. 4.1 *линией десублимации*.

При повышенных давлениях и температурах возникают некоторые особенности. Например, при изменении состояния LM переход от жидкого состояния к газообразному достигается без прохождения области насыщения. При этом парообразование не происходит. И наоборот, по этому пути из области газа можно достичь состояния жидкости без конденсации. Следовательно, газ и жидкость образуют связанную область состояний. Эта

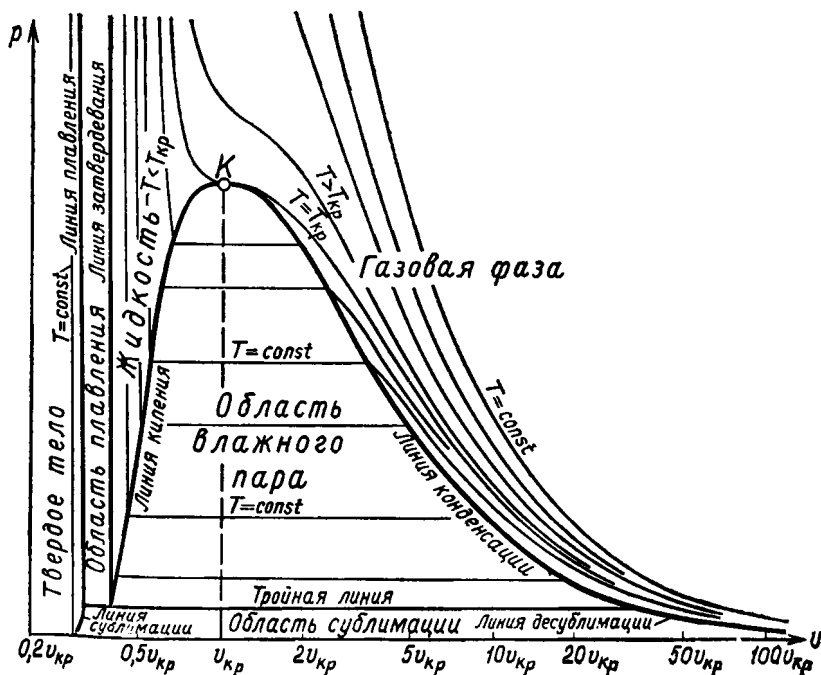


Рис. 4.2. p, v -диаграмма с изотермами и пограничными линиями двухфазной области.

Для удельного объема v , как и на рис. 4.1, принята логарифмическая шкала.

непрерывность жидкого и газообразного состояний впервые была обнаружена и правильно объяснена в 1869 г. Эндрюсом¹⁾.

Линии конденсации и кипения сходятся в так называемой *критической точке* K . Изотерма и изобара, проходящие через критическую точку, называются соответственно критической изотермой $T = T_{кр}$ и критической изобарой $p = p_{кр}$. Критическая температура $T_{кр}$, критическое давление $p_{кр}$ и критический удельный объем $v_{кр}$ являются для каждого вещества характеристическими величинами²⁾. Равновесие между газовой и жидкой фазами возможно только при температурах ниже критической. Выше критической температуры между жидкостью и газом нет каких-либо границ. Парообразование и конденсация возможны только при температурах $T < T_{кр}$.

Плоское изображение p, v, T -поверхности можно получить в форме p, v -диаграммы (рис. 4.2) путем проектирования p, v, T -поверхности на p, v -плоскость. Такая диаграмма содержит семейств изотерм $T = \text{const}$, причем в областях насыщения, плавления и сублимации изотермы совпадают с изобарами и, следовательно, располагаются там горизонтально.

4.1.2. p, T -диаграмма

Если спроектировать p, v, T -поверхность на p, T -плоскость, то получится p, T -диаграмма (рис. 4.3). Здесь также существуют области твердого тела, жидкости и газа, причем теперь они разделяются тремя кривыми — *плавления*, *парообразования* и *сублимации*. Эти линии представляют собой проекции пространственных кривых, охватывающих соответственно области плавления, насыщения и сублимации. В пределах этих областей при постоянстве давления постоянна также и температура, а поэтому левые и правые ветви пространственных кривых, например линия кипения и линия конденсации, проектируются на p, T -плоскость в виде одной и той же кривой. Вся область насыщения и вся область плавления на p, T -диаграмме сокращаются до кривой парообразования и кривой плавления точно так же, как область сублимации сокращается до кривой сублимации.

Кривые плавления, парообразования и сублимации на p, T -диаграмме сходятся в *тройной точке*. Она соответствует единственному состоянию, в котором все три фазы — газ, жидкость и твердое тело — находятся друг с другом в термодинамическом равнове-

¹⁾ Эндрюс Томас (1813—1885) после изучения химии и медицины работал врачом в Белфасте. В 1845 г. прекратил врачебную практику и посвятил себя научной работе.

²⁾ Критические параметры многих веществ можно найти, например, в справочнике Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, Bd. 2/1. 6. Aufl., Springer, Berlin—Heidelberg—New York, 1971, Tabelle 21116, S. 328.

сии. Для воды это состояние характеризуется параметрами $T_{tr} = 273,16 \text{ К}$ и $p_{tr} = 0,00611 \text{ бар}$. Кривая парообразования заканчивается в критической точке, так как здесь сходятся линии кипения и конденсации. При температурах выше критической отчетливо

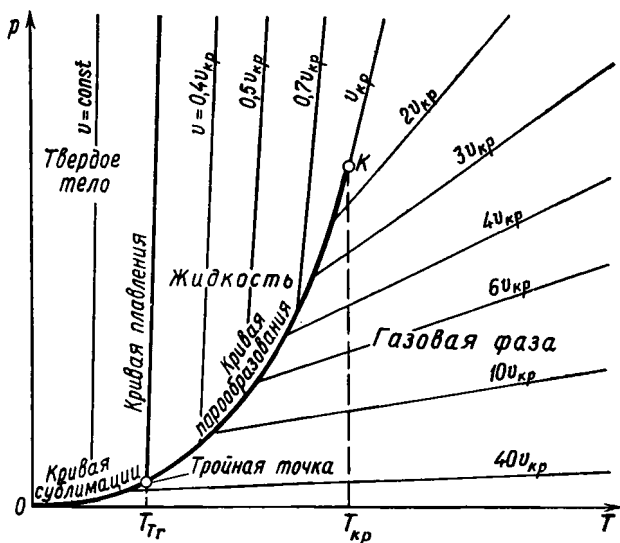


Рис. 4.3. p, T -диаграмма с изохорами $v = \text{const}$ и тремя граничными линиями фаз.

выраженная граница между газовой и жидкой фазами отсутствует. Поэтому жидкости и газы объединяются общим названием *текучая среда (Fluide)*.

4.1.3. Термическое уравнение состояния для газов и жидкостей

Для каждой из трех фаз — твердой, жидкой и газообразной — существует термическое уравнение состояния, устанавливающее связь между термическими параметрами состояния:

$$p = p(v, T)$$

или

$$v = v(p, T).$$

Эти функции очень сложны и до сих пор ни для одной из трех фаз точно не могут быть выражены.

Лишь при очень малых давлениях для газовой фазы в качестве предельного соотношения ($p \rightarrow 0$) справедливо простое уравнение состояния идеального газа (разд. 1.3.5):

$$pv = RT. \quad (4.1)$$

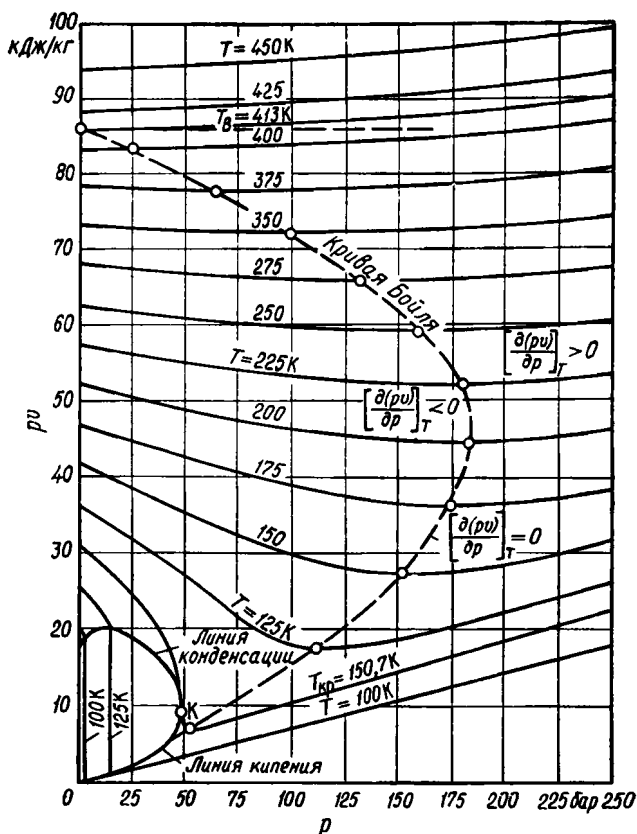


Рис. 4.4. pv , p -диаграмма для аргона.
Минимумы изотерм лежат на кривой Бойля.

Однако действительные, или реальные, газы при высоких давлениях существенно отклоняются от уравнения (4.1). Это можно видеть на рис. 4.4, где показаны произведения pv при постоянных значениях T в зависимости от давления p . По уравнению (4.1) все изотермы должны быть горизонтальными прямыми, но здесь это отнюдь не наблюдается. Только изотерма, соответствующая температуре Бойля T_B , в некотором диапазоне го-

ризонтальна. Температура Бойля определяется условием

$$\left[\frac{\partial(pv)}{\partial p} \right]_T = 0 \quad \text{при} \quad p = 0,$$

и, таким образом, при $T = T_B$ для указанного диапазона при более высоких давлениях приближенно справедлив так называемый закон Бойля¹⁾, по которому для изотермы идеального газа $pv = \text{const}$. Изотермы при $T > T_B$ представляются восходящими линиями, а изотермы при $T < T_B$ имеют вначале нисходящую ветвь.

Отклонения от уравнения состояния идеального газа можно учесть, если представить соотношение (4.1) в форме

$$\frac{pv}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{v} + \frac{C(T)}{v^2} + \dots,$$

или

$$\frac{pv}{RT} = 1 + B'(T)p + C'(T)p^2 + \dots$$

Эти соотношения называют *вириальными формами* термического уравнения состояния. Температурные функции $B(T)$, $C(T)$, ... называются соответственно *вторым*, *третьим* и т. д. *вириальными коэффициентами*. В общем случае их определяют экспериментально, но при некоторых допущениях о межмолекулярных силах вириальные коэффициенты можно также вычислять теоретически²⁾.

До сих пор для реальных газов предложено много уравнений состояния. Однако все они относятся только к ограниченной области состояний и в зависимости от числа входящих в них констант могут отражать поведение реальных газов с большей или меньшей точностью. Эти многочисленные уравнения здесь не приводятся³⁾. Все они показывают, что обширную область состояний невозможно достоверно описать простым уравнением состояния. Для технически важных веществ, например, для водяного пара⁴⁾

¹⁾ Бойль Роберт (1627-1691) — английский физик и химик, один из основателей Королевского научного общества в Лондоне.

²⁾ Мейсон Э., Сперлинг Т., Вириальные уравнения состояния, изд-во «Мир», М., 1972.

³⁾ См., например, Plank R., Thermodynamische Grundlagen, Handb. d. Kältetechnik, Bd. 2, Berlin—Göttingen—Heidelberg, Springer, 1953, S. 155—185. Эти вопросы рассмотрены в отечественной литературе; см., например, сб. статей «Уравнения состояния газов и жидкостей», к 100-летию уравнения Ван-дер-Ваальса, изд-во «Наука», М., 1975.— *Прим. ред.*

⁴⁾ Properties of Water and Steam in SI-Units, Herausgegeben von E. Schmidt, Springer, Berlin—Göttingen—Heidelberg, Verlag R. Oldenbourg, München, 1969 (см. также примечание на стр. 220).

и воздуха¹⁾ разработаны довольно точные уравнения, с помощью которых рассчитаны и сведены в таблицы параметры состояния в широкой области температур и давлений.

Сформулированная еще Ван-дер-Ваальсом²⁾ теорема соответственных состояний дает возможность в первом приближении определять экспериментально термические параметры состояния еще мало исследованных веществ. Используя безразмерные термические параметры состояния, полученные делением абсолютных величин параметров на их соответствующие значения в критическом состоянии, по теореме соответственных состояний для всех веществ можно получить

$$\frac{p}{p_{кр}} = f\left(\frac{T}{T_{кр}}, \frac{v}{v_{кр}}\right).$$

Коэффициенты такого уравнения должны бы быть универсальными. Правда, ожидания эти не подтвердились, но теорему соответственных состояний можно использовать путем введения постоянных для определенного вещества величин и разработки практически пригодных приемов, которые позволяют на основе немногих экспериментальных данных вычислить параметры состояния вещества с отклонениями всего на несколько процентов³⁾.

До сих пор редко удавалось описать всю область состояний газа и жидкости одним количественно удовлетворительным уравнением. Поэтому получили распространение также уравнения состояния, справедливые только для жидкости. При малых давлениях жидкость можно считать несжимаемой и ее объем принимать неизменным

$$v = v_0.$$

Вместо этого грубого приближения часто используют линейную зависимость удельного объема от T и p

$$v(T, p) = v_0 [1 + \beta_0 (T - T_0) - \alpha_0 (p - p_0)],$$

где $\beta = (1/v)(\partial v/\partial T)_p$ — коэффициент объемного расширения, а $\alpha = -(1/v)(\partial v/\partial p)_T$ — изотермический коэффициент сжимаемости. Оба эти коэффициента в исходном состоянии обозначены индексом

¹⁾ Baehr H. D., Schwier K., Die thermodynamischen Eigenschaften der Luft im Temperaturbereich zwischen -210°C und $+1250^\circ\text{C}$ bis zu Drücken von 4500 bar, Springer, Berlin—Göttingen—Heidelberg, 1961. (Аналогичные данные содержатся, например, в кн.: Ривкин С. Д., Термодинамические свойства газов, изд-во «Энергия», М., 1973. — *Прим. ред.*)

²⁾ Ван-дер-Ваальс Ян Дидерик (1837—1923) — голландский физик. В диссертации, опубликованной в 1873 г., впервые предложил уравнение состояния, которое качественно верно отражало поведение реальных газов.

³⁾ Рид Р., Шервуд Т., Свойства газов и жидкостей (определение и корреляция), изд-во «Химия», Л., 1971.

сом 0. Значения β и α можно найти, например, в таблицах Ландольта-Бернштейна¹⁾.

Пример 4.1. Сосуд постоянного объема содержит жидкий бензол при температуре $t_0 = 20^\circ \text{C}$ и давлении $p_0 = 1,0$ бар. Оценить изменение давления бензола при его нагревании до 30°C ($v = \text{const}$), если известны $\beta_0 = = 1,23 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ и $\alpha_0 = 95 \cdot 10^{-6} \text{ бар}^{-1}$. Используя уравнение

$$v(T, p) = v_0 [1 + \beta_0 (T - T_0) - \alpha_0 (p - p_0)]$$

при постоянном объеме

$$v(T_1, p_1) = v(T_0, p_0) = v_0,$$

получим искомое изменение давления

$$p_1 - p_0 = \frac{\beta_0}{\alpha_0} (T_1 - T_0) = \frac{1,23 \cdot 10^{-3}}{95 \cdot 10^{-6}} (30 - 20) = 129 \text{ бар}.$$

Таким образом, давление жидкости при изохорном нагреве повышается весьма значительно. Это следует иметь в виду при хранении и транспортировке жидкостей в сосудах; опасного условия $v = \text{const}$ можно избежать неполным заполнением сосудов.

4.1.4. Гетерогенные области состояний

В области твердого, жидкого или газообразного состояния вещество гомогенно, т. е. его физические свойства в пределах всего объема неизменны. Эти области поверхности состояний называются *однофазными областями*. Но в областях насыщения, плавления и сублимации вещество состоит из двух фаз, т. е. гетерогенно. Эти области поверхности состояний называются *двухфазными*.

В гетерогенных областях обе находящиеся в термодинамическом равновесии фазы имеют одинаковые давления и температуры. Однако удельные параметры состояния, например v , u или s , для каждой из фаз различны. Состояние в двухфазной области не может быть определено заданием p и T , так как оба эти параметра здесь однозначно взаимосвязаны: каждому давлению соответствует вполне определенная температура. Состояние гетерогенной системы вполне определяется, если известен также ее состав (по соотношению количеств обеих фаз).

Докажем с помощью двух основных законов термодинамики, что обе фазы находятся в термодинамическом равновесии лишь при условии, что их температуры и давления одинаковы. Для этого рассмотрим закрытую систему — адиабатный сосуд с жесткими стенками, содержащий две фазы вещества, например

¹⁾ Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, Bd, IV, 1, 6, Aufl., Berlin—Heidelberg—New York, Springer, 1971, Tab. 2412.

жидкость и газ (рис. 4.5). В качестве условия равновесия для такой закрытой системы на стр. 132 установлено, что ее энтропия должна принимать максимальное значение при постоянстве внутренней энергии U и объема V :

$$dS = 0 \quad (U = \text{const}, \quad V = \text{const}).$$



Адиабатная стенка

Рис. 4.5. Изолированная двухфазная система.

Энтропия S двухфазной системы аддитивно состоит из энтропий обеих фаз, параметры состояния которых будем различать соответственно одним и двумя штрихами:

$$S = S' + S'' = m's'(u'; v') + m''s''(u'', v'').$$

Таким образом, энтропия S выражается функцией шести переменных: массы m' , удельной внутренней энергии u' , удельного объема v' одной фазы (жидкости) и трех соответствующих величин второй фазы (газа). Однако здесь остаются неизменными

общая масса

$$m = m' + m'',$$

общий объем

$$V = m'v' + m''v''$$

и внутренняя энергия

$$U = m'u' + m''u''.$$

Эти три условия позволяют выразить три параметра состояния одной фазы через соответствующие параметры другой фазы. Следовательно, энтропия S общей системы зависит только от трех переменных: m' , u' и v' . В дифференциальном выражении для энтропии

$$dS = m' \frac{du' + p'dv'}{T'} + s'dm' + m'' \frac{du'' + p''dv''}{T''} + s''dm''$$

заменим теперь dm'' , du'' и dv'' через дифференциалы первой фазы

$$dm'' = -dm',$$

$$du'' = (u'' - u') \frac{dm'}{m''} - \frac{m'}{m''} du'$$

и

$$dv'' = (v'' - v') \frac{dm'}{m''} - \frac{m'}{m''} dv'.$$

Тогда получим

$$dS = m' \left[\frac{1}{T'} - \frac{1}{T''} \right] du' + m' \left[\frac{p'}{T'} - \frac{p''}{T''} \right] dv' + \\ + \frac{1}{T''} [u'' - u' + p''(v'' - v') - T''(s'' - s')] dm'.$$

При равновесии должно быть $dS = 0$, причем вследствие того, что du' , dv' и dm' являются дифференциалами независимых друг от друга переменных, здесь должно равняться нулю также каждое из трех выражений в квадратных скобках. Отсюда в качестве условий равновесия двух фаз получаем

$$T' = T'' = T,$$

$$p' = p'' = p$$

и

$$u'' + pv'' - Ts'' = u' + pv' - Ts'.$$

Таким образом, две фазы могут находиться в равновесии, если их температуры и давления соответственно одинаковы. Кроме того, должны совпадать удельные свободные энтальпии $g = u + pv - Ts = h - Ts$ обеих фаз

$$g'(T, p) = g''(T, p). \quad (4.2)$$

Удельная свободная энтальпия g является параметром состояния фазы, который можно определить, если известно уравнение состояния этой фазы. Последнее условие $g' = g''$ показывает, что две фазы могут сосуществовать только при определенных сопряженных значениях пары величин (T, p) . Из условия (4.2) можно определить уравнения

$$p = p(T)$$

для кривых равновесия, т. е. для кривых парообразования, плавления и сублимации. Однако на практике это осуществимо весьма редко, поскольку свободная энтальпия g как функция p и T пока может быть вычислена лишь в исключительных случаях. Поэтому кривые равновесия обычно определяются экспериментально — путем измерений давления в зависимости от температуры.

4.2. ОБЛАСТЬ НАСЫЩЕНИЯ

Среди двухфазных областей состояния наибольшее значение для техники имеет область насыщения, так как многочисленные технические процессы (например, конденсация водя-

ного пара в конденсаторе паросиловой установки) протекают именно в этой области. Однако последующие рассуждения по смыслу своему справедливы также для областей плавления и сублимации.

4.2.1. Влажный пар

Влажный пар представляет собой смесь кипящей жидкости и сухого насыщенного пара (газа), находящихся в термодинамическом равновесии друг с другом и, следовательно, имеющих одно и

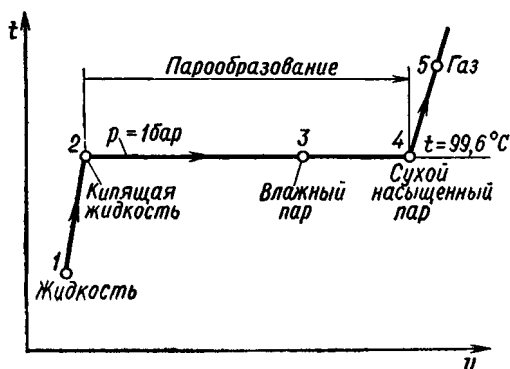


Рис. 4.6. Изменение состояния воды при подогреве и парообразовании при постоянном давлении $p = 1 \text{ бар}$.

Рисунок приведен не в масштабе; удельный объем сухого насыщенного пара при давлении 1 бар в 1625 раз больше удельного объема кипящей жидкости.

то же давление и одинаковую температуру. Кипящей жидкости соответствует состояние жидкости на линии кипения (рис. 4.1). Сухой насыщенный пар представляет собой газ в состоянии на линии конденсации.

Рассмотрим в качестве примера парообразование воды при постоянном давлении $p = 1 \text{ бар}$. При температуре окружающей среды вода находится в жидкой фазе и имеет определенный удельный объем v_1 (состояние 1 на рис. 4.6). Если воду нагревать, то ее температура повышается, а удельный объем увеличивается. В состоянии 2, соответствующем температуре $99,6^\circ\text{C}$, образуются первые паровые пузырьки; это означает, что вода достигла состояния кипения (рис. 4.7). Таким образом, температура $t_2 = 99,6^\circ\text{C}$ соответствует кипению воды при давлении 1 бар. При дальнейшем подводе тепла образуется все больше пара и удельный объем влажного пара увеличивается, но во время изобарного процесса парообразования температура остается постоянной. Наконец, испаряется последняя порция жидкости и достига-

ется состояние 4 сухого насыщенного пара. В состоянии 3 так же, как и в других промежуточных состояниях между 2 и 4, влажный пар состоит из кипящей жидкости (состояние 2) и сухого насыщенного пара (состояние 4), т. е. представляет собой смесь двух фаз. Вследствие действия сил тяжести в такой смеси образуется

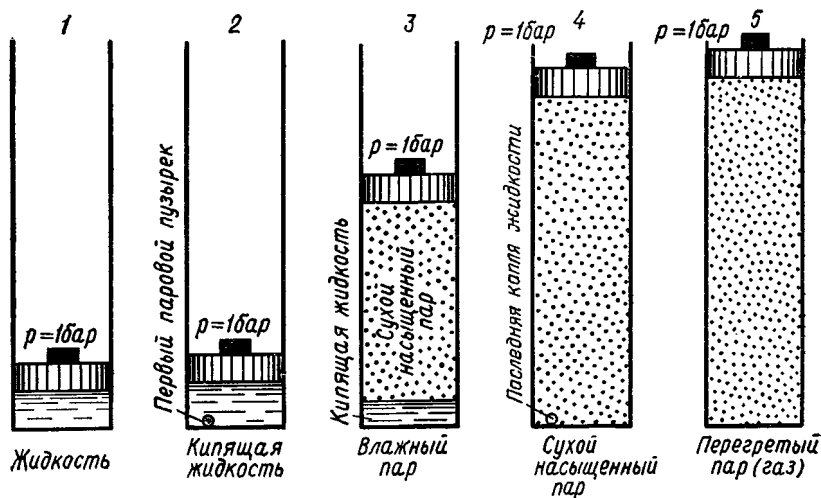


Рис. 4.7. Схематическое изображение процесса парообразования при постоянном давлении.

Показанные здесь состояния соответствуют состояниям 1—5 на рис. 4.6.

свободная поверхность, отделяющая кипящую жидкость от располагающегося над ней более легкого сухого насыщенного пара. Если сухой насыщенный пар, находящийся в состоянии 4, продолжать нагревать далее, то его температура и объем будут увеличиваться. Такой пар называют *перегретым*, хотя это лишь другое название газа.

Описанный здесь процесс парообразования можно провести при различных давлениях. Пока давление находится в диапазоне между тройной и критической точками, будут наблюдаться аналогичные явления. При давлениях выше критического парообразование с одновременным наличием двух фаз уже не наблюдается. Здесь области жидкого и газообразного состояний переходят одна в другую непрерывно. Выше критической точки какой-либо разницы между газом и жидкостью не существует.

В процессе парообразования при постоянном давлении температура остается постоянной. Каждому давлению соответствует определенная температура кипения и, наоборот, каждой температуре соответствует определенное давление парообразования. Это

давление называют *давлением насыщения*. Зависимость между давлением насыщения и соответствующей температурой кипения или насыщения представляет собой уравнение кривой парообразования

$$p = p(T).$$

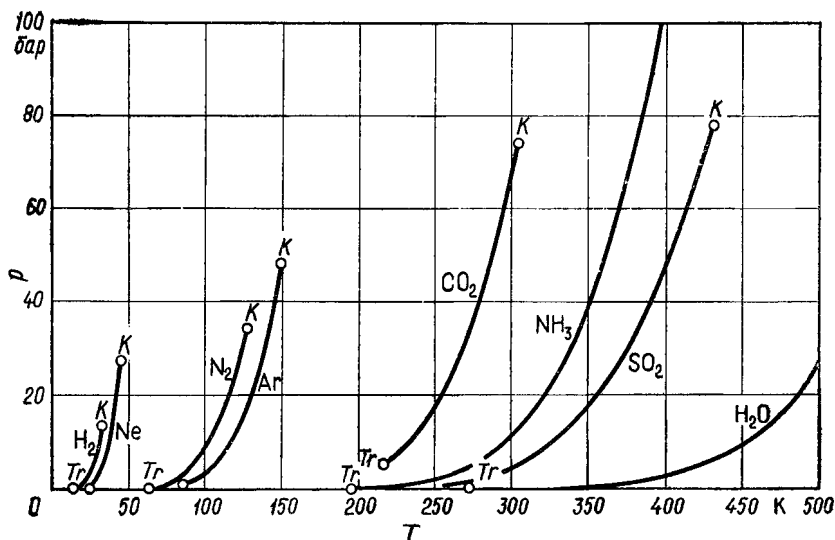


Рис. 4.8. Кривые парообразования различных веществ на p, T -диаграмме. К — критическая точка; T_r — тройная точка.

Как уже отмечалось, кривая парообразования на p, T -диаграмме представляется в виде проекции пространственных пограничных кривых области насыщения. Она начинается в тройной точке и заканчивается в критической точке. Каждому веществу соответствует своя кривая парообразования, которая определяется путем измерений. На рис. 4.8 приведены кривые парообразования различных веществ. Для всех веществ с повышением температуры давление парообразования возрастает весьма интенсивно.

4.2.2. Параметры состояния в области насыщения

В области насыщения удельный объем пара не может быть определен по его давлению p и температуре T , так как каждой температуре соответствует определенное давление пара, одинаковое на всем промежутке между линиями кипения и конденсации. Чтобы установить состояние влажного пара, необходим наряду с давлением или температурой еще один параметр состояния, харак-

терпизующий состав гетерогенной системы, в которую входят и кипящая жидкость, и сухой насыщенный пар. Таким параметром служит *паросодержание* или *степень сухости влажного пара* x ; этот параметр определяется как отношение массы сухого насыщенного пара (m'') к массе влажного пара ($m = m' + m''$)

$$x = \frac{m''}{m' + m''},$$

где m' — масса кипящей жидкости, а m'' — масса сухого насыщенного пара, находящегося в термодинамическом равновесии с кипящей жидкостью. В соответствии с этим для кипящей жидкости (на линии кипения) при $m'' = 0$ получается $x = 0$; для сухого насыщенного пара (на линии конденсации) при $m' = 0$ получается соответственно $x = 1$.

Экстенсивные параметры состояния влажного пара — его объем V , энтальпия H и энтропия S — определяются аддитивно из соответствующих величин для обеих фаз. Следовательно, объем влажного пара равен сумме объемов кипящей жидкости и сухого насыщенного пара

$$V = V' + V''.$$

Если обозначить через v' удельный объем кипящей жидкости и через v'' удельный объем сухого насыщенного пара, то получим

$$V = m'v' + m''v''.$$

Удельный объем влажного пара массой

$$m = m' + m''$$

при этом составит

$$v = \frac{V}{m} = \frac{m'}{m' + m''} v' + \frac{m''}{m' + m''} v''.$$

Используя определение паросодержания x , отсюда находим

$$v = (1 - x)v' + xv'' = v' + x(v'' - v'). \quad (4.3)$$

Граничные объемы v' и v'' представляют собой функции давления или температуры. При заданном давлении (или температуре) состояние влажного пара определяется, если известно паросодержание x , которое позволяет вычислить удельный объем по уравнению (4.3). Запишем уравнение (4.3) в виде

$$\frac{v - v'}{v'' - v} = \frac{x}{1 - x} = \frac{m''}{m'}$$

и поясним его геометрически на p, v -диаграмме (рис. 4.9). Точка состояния влажного пара делит отрезок изобары (или изотермы), расположенный между пограничными кривыми, в отношении масс сухого насыщенного пара и кипящей жидкости. Этот так называемый «закон рычага для количества фаз» можно использовать

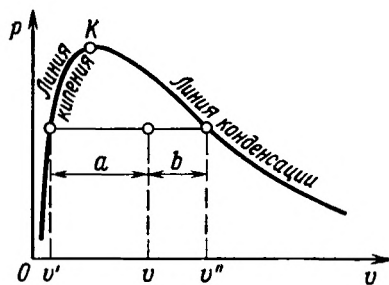


Рис. 4.9. Графическое пояснение закона рычага для количества фаз на p, v -диаграмме.

Соотношение отрезков a и b составляет

$$\frac{a}{b} = \frac{m''}{m'} = \frac{x}{1-x}$$

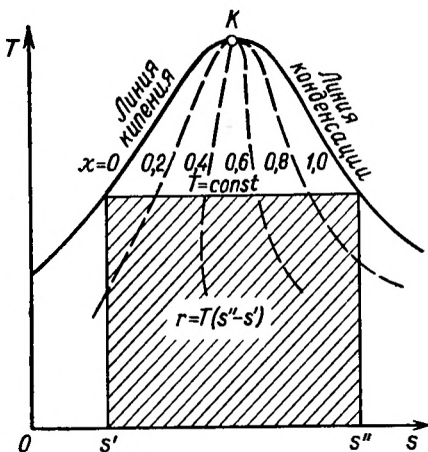


Рис. 4.10. T, s -диаграмма с линиями постоянного паросодержания x .

Площадь диаграммы представляет энтальпию парообразования $r = h'' - h' = T(s'' - s')$.

для построения на p, v -диаграмме по известным пограничным линиям кипения и конденсации линии постоянного паросодержания $x = \text{const}$. Для этого достаточно разделить соответствующим образом отрезки изобар или изотерм между пограничными линиями и соединить полученные точки. Все линии $x = \text{const}$ сходятся в критической точке.

Так же как и удельный объем, можно вычислить удельную энтропию и удельную энтальпию влажного пара. Для этого должны быть известны значения энтропии или энтальпии на пограничных кривых, которые по-прежнему будем обозначать с одним штрихом — для кипящей жидкости и с двумя штрихами — для сухого насыщенного пара той же температуры и давления. Тогда справедливы соотношения

$$s = (1 - x)s' + xs'' = s' + x(s'' - s')$$

и

$$h = (1 - x)h' + xh'' = h' + x(h'' - h')$$

На T, s -диаграмме (рис. 4.10) по аналогии с p, v -диаграммой можно также нанести линии постоянного паросодержания, поскольку и здесь справедлив закон рычага для количества фаз в форме

$$\frac{s - s'}{s'' - s} = \frac{x}{1 - x} = \frac{m''}{m'}.$$

Разность энтальпий сухого насыщенного пара и кипящей жидкости при одинаковых давлениях и температурах называют *энтальпией парообразования* или *теплом парообразования*

$$r = h'' - h'.$$

Эта величина связана простым соотношением с энтропией парообразования $s'' - s'$. Если по изобаре в области насыщения проинтегрировать выражение

$$dh = Tds - vdp,$$

то при $dp = 0$ и $T = \text{const}$ получим важное соотношение

$$\boxed{r = h'' - h' = T(s'' - s')},$$

которое следует также и из T, s -диаграммы (рис. 4.10), где энтальпия парообразования выражается площадью прямоугольника под изобарой, совпадающей в области насыщения с изотермой.

Для удельной энтальпии влажного пара при этом получаем также

$$h = h' + x(h'' - h') = h' + Tx(s'' - s').$$

Паросодержание x можно выразить теперь через удельную энтропию:

$$x = \frac{s - s'}{s'' - s'},$$

и тогда для удельной энтальпии в области насыщения получим

$$h(T, s) = h'(T) + T[s - s'(T)],$$

т. е. удельная энтальпия вдоль каждой изотермы или изобары здесь линейно зависит от удельной энтропии.

Применим теперь Первый закон термодинамики к изобарному парообразованию определенного количества кипящей жидкости, образующей закрытую систему, начальное состояние 1 которой соответствует линии кипения, а конечное состояние 2 — линии конденсации.

Для изменения внутренней энергии при парообразовании получаем

$$u'' - u' = u_2 - u_1 = q_{12} + w_{12}.$$

Если процесс парообразования протекает внутренне обратимо, то выражение

$$w_{12} = - \int_1^2 p dv = - p(v'' - v')$$

определяет работу изменения объема, совершаемую при изобарном парообразовании (рис. 4.11). Тепло, подводимое при парообразовании,

$$q_{12} = u_2 - u_1 - w_{12} = u'' - u' + p(v'' - v')$$

при $h = u + pv$ оказывается равным энтальпии парообразования

$$q_{12} = h'' - h' = u'' - u' + p(v'' - v').$$

Несмотря на то что удельный объем v'' сухого насыщенного пара намного больше удельного объема v' кипящей жидкости, работа изменения объема составляет лишь небольшую часть энтальпии парообразования. Большая часть подводимого при парообразовании тепла идет на увеличение внутренней энергии. Эта энергия необходима для разрушения относительно плотного сцепления молекул в жидкой фазе и установления значительно более разобщенных молекулярных связей сухого насыщенного пара.

Энтальпия парообразования $h'' - h'$, изменение внутренней энергии $u'' - u'$ (называемое также внутренним теплом парообразования) и работа изменения объема $p(v'' - v')$ (называемая также внешним теплом парообразования) являются температурными функциями. Все эти три величины при критической температуре $T_{кр}$ равны нулю, так как здесь $v'' = v'$, $u'' = u'$ и $h'' = h'$. На рис. 4.12 приведено внутреннее, внешнее и общее тепло парообразования воды.

Пример 4.2. Сосуд постоянного объема $V = 2,00 \text{ дм}^3$ содержит сухой насыщенный водяной пар при температуре $t_1 = 250^\circ\text{C}$, охлаждающийся до $t_2 = 130^\circ\text{C}$. Определить массу конденсирующегося водяного пара и объем, занимаемый конденсатом в конечном состоянии, а также отдаваемое при охлаждении тепло.

Конечное состояние после охлаждения находится в области влажного пара (рис. 4.13). Масса сконденсировавшегося при этом пара составляет

$$m' = (1 - x_2) m,$$

где m — общая масса влажного пара, а x_2 — паросодержание в состоянии 2. Масса m в начальном состоянии относилась к сухому насыщенному пару, и поэтому

$$m = \frac{V}{v_1} = \frac{V}{v''}.$$

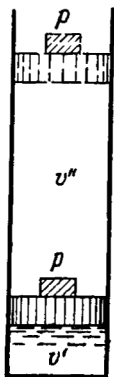


Рис. 4.11. К работе изменения объема при парообразовании.

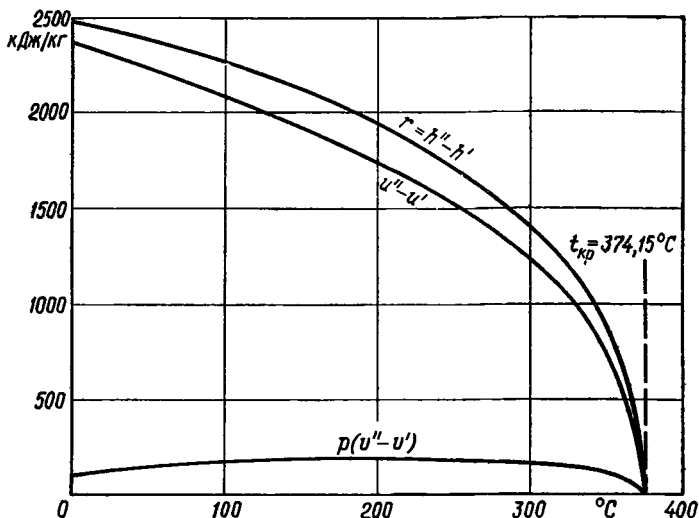


Рис. 4.12. Энтальпия парообразования $r = h'' - h'$, работа изменения объема $p(v'' - v')$ и изменение внутренней энергии ($u'' - u'$) при парообразовании воды в зависимости от температуры.

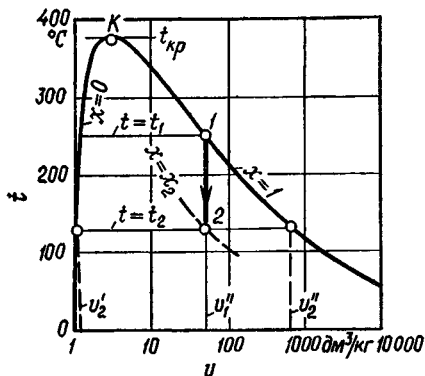


Рис. 4.13. t, v -диаграмма водяного пара с изображением изохорного охлаждения сухого насыщенного пара.

Для удельного объема v принята логарифмическая шкала.

Определяя удельный объем сухого насыщенного пара при $t_1 = 250^\circ\text{C}$ по табл. 10.10 (стр. 510), получим

$$m = \frac{2,0}{50,04} = 0,03997 \text{ кг.}$$

Так как пар охлаждается изохорно, т. е. при условии $v_2 = v_1'' = v_1$, то для

паросодержания в конце охлаждения имеем

$$x_2 = \frac{v_2 - v_2'}{v_2'' - v_2'} = \frac{v_1'' - v_2'}{v_2'' - v_2'}$$

Определяя по табл. 10.10 значения удельных объемов кипящей жидкости и сухого насыщенного пара при $t_2 = 130^\circ\text{C}$, найдем

$$x_2 = \frac{50,04 - 1,07}{668,1 - 1,07} = 0,07341.$$

Как видим, конечное паросодержание очень мало, поскольку большая часть пара конденсируется:

$$m' = (1 - x_2) m = (1 - 0,07341) \cdot 0,03997 = 0,03704 \text{ кг.}$$

Однако конденсат заполняет лишь незначительную часть объема сосуда

$$V' = m' v_2' = 0,03963 \text{ дм}^3 = 0,0198\text{F},$$

т. е. около 98% объема сосуда заполнено сухим насыщенным паром, масса которого составляет лишь 7,34% общей массы.

По Первому закону термодинамики для закрытой системы с учетом $H = U + pV$ получаем

$$Q_{12} + W_{12} = U_2 - U_1 = H_2 - H_1 - (p_2 V_2 - p_1 V_1).$$

Так как при охлаждении объем не изменяется, то $V_2 = V_1 = V$, а также $W_{12} = 0$, что дает

$$Q_{12} = m (h_2 - h_1) - (p_2 - p_1) V.$$

Здесь по данным табл. 10.10

$$h_1 = h_1'' = 2800,4 \text{ кДж/кг},$$

а для энтальпии влажного пара в конце охлаждения

$$h_2 = h_2' + x_2 (h_2'' - h_2') = 546,3 + 0,07341 (2719,9 - 546,3) = 705,9 \text{ кДж/кг.}$$

Давления пара p_1 и p_2 , соответствующие температурам 250 и 130°C , определим также по табл. 10.10; тогда $Q_{12} = 0,03997 (705,9 - 2800,4) - (2,701 - 39,776) \cdot 10^3 \cdot 2,00 \cdot 10^{-3} = -83,72 + 7,42 = -76,3 \text{ кДж.}$

4.2.3. Уравнение Клапейрона — Клаузиуса

Второй закон термодинамики связывает термические и калорические параметры состояния с помощью понятия энтропии, что позволяет выразить энтальпию парообразования, т. е. калорическую величину, и энтропию парообразования $s'' - s'$ через термические параметры состояния. Таким образом, энтальпию и энтропию парообразования нет необходимости измерять непо-

средственно. Эта зависимость устанавливается уравнением Клапейрона — Клаузиуса¹⁾.

При выводе уравнения будем исходить из термического уравнения состояния $p = p(v, T)$. Так как давление p является параметром состояния, то

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T dv.$$

В области насыщения давление не зависит от удельного объема, и поэтому $(\partial p / \partial v)_T = 0$, а для наклона кривой парообразования получается

$$\frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v.$$

Рассмотрим параметр состояния, называемый свободной энергией:

$$f = u - Ts.$$

Дифференциал этого параметра описывается выражением

$$df = du - Tds - sdT = -pdv - sdT = \left(\frac{\partial f}{\partial v} \right)_T dv + \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_v dT.$$

Отсюда следует соотношение

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

В области насыщения при постоянной температуре между s и v существует линейная зависимость; здесь при

$$s = s' + x(s'' - s'), \quad v = v' + x(v'' - v')$$

получается

$$s = s' + \frac{s'' - s'}{v'' - v'} (v - v').$$

Таким образом, имеем

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = \frac{s'' - s'}{v'' - v'},$$

¹⁾ Клапейрон Бенуа Поль Эмиль (1799—1864) — профессор механики Политехнической школы в Париже. Он опубликовал в 1834 г. аналитическое и графическое изложение исследований Карно, однако использовал при этом еще вещественную теорию тепла. (С 1820 по 1830 г. Клапейрон жил в Петербурге и руководил кафедрой прикладной механики в Институте путей сообщения. — Прим. ред.)

откуда следует искомое уравнение Клапейрона — Клаузиуса, описывающее наклон кривой парообразования (на p, T -диаграмме):

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s'' - s'}{v'' - v'} = \frac{h'' - h'}{T(v'' - v')}.$$

Теперь энтальпия парообразования может быть выражена через термические параметры состояния:

$$r = h'' - h' = T(v'' - v') \frac{dp}{dT}.$$

Из уравнения Клапейрона — Клаузиуса можно получить простое приближенное уравнение для определения давления насыщения, если принять некоторые упрощающие допущения, достоверные лишь при низких давлениях пара. Эти допущения следующие:

1. Объем жидкости v' пренебрежимо мал по сравнению с объемом пара v'' .
2. Сухой насыщенный пар рассматривается как идеальный газ при $v'' = RT/p$.

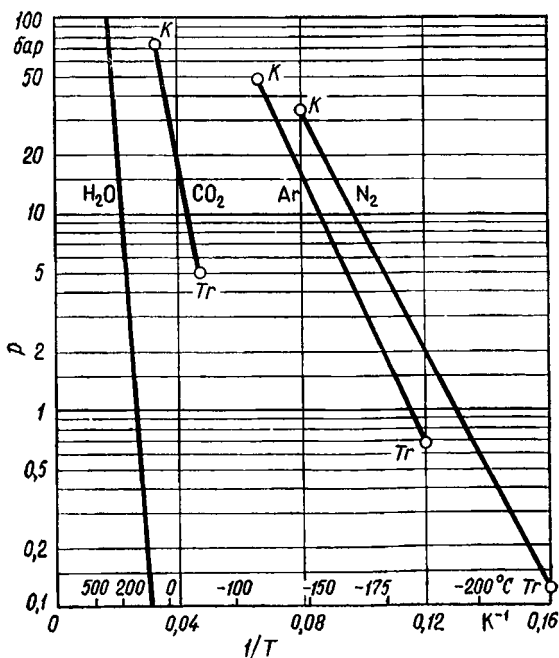


Рис. 4.14. Линии парообразования различных веществ на $\lg p, \frac{1}{T}$ -диаграмме.

К — критическая точка; Tr — тройная точка.

3. Зависимость энтальпии парообразования от температуры пренебрежимо мала, $r(T) = r_0 = \text{const}$.

Тогда из уравнения Клапейрона — Клаузюса получим

$$\frac{dp}{dT} = \frac{r_0 p}{RT^2},$$

или

$$\frac{dp}{p} = \frac{r_0}{R} \frac{dT}{T^2}.$$

После интегрирования в интервале между начальной базовой точкой (p_0 , T_0) и произвольной точкой на кривой парообразования найдем

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{r_0}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) = \frac{r_0}{RT_0} \left(1 - \frac{T_0}{T} \right). \quad (4.4)$$

Следовательно,ряду со значением r_0 тепла парообразования необходимо определить одну точку на кривой парообразования.

Для функции $\ln p = f(1/T)$ в соответствии с (4.4) получается линейное уравнение. Как видно из рис. 4.14, линейность наблюдается также при повышенных давлениях, хотя там и не выполняются допущения, принятые при выводе уравнения (4.4). Погрешности, связанные с указанными тремя допущениями в этой области, по-видимому, взаимно компенсируются.

4.3. УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ, ТАБЛИЦЫ И ДИАГРАММЫ ДЛЯ ГАЗОВ И ЖИДКОСТЕЙ

Необходимые для применения общих термодинамических соотношений параметры состояния v , h и \bar{s} как функции температуры T и давления p могут быть представлены с помощью трех распространенных на практике приемов: в виде уравнений состояния (аналитически), таблиц параметров состояния и диаграмм состояния. Диаграммы состояния (одна из которых — p, v -диаграмма реального газа — уже рассматривалась в разд. 4.1.1) принадлежат к старейшим графическим средствам инженерных расчетов, причем особенно широко распространены обсуждаемые в дальнейшем T, s - и h, s -диаграммы. Именно эти диаграммы дают возможность наглядно представить процессы и их энергетические особенности. Однако в настоящее время точность экспериментального определения параметров состояния значительно выше точности их графического изображения. Поэтому таблицы параметров состояния дают по сравнению с диаграммами гораздо более высокую точность. Таблицы используются уже давно и останутся необходимыми в будущем.

Диаграммы и таблицы состояний составляются по уравнениям состояния, к которым относятся:

термическое уравнение состояния

$$v = v(T, p),$$

калорическое уравнение состояния

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

уравнение для удельной энтропии

$$s = s(T, p).$$

Диаграммы состояния, например рассматриваемая в разд. 4.3.3 h,s -диаграмма с нанесенными на ней изобарами, изотермами и изохорами, объединяют все эти обычно весьма сложные уравнения. В последние годы в исследованиях и прикладных применениях все шире используются ЭВМ, для которых часто рациональнее программировать сложные уравнения и непосредственно вычислять параметры состояния, чем использовать таблицы или диаграммы состояний.

В следующем разделе рассматриваются общие термодинамические связи между термическими и калорическими уравнениями состояния, а в дальнейшем обсуждается построение и применение таблиц и диаграмм параметров состояния газов и жидкостей.

4.3.1. Определение энтальпии и энтропии по термическому уравнению состояния

Разности энтальпий определяются путем прямых измерений только в редких случаях, так как для этого требуются очень трудоемкие специальные измерения. Термические параметры состояния p , v и T , напротив, измеряются проще и с более высокой точностью. Между термическими и калорическими параметрами состояния в соответствии со Вторым законом термодинамики существуют взаимосвязи, позволяющие по термическим величинам, т. е. по термическому уравнению состояния $v = v(T, p)$, вычислять удельную энтальпию $h = h(T, p)$ и удельную энтропию $s = s(T, p)$. Рассмотрим относящиеся сюда общие соотношения, образующие основу для составления таблиц и диаграмм параметров состояния реальных газов и жидкостей.

Будем исходить из предположения, что термическое уравнение состояния вещества известно в форме

$$v = v(T, p).$$

В дифференциале удельной энтальпии $h = h(T, p)$

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

частная производная энтальпии по температуре представляет собой удельную теплоемкость при постоянном давлении (разд. 2.3.4)

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

Частная производная энтальпии по давлению, как показано с помощью Второго закона в примере 3.2 на стр. 133, может быть выражена через удельный объем и его производную по температуре

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

Таким образом, для дифференциала удельной энтальпии получаем выражение

$$dh = c_p(T, p) dT + \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \right] dp, \quad (4.5)$$

причем зависимость удельной энтальпии от давления определяется термическим уравнением состояния.

Чтобы вычислить разность энтальпий $h(T, p) - h(T_0, p_0)$ по отношению к произвольно выбранному исходному состоянию (T_0, p_0) , проинтегрируем уравнение (4.5). Для двух состояний при одинаковой температуре T из уравнения (4.5) при $dT = 0$ получаем

$$h(T, p) - h(T, p_0) = \int_{p_0}^p \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \right] dp.$$

Для состояния (T, p_0) по отношению к исходному состоянию при $dp = 0$ оказывается

$$h(T, p_0) - h(T_0, p_0) = \int_{T_0}^T c_p(T, p_0) dT.$$

После суммирования обоих уравнений находим

$$h(T, p) = h(T_0, p_0) + \int_{T_0}^T c_p(T, p_0) dT + \int_{p_0}^p \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \right] dp.$$

Следовательно, калорическое уравнение состояния $h = h(T, p)$ может быть найдено по термическому уравнению состояния $v = v(T, p)$, если дополнительно известна зависимость теплоемкости c_p от температуры вдоль единственной изобары $p = p_0$. Здесь целесообразно выбрать $p_0 = 0$, поскольку тогда $c_p(T, 0) = c_p^0(T)$ будет удельной теплоемкостью для идеальноегазового состояния, и эту величину можно определить с большой точностью (разд. 5.1.3). При $p_0 = 0$ теперь получим

$$h(T, p) = h_0 + \int_{T_0}^T c_p^0(T) dT + \int_0^p \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \right] dp.$$

Здесь постоянная h_0 обозначает энтальпию идеального газа при исходной температуре T_0 . Первый интеграл выражает энтальпию идеального газа, зависящую только от температуры, а второй интеграл учитывает зависимость энтальпии от давления и вместе с тем отклонения поведения реального газа от идеального.

Энтропия реального газа также вычисляется по термическому уравнению состояния $v = v(T, p)$ и удельной теплоемкости $c_p^0(T)$ для идеальноегазового состояния. Подставляя dh из уравнения (4.5) в дифференциал энтропии

$$ds = \frac{1}{T} dh - \frac{v}{T} dp,$$

получим

$$ds = c_p(T, p) \frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp. \quad (4.6)$$

Для идеального газа отсюда следует

$$ds^0 = c_p^0(T) \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p}.$$

Интегрируя это уравнение, находим

$$s^0(T, p) = s_0 + \int_{T_0}^T c_p^0(T) \frac{dT}{T} - R \ln \frac{p}{p_0}, \quad (4.7)$$

где s_0 — энтропия идеального газа в состоянии (T_0, p_0) .

Определим теперь разность энтропий реального и идеального газов при одинаковой температуре ($dT = 0$):

$$ds - ds^0 = - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp + R \frac{dp}{p} = \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - \frac{R}{p} \right] dp.$$

Проинтегрируем это уравнение в пределах от $p = 0$ до p , учитывая, что при $p \rightarrow 0$ между идеальным и реальным газами нет различия, т. е.

$$\lim_{p \rightarrow 0} [s(T, p) - s^0(T, p)] = 0.$$

При этом условии имеем

$$s(T, p) - s^0(T, p) = - \int_0^p \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - \frac{R}{p} \right] dp.$$

Если подставить сюда выражение для энтропии идеального газа $s^0(T, p)$ по уравнению (4.7), то для энтропии реального газа получим

$$s(T, p) = s_0 + \int_{T_0}^T c_p^0(T) \frac{dT}{T} - R \ln \frac{p}{p_0} - \int_0^p \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - \frac{R}{p} \right] dp. \quad (4.8)$$

Отклонения от энтропии для идеального газового состояния учитываются последним интегралом уравнения (4.8), который может быть вычислен по термическому уравнению состояния. Если это уравнение имеет вид (см. стр. 197)

$$v = \frac{RT}{p} + RTB'(T) + RTC'(T)p + \dots,$$

то

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} + R\left(T\frac{dB'}{dT} + B'\right) + \dots$$

Подынтегральное выражение, таким образом, при $p \rightarrow 0$ конечно, так что и интеграл определяется конечной величиной.

Выведенные здесь соотношения для вычислений h и s не могут быть использованы, если термическое уравнение состояния выражается не в принятой здесь форме $v = v(T, p)$, а в виде

$$p = p(T, v),$$

т. е. при независимых переменных T и v . В этом случае энтальпия вычисляется по исходному соотношению

$$h(T, v) = u(T, v) + p(T, v)v,$$

причем удельная внутренняя энергия оказывается равной (уравнение приводится без доказательства)

$$u(T, v) = u_0 + \int_{T_0}^T c_v^0(T) dT + \int_{\infty}^v \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dv. \quad (4.9)$$

Здесь u_0 — удельная внутренняя энергия идеального газа при $T = T_0$. Первый интеграл выражает температурную зависимость внутренней энергии идеального газа ($v \rightarrow \infty$), а второй интеграл учитывает зависимость внутренней энергии от объема и вместе с тем отклонения от предельного закона идеального газа; этот интеграл может быть вычислен по термическому уравнению состояния

$$p = p(T, v).$$

Аналогичным образом (вывод уравнения также не приводится) для удельной энтропии получаем

$$s(T, v) = s_0 + \int_{T_0}^T c_v^0(T) \frac{dT}{T} + R \ln \frac{v}{v_0} + \int_{\infty}^v \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - \frac{R}{v} \right] dv. \quad (4.10)$$

Здесь s_0 — удельная энтропия идеального газа в исходном состоянии (T_0, v_0). Последний интеграл учитывает отклонения от идеального газового состояния, причем, несмотря на интервал интегрирования, распространяющийся до $v \rightarrow \infty$, этот интеграл конечен.

Пример 4.3. Для энтальпии и энтропии холодильного агента CF_2Cl_2 в идеальном газе состоянии при исходных параметрах $t_0 = 40^\circ\text{C}$ и $p_0 = 1$ бар произвольно приняты значения $h_0 = 0$ и $s_0 = 0$. Термическое уравнение состояния¹⁾ CF_2Cl_2 имеет вид

$$p = \frac{RT}{v} + \frac{B_0 + B_1/T}{v^2},$$

где $R = 68,756$ Дж/(кг·К), $B_0 = 240$ бар·(дм³/кг)² и $B_1 = -298 \cdot 10^3$ К·бар·(дм³/кг)²; уравнение справедливо для давлений $p < 20$ бар.

Определить h'' и s'' для сухого насыщенного пара при $t = t_0 = 40^\circ\text{C}$ и соответствующем давлении насыщения $p_s = 9,654$ бар.

Так как термическое уравнение состояния задано в форме $p = p(T, v)$, используем соотношения при независимых переменных v и T . Для энтальпии имеем

$$h'' = h(T_0, v'') = u(T_0, v'') + p_s v'',$$

причем по (4.9) при $T = T_0$ получаем

$$u(T_0, v'') = u_0 + \int_{\infty}^{v''} \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dv =$$

$$u_0 - \left(B_0 + \frac{2B_1}{T_0} \right) \int_{\infty}^{v''} \frac{dv}{v^2} = u_0 + \frac{B_0 + 2B_1/T_0}{v''}.$$

Так как для идеального газового состояния $h_0 = u_0 + RT_0$, то окончательно находим

$$h'' = h_0 - RT_0 + \frac{B_0 + 2B_1/T_0}{v''} + p_s v''.$$

Не известный пока удельный объем сухого насыщенного пара определим из термического уравнения состояния, решенного относительно v :

$$v = \frac{RT}{2p} + \left[\left(\frac{RT}{2p} \right)^2 + \frac{B_0 + B_1/T}{p} \right]^{1/2}.$$

При $T = T_0$ и $p = p_s$ отсюда находим $v'' = 18,27$ дм³/кг.

Тогда для энтальпии получаем

$$h'' = -68,756 \cdot 313,15 \cdot 10^{-3} + \left[\frac{240 - 2 \cdot \frac{298}{313} \cdot 10^3}{18,27} + 9,654 \cdot 18,27 \right] \times$$

$$\times 10^{-1} = -21,531 - 9,409 + 17,638 = -13,00 \text{ кДж/кг},$$

¹⁾ Baehr H. D., Hicken E., Die thermodynamischen Eigenschaften von CF_2Cl_2 (R12) im kältetechnisch wichtigen Zustandsbereich, *Kältetechnik*, 17, 143—150 (1965).

т. е. энтальпия сухого насыщенного пара меньше энтальпии идеального газа при той же температуре.

Для удельной энтропии сухого насыщенного пара по уравнению (4.10)

$$s''(T_0, v'') = s_0 + R \ln \frac{v''}{v_0} + \int_{v_0}^{v''} \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - \frac{R}{v} \right] dv.$$

Здесь $v_0 = RT_0/p_0 = 215,13 \text{ дм}^3/\text{кг}$ — удельный объем идеального газа в исходном состоянии при $s_0 = 0$. Далее находим

$$\begin{aligned} s'' &= R \ln \frac{v''}{v_0} - \frac{B_1}{T_0^2} \int_{v_0}^{v''} \frac{dv}{v^2} = R \ln \frac{v''}{v_0} + \frac{B_1}{T_0^2 v''} = \\ &= 68,756 \cdot 10^{-3} \ln \frac{18,27}{215,31} - \frac{298 \cdot 10^3 \cdot 10^{-1}}{313,15^2 \cdot 18,27} = -0,1696 - 0,0166 = \\ &= -0,186 \text{ кДж/(кг} \cdot \text{К)}, \end{aligned}$$

т. е. энтропия сухого насыщенного пара также меньше энтропии идеального газа при той же температуре и исходном давлении $p_0 = 1 \text{ бар}$.

4.3.2. Таблицы параметров состояния

С помощью уравнений состояния можно рассчитать и составить таблицы параметров состояния v , h и s для данного вещества в зависимости от значений T и p . Для таких вычислений ввиду значительной сложности уравнений обычно используются электронные вычислительные машины. Таблицы параметров состояния, называемые иногда также таблицами пара, содержат, как правило, две группы данных: таблицы для гомогенных областей состояния (газа и жидкости) при температуре и давлении как двух независимых параметрах состояния и таблицы для области насыщения, где в качестве независимой переменной принимается температура или давление.

Таблицы для области насыщения содержат зависящие от температуры значения давления насыщения $p = p(T)$, а также значения удельных объемов, энтальпий и энтропий на линиях кипения и конденсации, т. е. значения функций $v'(T)$, $v''(T)$, $h'(T)$, $h''(T)$, $s'(T)$ и $s''(T)$. По этим величинам можно определить (см. разд. 4.2.2) все параметры состояния влажного пара. Для удобства использования в этих таблицах обычно приводятся также значения энтальпии (тепла) парообразования $r = h'' - h'$. Часто в качестве независимой переменной выбирается давление. Тогда в таблице указываются температура насыщения (кипения) $T = T(p)$ и величины $v'(p)$, $v''(p)$, $h'(p)$, $h''(p)$, $s'(p)$ и $s''(p)$. Оба вида таблиц содержат, конечно, одну и ту же информацию.

В таблицах для гомогенных областей состояния данные располагаются по изобарам $p = \text{const}$. Для каждой изобары приводятся значения v , h и s в зависимости от температуры. Так как здесь имеются две независимые переменные, то таблицы содержат

два «входа», и поэтому в отдельных случаях при получении значений v , h и s для определенного состояния (T , p) табличные данные приходится интерполировать дважды (как относительно температур, так и по давлению; см. пример 4.4).

Особое значение для техники имеют вода и водяной пар. Соответствующие таблицы составляются на основе Международной программы по экспериментальному и теоретическому исследованию термодинамических свойств воды и водяного пара, которая после нескольких десятилетий исследовательской работы позволила получить очень точные данные. Последние таблицы водяного пара изданы Шмидтом¹⁾ и Кинаном с сотрудниками²⁾. Приведенная в гл. 10 табл. 10.10 является выдержкой из таблиц Шмидта³⁾.

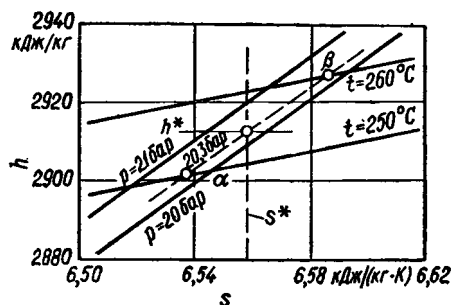


Рис. 4.15. Участок h , s -диаграммы водяного пара.

Пример 4.4. В расчетах часто приходится вычислять удельную энтальпию по заданным значениям давления и энтропии, например при определении энтальпии в конце изэнтропного расширения или сжатия.

Определить удельную энтальпию водяного пара при $p^* = 20,3$ бар и $s^* = 6,5580$ кДж/(кг·К), используя следующие данные из таблиц свойств водяного пара:

t , °C	$p = 20$ бар		$p = 21$ бар	
	h , кДж/кг	s , кДж/(кг·К)	h , кДж/кг	s , кДж/(кг·К)
250	2902,4	6,5454	2897,9	6,5162
260	2928,1	6,5941	2924,0	6,5656

Как правило, по таблицам можно выполнять линейную интерполяцию, что вообще допустимо, если $1/8$ второй табличной разности не влияет на результат вычисления⁴⁾.

¹⁾ См. примечание на стр. 198.

²⁾ Keenan J. H., Keyes F. G., Hill Ph. G., Moore J. G., Steam Tables, Thermodynamic Properties of Water Including Vapor, Liquid and Solid Phases, J. Wiley and Sons, Inc., New York—London—Sidney—Toronto, 1969.

³⁾ В качестве нормативных в СССР для различных теплотехнических расчетов таблицы изданы Советским координационным комитетом по свойствам водяного пара Академии наук СССР: Вукалович М. П., Ривкин С. Л., Александров А. А., Таблицы термодинамических свойств воды и водяного пара, изд-во «Стандарты», М., 1969. Это обстоятельное издание входит в серию «Государственная служба стандартных и справочных данных». — Прим. ред.

⁴⁾ См., например, Strubecker K., Einführung in die höhere Mathematik, Bd. 1, Oldenbourg, München, 1956, S. 314.

По параметрам состояния, приведенным в условии (см. также рис. 4.15), сначала интерполируем значения s и h по двум изотермам для давления $p = 20,3$ бар. Эти состояния обозначим соответственно индексами α и β . При $t = 250^\circ\text{C}$ получаем

$$h_\alpha = 2902,4 + \frac{2897,9 - 2902,4}{1,0} \cdot 0,3 = 2902,4 - 1,4 = 2901,0 \text{ кДж/кг,}$$

$$s_\alpha = 6,5454 + \frac{6,5162 - 6,5454}{1,0} \cdot 0,3 = 6,5454 - 0,0088 = 6,5366 \text{ кДж/(кг}\cdot\text{K).}$$

Аналогичным образом при $p = 20,3$ бар и $t = 260^\circ\text{C}$ находим

$$h_\beta = 2926,9 \text{ кДж/кг, } s_\beta = 6,5856 \text{ кДж/(кг}\cdot\text{K).}$$

Искомую энтальпию h^* при заданном значении энтропии $s^* = 6,5580$ кДж/(кг \cdot K) получаем путем линейной интерполяции между вычисленными выше величинами

$$h^* = h_\alpha + \frac{h_\beta - h_\alpha}{s_\beta - s_\alpha} (s^* - s_\alpha) = 2901,0 + \frac{2926,9 - 2901,0}{6,5856 - 6,5366} (6,5580 - 6,5366) = 2901,0 + 11,3 = 2912,3 \text{ кДж/кг.}$$

Энтальпия h^* вычисляется намного проще и быстрее, если исходить из общих термодинамических соотношений между h , s и p . Обозначим индексом 0 ближайшее к (h^*, s^*) исходное состояние, содержащееся в таблицах водяного пара. В рассматриваемом здесь случае это — состояние при $t_0 = 250^\circ\text{C}$ и $p_0 = 20$ бар. Воспользуемся теперь для энтальпии разложением Тейлора, ограничиваясь линейными членами:

$$h = h_0 + \left(\frac{\partial h}{\partial s} \right)_{p, 0} (s - s_0) + \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_{s, 0} (p - p_0) + \dots$$

Но из общего отношения

$$dh = Tds + vdp$$

следует

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

а поэтому получаем

$$h^* = h_0 + T_0 (s^* - s_0) + v_0 (p^* - p_0).$$

Определяя по таблицам водяного пара при $t_0 = 250^\circ\text{C}$ и $p_0 = 20$ бар удельный объем $v_0 = 0,1114$ м³/кг, находим

$$h^* = 2902,4 + 523,15 (6,5580 - 6,5454) + 0,1114 (20,3 - 20,0) \cdot 10^2 = 2902,4 + 6,6 + 3,3 = 2912,3 \text{ кДж/кг.}$$

Этот результат совпадает с приведенным выше.

4.3.3. Диаграммы состояний

В качестве проекций p, v, T -поверхности получаются p, v -, p, T - и v, T -диаграммы, выражающие термические свойства вещества в виде семейства кривых. Для практического применения, одна-

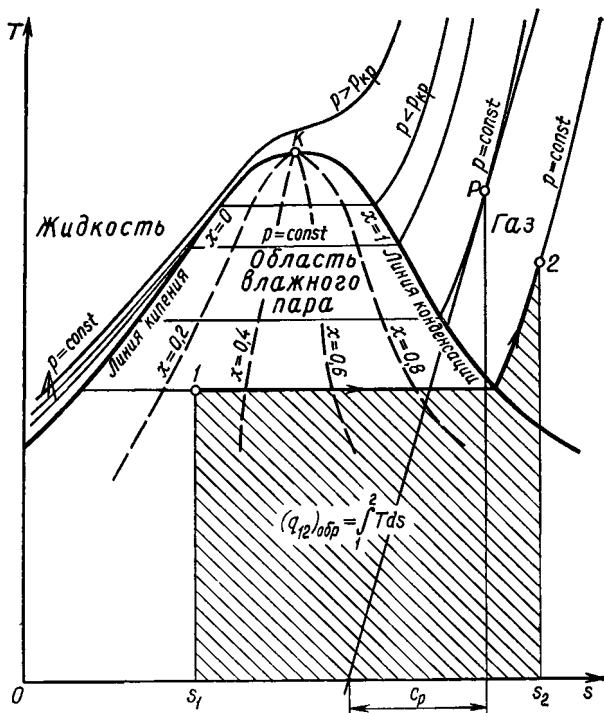


Рис. 4.16. T, s -диаграмма реального газа с изобарами и линиями постоянного паросодержания.

ко, более важны диаграммы, в которых для одной из координат используется удельная энтропия или удельная энтальпия, так как энтальпия h для стационарных поточных процессов оказывается характеристическим параметром Первого закона, а энтропия количественно выражает утверждения Второго закона.

T, s -диаграмма реального газа показана на рис. 4.16. Под линиями кипения и конденсации, сходящимися в критической точке K при критической температуре $T_{кр}$, находится область насыщения (влажного пара). Здесь изобары располагаются горизонтально, поскольку одновременно постоянны T и p . В области жидкости и для газовой фазы изобары представляют собой слегка изогнутые восходящие кривые. В области жидкости изобары рас-

полагаются очень близко друг к другу, и поэтому при изэнтропном сжатии жидкости температура ее повышается лишь незначительно.

Как было показано в разд. 3.1.5, тепло, подводимое или отводимое при обратимых процессах, изображается на T, s -диаграмме площадью, потому что

$$(q_{12})_{\text{обр}} = \int_1^2 T ds.$$

Наряду с этим на T, s -диаграмме в виде площади могут быть представлены изменения удельной внутренней энергии и удельной энтальпии. Подкасательная изобары характеризует удельную изобарную теплоемкость c_p (рис. 4.16).

На рис. 4.17 приведена масштабная T, s -диаграмма для воды и водяного пара. Здесь хорошо видно, как тесно размещаются изобары в области жидкости: в пределах точности изображения при невысоких давлениях их едва ли можно отличить от линии кипения. На рис. 4.17, кроме того, показаны изохоры $v = \text{const}$ и изоэнтальпы $h = \text{const}$.

В 1904 г. Молье¹⁾ предложил h, s -диаграмму²⁾, имеющую особые практические преимущества. Здесь все изменения энтальпии выражаются отрезками, так что эти величины, столь характерные для Первого закона термодинамики в условиях стационарных поточных процессов, берутся непосредственно с диаграммы. Поэтому h, s -диаграмма Молье получила широкое распространение. В ней наглядность сочетается с простотой выполнения расчетов.

На h, s -диаграмме прежде всего наносятся границы области насыщения по соответствующим табличным значениям h' и s' , а также h'' и s'' . Критическая точка на этой диаграмме находится на левой ветви пограничной кривой области насыщения и притом в наиболее крутой ее части, где сходящиеся линии кипения и конденсации имеют общую точку перехода (рис. 4.18). Изобары в гомогенной области состояний представляют собой слабо изогнутые кривые, наклон которых, как следует из уравнения

$$T ds = dh - v dp,$$

при $dp = 0$ определяется условием

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

¹⁾ Молье Рихард (1863—1935) был профессором Высшей технической школы в Дрездене. Получил известность в связи с разработанными им h, s -диаграммой и h, x -диаграммой для влажного воздуха (разд. 5.3.9).

²⁾ Mollier R., Neue Diagramme zur technischen Wärmelehre, Z. VDI, 48, 271 (1904).

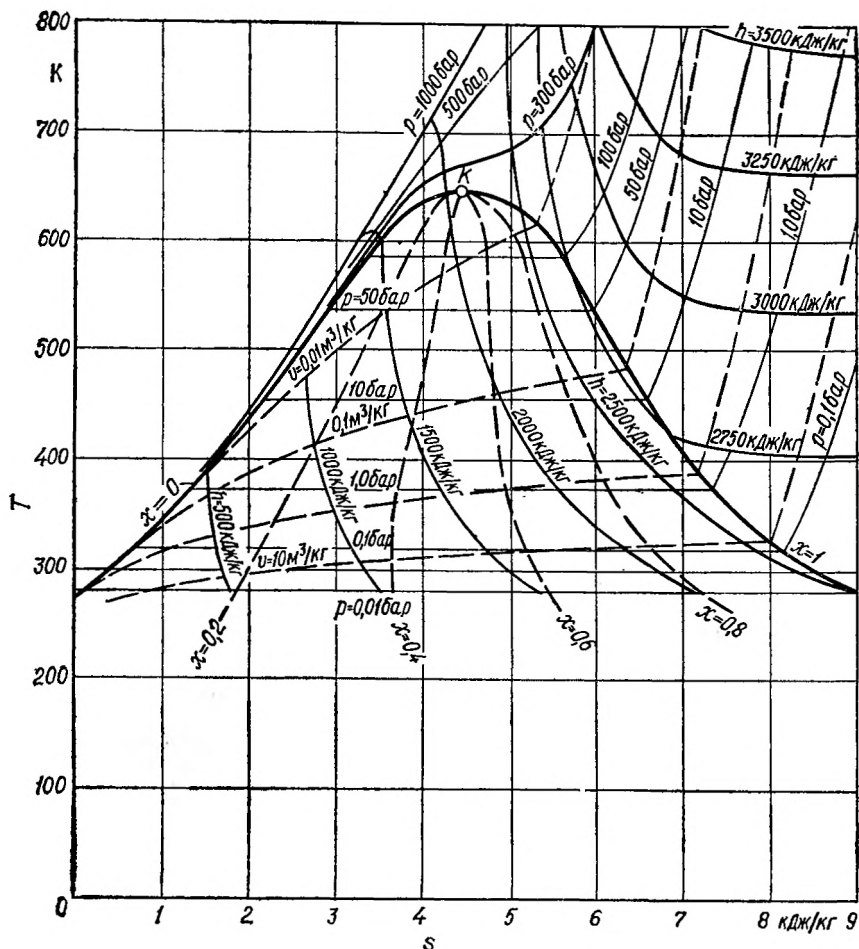


Рис. 4.17. T, s -диаграмма водяного пара с изобарами, изохорами и изэнтальпами.

Таким образом, чем выше температура, тем круче проходят изобары. В области влажного пара при $p = \text{const}$ также имеет место постоянство температуры, поэтому здесь изобары являются *прямыми линиями*, идущими тем круче, чем выше температура и соответствующее ей давление насыщения. Критическая изобара касается пограничной кривой в ее наиболее крутом пункте — критической точке. Линии постоянного паросодержания $x = \text{const}$ образуются путем деления изобар в области влажного пара на равные отрезки. Все линии $x = \text{const}$ сходятся в критической точке.

Изотермы в области влажного пара совпадают с изобарами. На пограничных кривых в противоположность изобарам они имеют излом, а в области газа оказываются гораздо более пологими, чем изобары. По мере удаления от области насыщения изо-

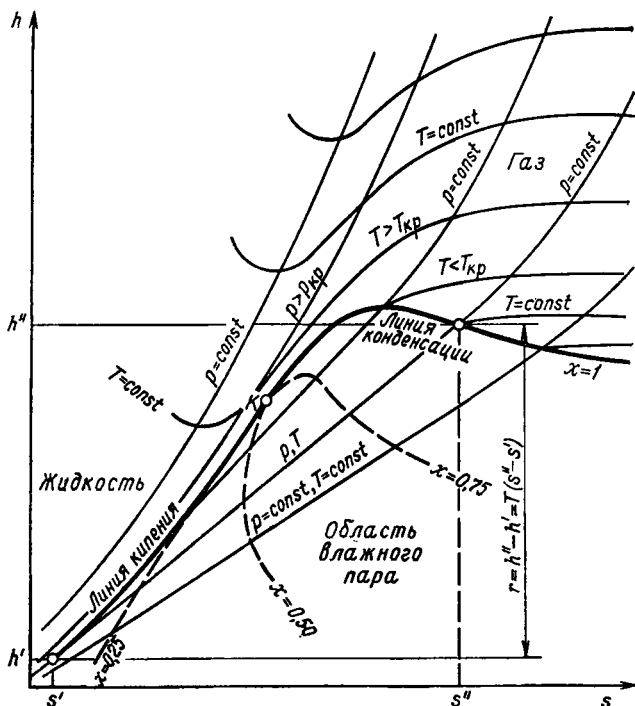


Рис. 4.18. h, s -диаграмма реального газа с изобарами и изотермами.

термы приближаются к горизонтальным линиям, так как реальный газ при уменьшении давления все более приближается к идеальному газу. Но энтальпия идеального газа зависит только от температуры, и поэтому здесь линии $T = \text{const}$ одновременно оказываются линиями $h = \text{const}$: изотермы совпадают с изэнтальпиями.

С помощью h, s -диаграммы можно выразить отрезком также рассмотренную в разд. 3.3.5 эксергию энтальпии¹⁾:

$$e = h - h_{0,c} - T_{0,c}(s - s_{0,c}) = h - T_{0,c}s - (h_{0,c} - T_{0,c}s_{0,c}). \quad (4.11)$$

Для этого на h, s -диаграмме сначала отмечают состояние окружающей среды ($p_{0,c}, T_{0,c}, h_{0,c}, s_{0,c}$), рис. 4.19. Если через точку окружающей среды U_c

¹⁾ См. примечание на стр. 164. — Прим. ред.

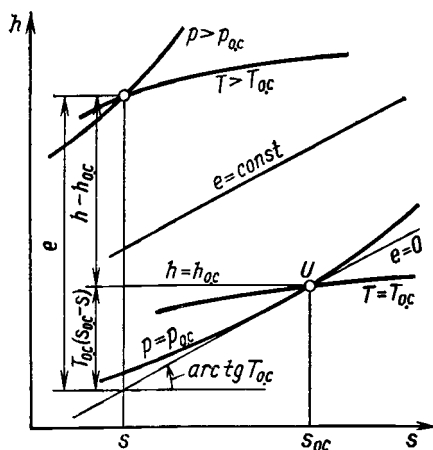


Рис. 4.19. Определение эксергии e по h, s -диаграмме.

координатами $h_{o.c}$ и $s_{o.c}$ провести касательную к изобаре окружающей среды, то наклон ее определяется выражением

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s} \right)_{p=p_{o.c}} = T_{o.c}.$$

Поэтому уравнение касательной имеет вид

$$h = h_{o.c} + T_{o.c} (s - s_{o.c}).$$

В соответствии с равенством (4.11) эта прямая соединяет все состояния с эксергией $e = 0$, и ее называют *прямой окружающей среды*. Все линии постоянной эксергии на h, s -диаграмме параллельны прямой окружающей среды. Поэтому h, s -диаграмму можно дополнить линиями постоянной эксергии, что позволяет просто определять эксергию каждого состояния (рис. 4.19).

Равноценной h, s -диаграмме, а в некоторых случаях и более предпочтительной является p, h -диаграмма. Здесь особенно прос-

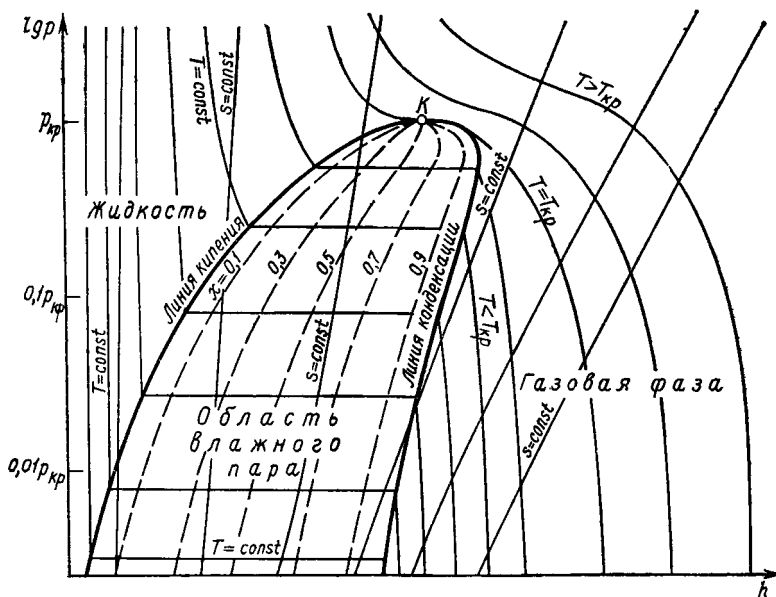


Рис. 4.20. $\lg p, h$ -диаграмма реального газа с изотермами и изэнтропами.

то изображаются изобарные изменения состояния, так как изобары представляют собой горизонтальные линии. По этой причине p, h -диаграмма получила распространение в холодильной технике. Чаще всего для лучшего представления области высоких давлений используется логарифмическая шкала давлений, и диаграмму тогда называют $\lg p, h$ -диаграммой.

На рис. 4.20 показана $\lg p, h$ -диаграмма с изотермами и изэнтропами. При малых давлениях изотермы располагаются практически вертикально; здесь реальный газ ведет себя как идеальный и поэтому изотермы совпадают с изэнтропами.

4.3.4. Определение изэнтропной разности энтальпий

В многочисленных приложениях термодинамики и прежде всего для стационарных поточных процессов в адиабатном контрольном пространстве приходится определять разность энтальпий для двух состояний при одинаковой энтропии ($s_1 = s_2$), но различных давлениях p_1 и p_2 . Эта величина

$$\Delta h_s \equiv h(p_2, s_1) - h(p_1, s_1)$$

представляет собой *изэнтропную разность энтальпий*. Ниже рассматриваются различные приемы ее вычисления.

Если имеется масштабная h, s - или h, p -диаграмма соответствующего вещества, то изменение энтальпии Δh_s определяется отрезком между точками состояний (p_1, s_1) и (p_2, s_1) . Если располагают таблицами параметров состояния h и s в зависимости от T и p , то h_1 и s_1 находят путем интерполяции для обычно задаваемых значений T_1 и p_1 . Для давления p_2 и энтропии $s_2 = s_1$ энтальпия h_2 определяется также путем интерполяции, как это подробно показано в примере 4.4.

Если известны калорическое уравнение состояния $h = h(T, p)$ и уравнение для энтропии $s = s(T, p)$, то сначала определяется конечная температура T_2 из условия

$$s(T_2, p_2) = s_1,$$

а затем найденная температура T_2 подставляется в калорическое уравнение состояния, откуда получается

$$h_2 = h(T_2, p_2).$$

Если состояние 1 задано величинами p_1 и s_1 (а не p_1 и T_1), то сначала следует определить T_1 , используя соотношение

$$s(T_1, p_1) = s_1,$$

а затем по этому значению температуры T_1 вычислить энтальпию $h_1 = h(T_1, p_1)$. Так как уравнения состояния, как правило, очень

сложны, то описанные выше вычислительные операции выполняют с помощью ЭВМ по соответствующим интерполяционным и итерационным программам.

При неизвестном калорическом уравнении состояния изэнтропную разность энтальпий можно определить интегрированием термодинамического соотношения

$$dh = Tds + vdp$$

при условии $ds = 0$:

$$\Delta h_s = \int_{p_1}^{p_2} v(p, s_1) dp.$$

При этом, разумеется, необходимо знать зависимость удельного объема от давления среды по изэнтропе $s = s_1$. Такое уравнение изэнтропы известно точно и в явной форме только для идеальных газов при постоянной удельной теплоемкости c_p^0 (разд. 5.1.4).

Достаточно точное приближенное уравнение для изэнтропы любых веществ, особенно при небольших изменениях давления $p_2 - p_1$, можно получить, если располагать значением *показателя изэнтропы*

$$k \equiv - \frac{v}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_s. \quad (4.12)$$

Этот параметр состояния, тесно связанный со скоростью звука a в данной среде (разд. 6.2.2), можно вычислить по термическому уравнению состояния и удельной теплоемкости $c_p^0(T)$ в идеально-газовом состоянии, что здесь не рассматривается¹⁾. Показатель изэнтропы не константа; он оказывается функцией состояния $k = k(T, p)$, которая изменяется вдоль данной изэнтропы и при переходе от одной изэнтропы к другой. Но, как видно из рис. 4.21 для водяного пара, при изменениях T и p (или другой пары независимых переменных) показатель изэнтропы изменяется лишь в малой степени.

Для изменения давления и объема вдоль изэнтропы из уравнения (4.12) следует

$$\frac{dp}{p} = -k \frac{dv}{v}.$$

Если для определенного изэнтропного изменения состояния принять $k = \text{const}$, то при этом допущении после интегрирования

¹⁾ См. Baehr H. D., Der Isentropenexponent der Gase H₂, N₂, O₂, CH₄, CO₂, NH₃ und Luft für Drücke bis 300 bar, BWK, 19, 65—68 (1967).

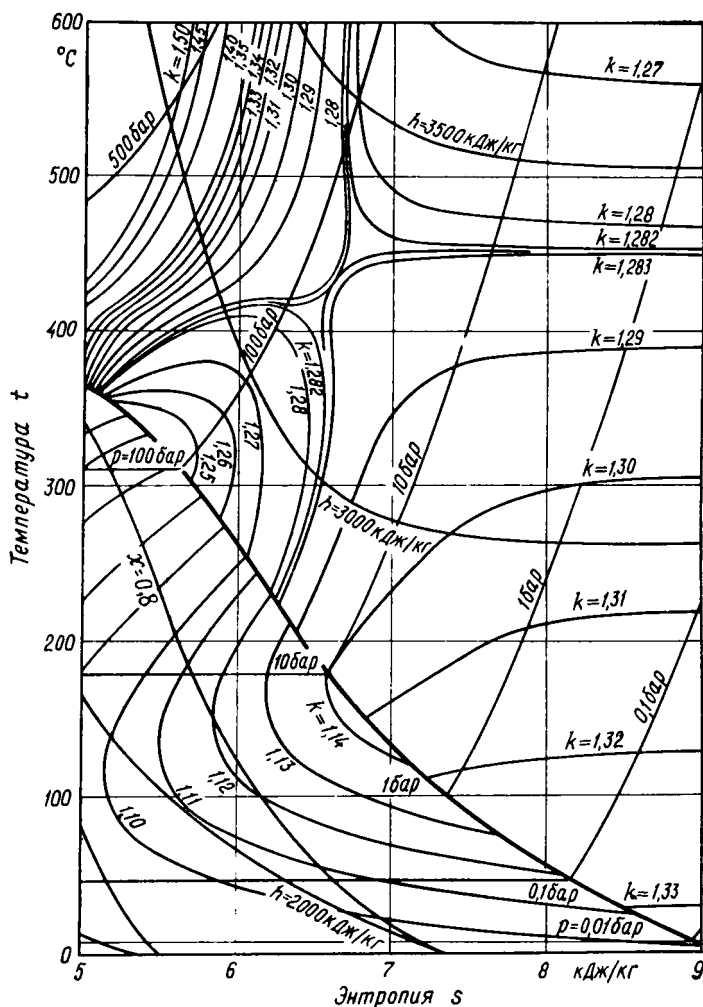


Рис. 4.21. Линии постоянных значений показателя изэнтропы k на t, s -диаграмме для водяного пара.

Слева внизу — часть области влажного пара; над ней — область газа (перегретого пара).

получим приближенное уравнение изэнтропы

$$\ln \frac{p}{p_1} = -k \ln \frac{v}{v_1},$$

или

$$pv^k = p_1 v_1^k.$$

Отсюда для изэнтропной разности энтальпий получается

$$\Delta h_s = \frac{k}{k-1} p_1 v_1 \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{(k-1)/k} - 1 \right]. \quad (4.13)$$

При этом действительная изэнтропа заменяется экспоненциальной функцией с соответствующим образом выбранным постоянным значением экспоненты k . Это приближение, очевидно, тем точнее, чем ближе отношение давлений p_2/p_1 к единице.

Показатель изэнтропы идеального газа зависит только от температуры, и, как будет показано в разд. 5.1.4, для него справедливо соотношение

$$k(T) = \kappa(T) = \frac{c_p^0(T)}{c_v^0(T)}.$$

Так как вдоль изэнтропы температура изменяется, то уравнение (4.13) при постоянном значении $k = \kappa$ и для идеальных газов дает лишь приближенную величину изэнтропной разности энтальпий. В разд. 5.1.4 будет рассмотрен точный способ вычисления Δh_s для идеальных газов.

Пример 4.5. Определить изэнтропную разность энтальпий для водяного пара при следующих данных: $p_1 = 25,0$ бар, $v_1 = 0,1200$ м³/кг ($t_1 = 400^\circ\text{C}$) и $p_2 = 10,0$ бар. Использовать уравнение (4.13) при $k = 1,290$ (рис. 4.21).

При изэнтропном расширении энтальпия уменьшается, и поэтому величина Δh_s будет отрицательной. Из уравнения (4.13) получаем

$$\begin{aligned} \Delta h_s &= \frac{1,290}{0,290} \cdot 25,0 \cdot 10^2 \cdot 0,1200 (0,400^{0,2248} - 1) = \\ &= 13,345 \cdot 10^2 (0,81384 - 1) = -248 \text{ кДж/кг.} \end{aligned}$$

Этот результат очень хорошо согласуется с найденным интерполяцией по таблицам Шмидта для водяного пара значением $\Delta h_s = -248,3$ кДж/кг.

4.4. ОБЛАСТЬ СОСТОЯНИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА

4.4.1. Коэффициенты расширения и сжатия

Твердое тело, находящееся под всесторонним равномерным давлением, термодинамически можно рассматривать как простую систему, интенсивное состояние которой определяется темпера-

турой и давлением. Даже при значительных изменениях этих переменных удельный объем твердого тела почти не изменяется, так что его в первом приближении можно считать несжимаемым ($v = v_0 = \text{const}$).

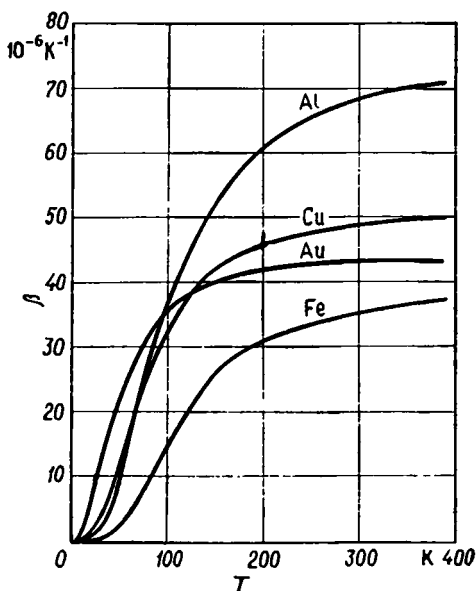


Рис. 4.22. Зависимость коэффициента объемного расширения β от температуры для некоторых твердых тел.

Малые изменения объема, связанные с изменениями температуры и давления, описываются уже приводившимся на стр. 198 коэффициентом объемного расширения

$$\beta(T, p) = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

и изотермическим коэффициентом сжимаемости

$$\kappa(T, p) = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T.$$

Оба эти коэффициента практически не зависят от давления. Коэффициент сжимаемости κ мало изменяется также и в зависимости от температуры. Но коэффициент β существенно зависит от температуры, что иллюстрируется данными, приведенными на рис. 4.22.

Коэффициент объемного расширения вычисляется обычно по легко определяемому опытным путем коэффициенту линейного расширения

$$\alpha = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_p,$$

где L — характерный линейный размер твердого тела.

Так как $V \sim L^3$, то для изотропного твердого тела

$$\beta = 3\alpha.$$

Значения α (или β) и κ содержатся в многочисленных справочных таблицах¹⁾.

Коэффициент объемного расширения и коэффициент сжимаемости определяют также термическое уравнение состояния твердого тела. Так как выражение

$$d \ln \frac{v(T, p)}{v_0} = \frac{dv}{v} = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dT + \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T dp = \\ = \beta(T, p) dT - \kappa(T, p) dp$$

представляет собой полный дифференциал, то после интегрирования при $T = \text{const}$ ($dT = 0$) получаем

$$\ln \frac{v(T, p)}{v(T, p_0)} = - \int_{p_0}^p \kappa(T, p) dp,$$

и аналогично при $p = p_0$ ($dp = 0$)

$$\ln \frac{v(T, p_0)}{v(T_0, p_0)} = \int_{T_0}^T \beta(T, p_0) dT.$$

При $v_0 = v(T_0, p_0)$ отсюда находим

$$\ln \frac{v(T, p)}{v_0} = \int_{T_0}^T \beta(T, p_0) dT - \int_{p_0}^p \kappa(T, p) dp.$$

Пренебрегая слабой зависимостью β и κ от давления, можно получить термическое уравнение состояния в виде

$$\ln \frac{v(T, p)}{v_0} = \int_{T_0}^T \beta(T) dT - \kappa(T) (p - p_0)$$

или

$$v(T, p) = v_0 \exp \left[\int_{T_0}^T \beta(T) dT - \kappa(T) (p - p_0) \right].$$

¹⁾ См., например, Landolt-Börnstein, Zahlenwerte u. Funktionen, 6. Aufl., Bd. 4a, Tab. 4815 (Werte von α), Springer, Berlin—Heidelberg—New York, 1967; Bd. 2, Teil 1, Tab. 2112 (Werte von α , β und κ), Springer, Berlin—Heidelberg—New York, 1971.

При небольшом интервале изменения температур ($T - T_0$) можно пренебречь также зависимостью коэффициентов β и α от температуры и при разложении экспоненциальной функции в ряд получить приближенное соотношение

$$v(T, p) = v_0 [1 + \beta_0 (T - T_0) - \alpha_0 (p - p_0) + \dots],$$

уже использовавшееся для жидкости на стр. 198.

4.4.2. Удельная теплоемкость

Для определения энтальпии и энтропии твердого тела в соответствии с уравнением, выведенным в разд. 4.3.1, наряду с термическим уравнением состояния необходима еще удельная теплоемкость $c_p(T, p_0)$ при исходном давлении p_0 , величина которого, впрочем, не имеет для твердого тела существенного значения, так как его термодинамические свойства очень мало зависят от давления. На основе приведенных ниже теоретических соображений можно достаточно точно вычислить удельную теплоемкость c_v . С целью использования этого результата при определении энтальпии и энтропии выведем общее термодинамическое соотношение для разности теплоемкостей $c_p - c_v$.

Для этого продифференцируем уравнение энтальпии $h = u + pv$ по T

$$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p.$$

Но с учетом равенства (4.9) на стр. 217 можно получить

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = c_v + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p,$$

откуда находим

$$c_p - c_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = -T \frac{(\partial v / \partial T)_p^2}{(\partial v / \partial p)_T},$$

или

$$c_p - c_v = \frac{Tv\beta^2}{\alpha}. \quad (4.14)$$

Коэффициент сжимаемости α всегда положителен, и поэтому $c_p \geq c_v$. Несмотря на то что коэффициент расширения β для твердых тел очень мал, c_p и c_v заметно различаются между собой, особенно при повышенных температурах.

Дебай¹⁾ предложил в 1912 г. упрощенную теорию, с помощью которой можно определять удельную теплоемкость c_v твердых тел. При этом предполагается, что молекулы расположены в упорядоченной кристаллической решетке, в пределах которой совершают ограниченные колебания в окрестности их равновесного положения. Теория Дебая позволяет выразить теплоемкость в виде температурной функции

$$c_v = 3RD \left(\frac{T}{\Theta} \right), \quad (4.15)$$

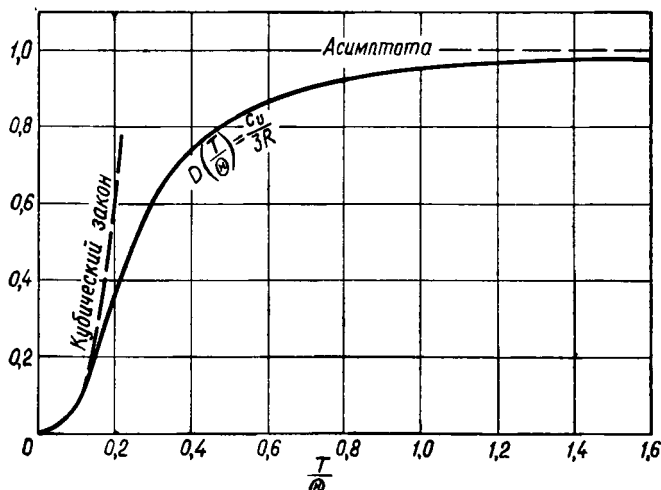


Рис. 4.23. Функция Дебая $D(T/\Theta)$.

где Θ — характеристическая для каждого вещества температура, называемая температурой Дебая.

Характер зависимости $D(T/\Theta)$, которая не может быть выражена элементарными функциями²⁾, показан на рис. 4.23. В табл. 4.1 приведены температуры Дебая Θ для некоторых веществ.

¹⁾ Дебай Петер (1884—1966) — голландский физик-теоретик, профессор в Цюрихе, Утрехте, Гёттингене, Берлине и Лейпциге. В 1940 г. эмигрировал из Германии, работал в Корнельском университете в Итаке (США). Его работы относятся преимущественно к изучению молекулярного строения вещества. В 1936 г. удостоен Нобелевской премии по химии.

²⁾ Таблица функции Дебая имеется, например, в справочнике Jahnke, Emde, Lösch, *Tafeln höherer Funktionen*, 6 Aufl., Teubner, Stuttgart, 1960, S. 293.

Таблица 4.1

Температура Дебая Θ для некоторых веществ

Вещество	Θ , К	Вещество	Θ , К
H ₂ O	315	Ag	229
KCl	218	Al	375
NaCl	300	Au	264
FeS ₂	645	Cu	343
Алмаз	1860—2400	Fe	355

При высоких температурах теплоемкость c_v достигает значения $c_v = 3R$, что установлено еще в 1819 г. Дюлонгом и Пти. При очень низких температурах уравнение (4.15) переходит в так называемый кубический закон Дебая

$$c_v = \frac{12}{5} \pi^4 R \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3. \quad (4.16)$$

Для металлов на теплоемкость c_v влияет также движение свободных электронов (теория Зоммерфельда и Ферми). Это влияние следует особенно учитывать при низких температурах; здесь уравнение (4.16) дополняется слагаемым, пропорциональным T .

Пример 4.6. Определить изменение температуры при изэнтропном сжатии меди, если вначале $T = 300$ К. Этой температуре соответствуют $\rho = 8,93$ кг/дм³, $\beta = 49,2 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹ и $\kappa = 0,776 \cdot 10^{-6}$ бар⁻¹.

Изменение температуры при изэнтропном изменении давления определяется производной $(\partial T / \partial p)_s$. Найдём ее, используя выражение дифференциала энтропии (см. стр. 216):

$$ds = c_p \frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp = c_p \frac{dT}{T} - v\beta dp.$$

Из условия $ds = 0$ следует

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s = \frac{Tv\beta}{c_p}.$$

Удельную теплоемкость c_p вычислим по c_v , используя уравнение (4.14), а c_v определим по уравнению Дебая

$$c_v = 3RD \left(\frac{T}{\Theta} \right) = 3 \frac{R_M}{M} D \left(\frac{T}{\Theta} \right).$$

При $T/\Theta = 300/343 = 0,875$ функция Дебая имеет значение $D = 0,9376$. С учетом молярной массы меди $M = 63,54$ кг/кмоль получим $c_p =$

$= 3 \cdot \frac{8,314}{63,54} \cdot 0,9376 = 0,368$ кДж/(кг·К). По уравнению (4.14) находим

$$c_p - c_v = \frac{Tv^2}{\alpha} = \frac{300 \cdot 49,2^2 \cdot 10^{-12} \cdot 10^{-1}}{8,93 \cdot 0,776 \cdot 10^{-6}} = 0,0105 \text{ кДж/(кг·К)},$$

и, следовательно, $c_p = 0,379$ кДж/(кг·К). Таким образом, окончательно получаем

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s = \frac{300 \cdot 49,2 \cdot 10^{-6}}{8,93 \cdot 0,379} \cdot 10^{-1} = 0,44 \cdot 10^{-3} \text{ К/бар}.$$

Как и ожидалось, эта величина очень мала. При изэнтропном повышении давления до 1000 бар медь нагревается всего лишь на 0,44 К.

4.4.3. Плавление и сублимация

Область состояний твердого тела на p, T -диаграмме разграничивается с газовой фазой кривой сублимации, а с жидкой фазой — кривой плавления. Переход из твердой фазы в жидкую называют *плавлением*. Здесь возникает двухфазная область, в которой во время плавления при постоянном давлении остается неизменной также и температура. Зависимость между давлением p и температурой плавления T графически представляет собой кривую плавления $p = p(T)$. Энтальпию плавления $r_{\text{пл}}$ можно определить, как и энтальпию парообразования, по уравнению Клапейрона — Клаузуса, имеющему здесь вид

$$r_{\text{пл}} = h_{\text{ж}} - h_{\text{тв}} = T(v_{\text{ж}} - v_{\text{тв}}) \frac{dp}{dT}. \quad (4.17)$$

Энтальпия плавления $r_{\text{пл}}$ всегда положительна, т. е. при плавлении твердого тела тепло необходимо подводить. Удельный объем $v_{\text{ж}}$, образующийся при плавлении жидкости, не для всех веществ превышает удельный объем плавящейся твердой фазы $v_{\text{тв}}$. Известное исключение представляет здесь вода при $v_{\text{тв}} > v_{\text{ж}}$. У большинства веществ, однако, $v_{\text{ж}} > v_{\text{тв}}$ и в соответствии с уравнением (4.17) давление плавления с ростом температуры повышается. Но для воды вследствие $v_{\text{тв}} > v_{\text{ж}}$ производная dp/dT отрицательна. Поэтому при повышенном давлении лед плавится при более низкой температуре. Табл. 4.2 содержит значения темпе-

Таблица 4.2

Зависимость температуры плавления от давления для H_2O и CO_2

H_2O						
$t, ^\circ\text{C}$	0	-5,0	-10,0	-15,0	-20,0	
$p, \text{бар}$	1	580	1070	1510	1870	
CO_2						
$t, ^\circ\text{C}$	-56,6	-37,3	-20,5	+8,5	+33,1	+55,2
$p, \text{ат}$	5,28	1000	2000	4000	6000	8000

ратур плавления для H_2O и CO_2 при различных давлениях. В соответствии с этими данными для существенного снижения температуры плавления H_2O необходимо применять очень высокие давления.

Кривые плавления многочисленных веществ определялись и для очень высоких значений давления. При этом критических точек (как при парообразовании), где бы выполнялись условия $v_{\text{ж}} = v_{\text{тв}}$ и $r_{\text{пл}} = 0$, до сих пор не обнаружено. Существует ли вообще при плавлении критическая точка такого рода, пока еще не известно.

Ниже тройной точки возможен фазовый переход непосредственно из твердого состояния в газообразное, называемый *сублимацией*. Для сублимации также справедливо уравнение Клапейрона—Клаузиуса в форме

$$r_{\text{субл}} = h_{\text{газ}} - h_{\text{тв}} = T(v_{\text{газ}} - v_{\text{тв}}) \frac{dp}{dT}.$$

По этому уравнению можно вычислить энтальпию сублимации $r_{\text{субл}}$ по известным удельным объемам $v_{\text{газ}}$ и $v_{\text{тв}}$ находящихся в равновесии газообразной и твердой фаз; производная dp/dT характеризует здесь наклон кривой сублимации в координатах p, T . Обычно величиной $v_{\text{тв}}$ по сравнению с $v_{\text{газ}}$ можно пренебречь, а для $v_{\text{газ}}$ использовать уравнение состояния идеальных газов, так как давление сублимации очень мало. Тогда получим

$$r_{\text{субл}} = \frac{RT^2}{p} \frac{dp}{dT} = -R \frac{d \ln p}{d(1/T)}.$$

Если нанести давление сублимации на $\ln p$, $(1/T)$ -диаграмму, то результаты измерений очень точно располагаются на прямой линии (рис. 4.24). Это означает, что производная $d \ln p/d(1/T)$ —

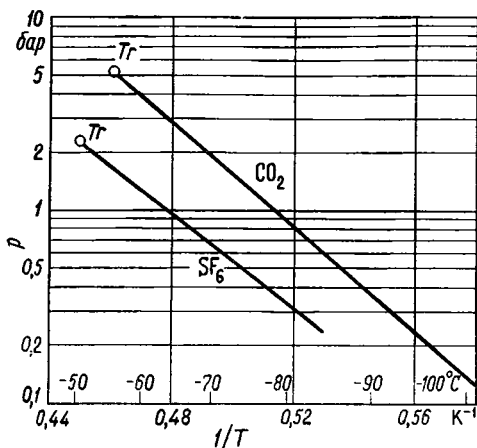


Рис. 4.24. Линии сублимации для CO_2 и SF_6 .
 T_g — тройная точка.

практически постоянная величина, и поэтому энтальпия сублимации $r_{\text{субл}}$ почти не зависит от температуры.

5. ИДЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ, ГАЗОВЫЕ И ПАРОВАЗОВЫЕ СМЕСИ

5.1. ИДЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

Свойства всех реальных газов при низких давлениях особенно просты, а их термическое и калорическое уравнения состояния переходят в простые предельные соотношения. Газ в этой области состояний называют *идеальным* или *совершенным газом*. Термодинамическое состояние идеального газа определяется следующими двумя¹⁾ уравнениями:

$$pv = RT \quad (5.1)$$

и

$$u = u(T). \quad (5.2)$$

Каждое вещество, удовлетворяющее уравнениям (5.1) и (5.2), можно назвать идеальным газом. Идеальный газ, однако, является гипотетическим веществом; реальные газы удовлетворяют уравнениям (5.1) и (5.2) лишь при $p \rightarrow 0$. Вместе с тем при небольших давлениях отклонения от уравнения состояния идеального газа остаются малыми, что позволяет использовать эти простые соотношения и в практических расчетах реальных газов. Важно, однако, иметь в виду, что эти уравнения и вытекающие из них следствия справедливы лишь приближенно и их распространение определяется условиями требуемой в технических расчетах точности.

5.1.1. Термическое и калорическое уравнения состояния

Термическое и калорическое уравнения состояния идеальных газов уже рассматривались ранее. Эти соотношения сведены в табл. 5.1.

Каждый идеальный газ характеризуется своей газовой постоянной R и удельными теплоемкостями $c_p^0(T)$ и $c_v^0(T)$. Между этими тремя величинами существует взаимосвязь (разд. 2.3.4)

$$c_p^0(T) - c_v^0(T) = R.$$

¹⁾ Если в (5.1) T — термодинамическая температура, то уравнение (5.2) можно вывести, используя (5.1) и Второй закон термодинамики. Следовательно, для описания идеального газа достаточно термического уравнения состояния (5.1) при условии, что T — термодинамическая температура.

Поэтому для определения состояния газа достаточно наряду с R знать c_p^0 либо c_v^0 . В табл. 10.6 (стр. 505) приведены значения газовых постоянных различных газов. Чтобы показать ограниченность применения термического уравнения состояния идеальных

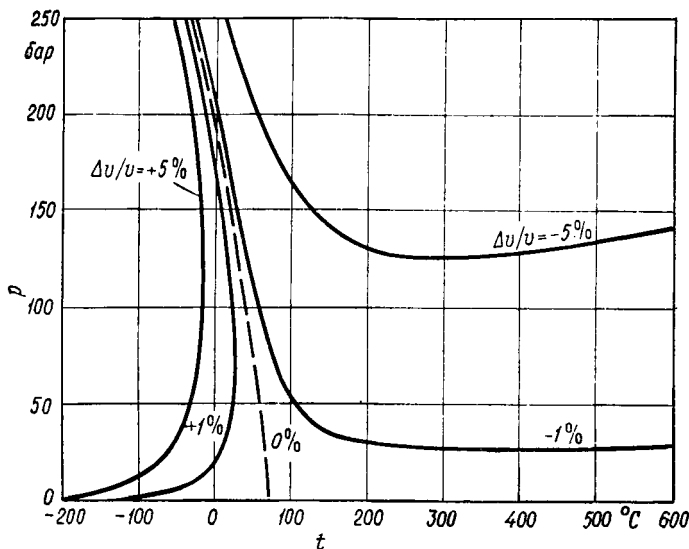


Рис. 5.1. Относительные погрешности определения удельного объема воздуха по уравнению состояния идеального газа $\Delta v/v = (1/v)(v - RT/p^0)$.

газов, на рис. 5.1 выделены области состояний, соответствующие различным погрешностям определения удельных объемов воздуха по этому уравнению.

5.1.2. Универсальная газовая постоянная

Введем в термическое уравнение состояния

$$pV = mRT$$

вместо массы идеального газа m количество вещества n . При молярной массе M имеем

$$m = nM;$$

тогда

$$pV = nMRT.$$

Таблица 5.1

Термическое и калорическое уравнения состояния
и энтропия идеальных газов

Независимые параметры состояния	
p и T	v и T
$v = \frac{RT}{p}$ $h = \int_{T_0}^T c_p^0(T) dT + h_0$ $s = \int_{T_0}^T c_p^0(T) \frac{dT}{T} - R \ln \frac{p}{p_0} + s_0$	$p = \frac{RT}{v}$ $u = \int_{T_0}^T c_v^0(T) dT + u_0$ $s = \int_{T_0}^T c_v^0(T) \frac{dT}{T} + R \ln \frac{v}{v_0} + s_0$

По закону Авогадро (1811 г.) все идеальные газы при одинаковых давлениях и температурах содержат в равных объемах одно и то же число молекул. Количество вещества n пропорционально числу молекул, и, следовательно, по Авогадро отношение

$$\frac{pV}{nT} = MR = R_M$$

должно иметь для всех идеальных газов одно и то же значение. Поэтому R_M называется *универсальной газовой постоянной*, из которой путем деления на молярную массу M можно получить значение газовой постоянной отдельных газов

$$R = \frac{R_M}{M}.$$

Введем в уравнение состояния молярный объем

$$V_M = \frac{V}{n}$$

и тогда для любого идеального газа получим

$$pV_M = R_M T.$$

По этому соотношению все идеальные газы при одинаковых давлениях и температурах имеют один и тот же молярный объем. Величина молярного объема по современным измерениям при

нормальных условиях ($t_{\text{н}} = 0^{\circ}\text{C}$ и $p_{\text{н}} = 1,01325$ бар = 1 ат) составляет

$$V_{M_{\text{H}}} = (22,414 \pm 0,003) \text{ м}^3/\text{кмоль},$$

и, следовательно, универсальная газовая постоянная равна

$$R_M = p_{\text{H}} V_{M_{\text{H}}} / T_{\text{H}} = (8,3143 \pm 0,0011) \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Указанные величины относятся к фундаментальным константам физики и входят в многочисленные соотношения, справедливые не только для идеальных газов.

5.1.3. Удельная теплоемкость

Удельные теплоемкости идеальных газов c_p^0 и c_v^0 в общем случае представляют собой сложные функции температуры. Их можно точно рассчитать по спектроскопическим измерениям с помощью уравнений квантовой механики и статистической термодинамики. Результаты таких сложных и трудоемких расчетов

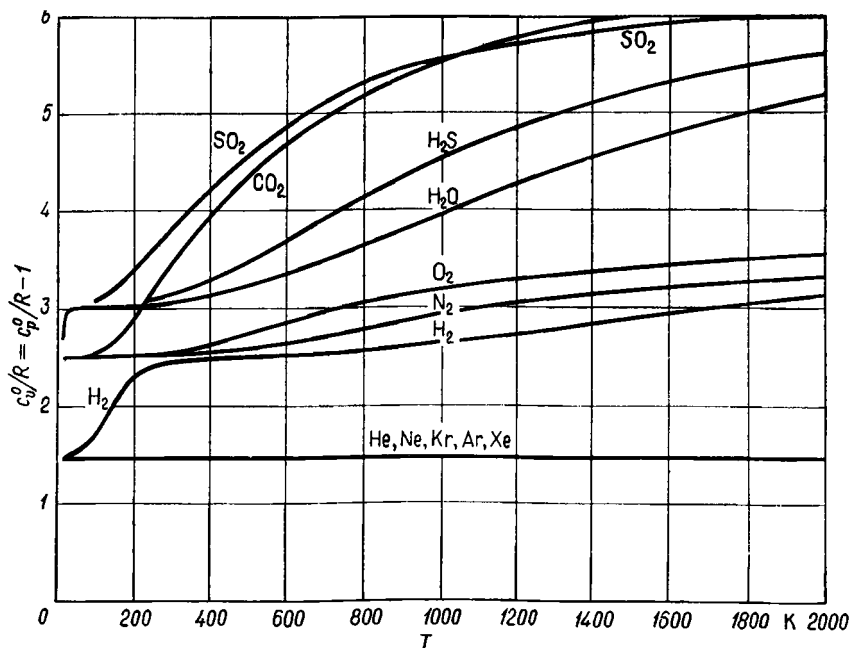


Рис 5.2 Зависимости $c_v^0/R = c_p^0/R - 1$ для различных идеальных газов от температуры T .

обычно сводятся в таблицы¹⁾. На рис. 5.2 представлено соотношение

$$c_v^0/R = c_p^0/R - 1$$

для некоторых газов.

Только для инертных (одноатомных) газов He, Ne, Ar, Kr, Xe теория дает простой результат. Для них c_p^0 и c_v^0 не зависят от температуры и имеют постоянные значения

$$c_p^0 = \frac{5}{2} R, \quad c_v^0 = \frac{3}{2} R.$$

Следовательно, удельная энтальпия инертных газов выражается линейной функцией температуры

$$h(T) = h_0 + c_p^0 (T - T_0) = h_0 + \frac{5}{2} R (T - T_0).$$

Как видно из рис. 5.2, при температурах окружающей среды ($T \approx 300$ К) остаются почти неизменными также удельные теплоемкости двухатомных газов H_2 , N_2 , O_2

$$c_p^0 \approx \frac{7}{2} R, \quad c_v^0 \approx \frac{5}{2} R,$$

так что для энтальпии этих веществ в указанной температурной области справедлива зависимость

$$h(T) \approx h_0 + c_p^0 (T - T_0) = h_0 + \frac{7}{2} R (T - T_0).$$

Если требуется учесть зависимость c_p^0 от температуры, то используют соотношение

$$h_2 - h_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_p^0(T) dT = [c_{pm}^0]_{T_1}^{T_2} (T_2 - T_1).$$

Таким образом, с помощью средней удельной теплоемкости

$$[c_{pm}^0]_{T_1}^{T_2} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} c_p^0(T) dT$$

можно вычислять разность энтальпий так же просто, как и при постоянной теплоемкости c_p^0 .

¹⁾ См., например, Baehr H. D., Hartmann H., Pohl H. Ch., Schomäcker H., *Thermodynamische Funktionen idealer Gase für Temperaturen bis 6000°K*, Springer, Berlin—Heidelberg—New York, 1968.

Обычно в таблицах, например в табл. 10.7 на стр. 506, приводится средняя удельная теплоемкость для положительных температур по шкале Цельсия при нижней границе интервала $t = 0^\circ\text{C}$

$$[c_{p_m}^0]_0^t = \frac{1}{t} \int_0^t c_p^0(t) dt.$$

Для разности энтальпий в интервале температур $t = 0^\circ\text{C}$ и t получаем

$$h(t) - h(0) = \int_0^t c_p^0(t) dt = [c_{p_m}^0]_0^t t.$$

При этом для любых граничных температур t_1 и t_2

$$h(t_2) - h(t_1) = [c_{p_m}^0]_0^{t_2} t_2 - [c_{p_m}^0]_0^{t_1} t_1.$$

Если энтальпия и теплоемкость относятся не к массе, а к количеству вещества, то для мольной энтальпии идеальных газов справедливо соотношение

$$H_M = \frac{H(T)}{n} = Mh(T),$$

а для мольной теплоемкости имеем

$$c_{M_p}^0(T) = \frac{dH_M}{dT} = M c_p^0(T).$$

Таким образом, мольные величины получаются из удельных путем умножения их на мольную массу M . Так как для всех идеальных газов справедливо выражение $R_M = MR$, то

$$c_{M_p}^0(T) - c_{M_v}^0(T) = R_M$$

независимо от рода газа. Для средней мольной теплоемкости

$$[c_{M_{p_m}}^0]_{T_1}^{T_2} = M [c_{p_m}^0]_{T_1}^{T_2}.$$

Пример 5.1. В воздухоподогревателе поток воздуха, расход которого при нормальных условиях составляет $\dot{V}_n = 1000 \text{ м}^3/\text{ч}$, нагревается от $t_1 = 25^\circ\text{C}$ до $t_2 = 950^\circ\text{C}$. Рассматривая воздух как идеальный газ и пренебрегая изменением его кинетической энергии, определить тепловой поток \dot{Q}_{12} , подводимый к потоку воздуха.

По Первому закону для стационарного поточного процесса при $P_{12} = 0$ имеем

$$\dot{Q}_{12} = \dot{m} (h_2 - h_1) = \dot{m} \left([c_{p_m}^0]_0^{t_2} t_2 - [c_{p_m}^0]_0^{t_1} t_1 \right).$$

Массовый расход \dot{m} составляет

$$\dot{m} = \frac{\dot{V}_H}{v_H} = \frac{p_H}{RT_H} \dot{V}_H = \frac{M}{V_{M_H}} \dot{V}_H.$$

Для воздуха при мольной массе $M = 28,96$ кг/моль получаем

$$\dot{m} = \frac{28,96}{22,414} \cdot 1000 \cdot \frac{1}{3600} = 0,3590 \text{ кг/с.}$$

Среднюю удельную теплоемкость принимаем по данным табл. 10.7; тогда

$$\dot{Q}_{12} = 0,3590 (1,085 \cdot 950 - 1,004 \cdot 25) = 361 \text{ кВт.}$$

5.1.4. Энтропия и изэнтропное изменение состояния идеального газа

Удельная энтропия идеального газа выражается следующим функциональным соотношением:

$$s(T, p) = s_0 + \int_{T_0}^T c_p^0(T) \frac{dT}{T} - R \ln \frac{p}{p_0}. \quad (5.3)$$

Здесь температурная функция

$$s(T, p_0) = s_0 + \int_{T_0}^T c_p^0(T) \frac{dT}{T} \quad (5.4)$$

отражает индивидуальные особенности газа, тогда как зависящий от давления член $R \ln(p/p_0)$ имеет для всех газов одинаковую форму. Табл. 10.8 (стр. 507) содержит значения температурной функции $s(T, p_0)$ для большинства технически важных газов при базовом давлении $p_0 = 1$ бар.

С помощью температурной функции $s(T, p_0)$ по уравнению (5.4) можно установить связь между T и p по изэнтропе. Для двух состояний 1 и 2 при $s_1 = s_2$ справедливо выражение

$$s(T_2, p_2) - s(T_1, p_1) = s(T_2, p_0) - s(T_1, p_0) - R \ln \frac{p_2}{p_1} = 0,$$

и, следовательно,

$$s(T_2, p_0) = s(T_1, p_0) + R \ln \frac{p_2}{p_1}. \quad (5.5)$$

Это соотношение можно использовать с помощью данных табл. 10.8, причем результаты здесь не зависят от величины базового давления p_0 . Если, например, заданы T_1 и p_1 и конечное давление p_2 , то энтропия $s(T_2, p_0)$ вычисляется по уравнению (5.5),

а затем по табл. 10.8 определяется температура T_2 , соответствующая этому значению энтропии.

Эти расчеты облегчаются, если рассчитать и табулировать *изэнтропную температурную функцию* для идеальных газов

$$\pi_s(T) \equiv \exp \left[\frac{s(T, p_0)}{R} \right] = \exp \left[\int_{T_0}^T \frac{c_p^0(T)}{R} \frac{dT}{T} + \frac{s_0}{R} \right].$$

Из уравнения (5.5) следует простое соотношение

$$\pi_s(T_2) = \frac{p_2}{p_1} \pi_s(T_1), \quad (5.6)$$

по которому для заданных значений p_1 , T_1 и p_2 можно определить $\pi_s(T_2)$, а затем путем интерполяции данных таблицы изэнтропной температурной функции $\pi_s(T)$ найти искомую температуру T_2 . Табл. 10.9 содержит значения $\pi_s(T)$ для воздуха.

С помощью табличных значений средней удельной теплоемкости $[c_{pm}^0]_0^t$ и энтропийной функции $s(T, p_0)$ или изэнтропной температурной функции $\pi_s(T)$ можно точно и просто решать часто встречающуюся на практике задачу — *вычисление изэнтропной разности энтальпий* идеальных газов (разд. 4.3.4)

$$\Delta h_s = h(p_2, s_1) - h(p_1, s_1).$$

Расчет здесь состоит из двух шагов. Сначала при заданных начальных параметрах и конечном давлении p_2 по выражению (5.5) или (5.6) определяют конечную температуру T_2 . Затем по значениям $[c_{pm}^0]_0^t$, приведенным в табл. 10.7, вычисляют изменение энтальпии

$$\Delta h_s = [c_{pm}^0]_0^{t_2} t_2 - [c_{pm}^0]_0^{t_1} t_1.$$

Для дифференциала энтропии идеального газа из выражения (5.3) с учетом термического уравнения состояния и соотношения $c_p^0 - c_v^0 = R$ получаем

$$ds = c_p^0(T) \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p} = c_v^0(T) \frac{dp}{p} + c_p^0(T) \frac{dv}{v}.$$

Отсюда для введенного в разд. 4.3.4 показателя изэнтропии k при $ds = 0$ следует

$$k = - \frac{v}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_s = \frac{c_p^0(T)}{c_v^0(T)} = \kappa(T).$$

Показатель изэнтропии идеального газа равен отношению его удельных теплоемкостей $c_p^0(T)$ и $c_v^0(T)$ и также является темпе-

ратурной функцией. Как уже отмечалось выше, при условии $k = \kappa = \text{const}$ уравнение изэнтропы

$$pv^\kappa = p_1 v_1^\kappa \quad (5.7)$$

будет приближенным. Оно точно справедливо только для инертных газов (разд. 5.1.3), имеющих постоянную удельную теплоем-

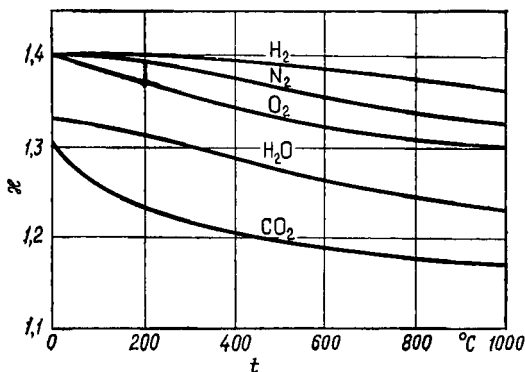


Рис. 5.3. Показатель изэнтропы $\kappa(T) = c_p^0(T)/c_v^0(T)$ некоторых идеальных газов.

кость $c_p^0 = (5/2)R$ и соответственно постоянное значение $k = \kappa = 5/3$. Слабой зависимостью κ от температуры (рис. 5.3) часто пренебрегают и для других идеальных газов, используя для расчета изэнтропных изменений состояний вместо точного уравнения (5.5) приближенное соотношение, вытекающее из выражения (5.7):

$$\frac{T}{T_1} = \left(\frac{p}{p_1}\right)^{R/c_p^0} = \left(\frac{p}{p_1}\right)^{(\kappa-1)/\kappa}. \quad (5.8)$$

При этом изэнтропную разность энтальпий вычисляют по уравнению (4.13), в которое так же, как и в уравнения (5.7) и (5.8), подставляют надлежащее среднее значение $\kappa = k$.

Пример 5.2. Газ CO_2 изэнтропно расширяется от $p_1 = 4,0$ бар при $t_1 = 750^\circ\text{C}$ до давления $p_2 = 1,0$ бар.

Определить соответствующее этим условиям изменение энтальпии газа.

Определим сначала из условия $s = \text{const}$ конечную температуру T_2 (и соответственно t_2) по уравнению (5.5)

$$s(t_2, p_2) = s(t_1, p_1) + R \ln \frac{p_2}{p_1}.$$

На основании данных табл. 10.8 $R = 0,18892$ кДж/(кг·К); тогда получаем

$$s(t_2, p_0) = 6,1458 + 0,18892 \ln \frac{1}{4} = 5,8839 \text{ кДж/(кг·К)}.$$

По табл. 10.8 интерполяцией определяем соответствующее этому значению температуры $t_2 = 550,8^\circ\text{C}$.

Используя затем табл. 10.7, находим

$$\begin{aligned} \Delta h_s &= \left[c_{pm}^0 \right]_{t_2}^{t_2} t_2 - \left[c_{pm}^0 \right]_{t_1}^{t_1} t_1 = 1,0154 \cdot 550,8 - 1,0775 \cdot 750 = \\ &= -248,8 \text{ кДж/кг}. \end{aligned}$$

Сопоставим эту точную величину, при расчете которой учтена зависимость теплоемкости газа от температуры, с результатом приближенных вычислений при $k = \kappa = \text{const}$. По рис. 5.3 определяем $\kappa(t_1) = \kappa(750^\circ\text{C}) = 1,18$. Тогда по (5.8) получим конечную температуру

$$T_2 = T_1 \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{(k-1)/k} = 1023 \cdot 0,25^{0,1525} = 828,1 \text{ К},$$

или $t_2 = 555,0^\circ\text{C}$ вместо точного значения $t_2 = 550,8^\circ\text{C}$.

Для изэнтропной разности энтальпий по (4.13) при $k = \kappa$ и $p_1 v_1 = RT_1$ находим

$$\Delta h_s = \frac{\kappa}{\kappa - 1} RT_1 \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{(k-1)/k} - 1 \right] = -241,5 \text{ кДж/кг}.$$

Эта величина отличается от точного результата на 3%.

5.2. ИДЕАЛЬНЫЕ ГАЗОВЫЕ СМЕСИ

В приложениях термодинамики приходится иметь дело не только с однородными веществами, но и со смесями различных чистых веществ. Ограничимся здесь смесями химически не реагирующих идеальных газов и не будем рассматривать жидких смесей и смесей реальных газов. Сначала, однако, составим соотношения, справедливые для всех смесей.

5.2.1. Массовые и молярные концентрации. Парциальные давления

Смесь состоит из нескольких составляющих (компонентов), и поэтому ее состояние не может быть определено лишь двумя параметрами, например давлением и температурой. Здесь дополнительно необходимы величины, характеризующие состав смеси, в частности можно использовать массовые или молярные доли отдельных компонентов, отнесенные соответственно к общей массе или общему количеству вещества смеси.

Если m_A, m_B, \dots — массы отдельных компонентов смеси, то общая масса смеси определяется выражением

$$m = m_A + m_B + \dots$$

Массовой концентрацией (долей) компонента N называют отношение

$$\xi_N = \frac{m_N}{m_A + m_B + \dots} = \frac{m_N}{m}.$$

Если характеризовать отдельные компоненты количеством вещества n_A, n_B, \dots , то для всей смеси получим

$$n = n_A + n_B + \dots.$$

Тогда молярная (молярная) концентрация компонента N составит

$$\psi_N = \frac{n_N}{n_A + n_B + \dots} = \frac{n_N}{n}.$$

Массовые концентрации ξ_N и молярные концентрации ψ_N представляют собой безразмерные величины. Для них справедливы выражения

$$\xi_A + \xi_B + \dots = 1$$

и

$$\psi_A + \psi_B + \dots = 1.$$

Для всех веществ (не только для газов) массовые и молярные концентрации взаимно пересчитываются, так как для каждого компонента с молярной массой M_N справедливо соотношение

$$m_N = M_N n_N. \quad (5.9)$$

Если определить молярную массу газовой смеси M_m соотношением

$$m = M_m n, \quad (5.10)$$

то при делении (5.9) на (5.10) получим

$$\xi_N = \frac{M_N}{M_m} \psi_N.$$

Таким образом, если известна молярная масса газовой смеси M_m , то можно легко пересчитать молярные концентрации в массовые.

Молярная масса смеси вычисляется по уравнению (5.10)

$$M_m = \frac{m}{n} = \frac{m_A + m_B + \dots}{n} = \frac{M_A n_A + M_B n_B + \dots}{n},$$

и, следовательно,

$$M_m = M_A \psi_A + M_B \psi_B + M_C \psi_C + \dots. \quad (5.11)$$

Этим уравнением определяется мольная масса смеси по заданным мольным концентрациям компонентов. Если же известен массовый состав смеси, то из уравнения (5.10) аналогично предыдущему получается

$$\frac{1}{M_m} = \frac{\xi_A}{M_A} + \frac{\xi_B}{M_B} + \frac{\xi_C}{M_C} + \dots$$

Парциальное давление p_N компонента N смеси вычисляется по уравнению

$$p_N = \psi_N p,$$

где ψ_N — мольная концентрация компонента N , а p — давление смеси, которое в отличие от p_N называют также *общим давлением*.

По этому определению сумма парциальных давлений компонентов смеси равна общему давлению

$$p_A + p_B + p_C + \dots = (\psi_A + \psi_B + \psi_C + \dots) p = p,$$

так как сумма мольных концентраций равна единице. Это справедливо для любых смесей независимо от того, являются ли их компоненты идеальными газами, реальными газами или жидкостями. Следовательно, состав смеси можно задать также через парциальные давления отдельных компонентов, что равноценно заданию мольных концентраций.

Пример 5.3. Газовая смесь состоит из 2,50 кг N_2 , 1,75 кг O_2 , 0,85 кг H_2 и 0,20 кг CO_2 . Определить ее состав в массовых и мольных концентрациях, а также парциальные давления отдельных газов, если общее давление p равно 7,55 бар.

Масса смеси равна

$$m = m_{N_2} + m_{O_2} + m_{H_2} + m_{CO_2} = 5,30 \text{ кг.}$$

Из равенства $\xi_N = m_N/m$ вычисляем массовые концентрации компонентов (табл. 5.2, третий столбец). Чтобы определить мольные концентрации по уравнению $\psi_N = (M_m/M_N)\xi_N$, вычислим мольную массу смеси M_m , используя приведенные во втором столбце табл. 5.2 мольные массы компонентов:

Таблица 5.2

Состав газовой смеси

Вещество	M_N , кг/кмоль	ξ_N	ψ_N	p_N , бар
N_2	28,01	0,472	0,156	1,48
O_2	32,00	0,330	0,096	0,72
H_2	2,016	0,160	0,740	5,59
CO_2	44,01	0,038	0,008	0,06

$$\frac{1}{M_m} = \frac{\xi_{N_2}}{M_{N_2}} + \frac{\xi_{O_2}}{M_{O_2}} + \frac{\xi_{H_2}}{M_{H_2}} + \frac{\xi_{CO_2}}{M_{CO_2}} = \frac{0,472}{28,01} + \frac{0,330}{32,00} + \frac{0,160}{2,016} + \frac{0,038}{44,01} = 0,1076 \text{ кмоль/кг.}$$

Следовательно, $M_m = 9,296$ кг/кмоль.

По этому значению M_m определяем молярные концентрации (табл. 5.2, четвертый столбец). Умножая эти величины на $p = 7,55$ бар, получаем парциальные давления компонентов (последний столбец табл. 5.2).

5.2.2. Свойства идеальных газовых смесей

Газовые смеси, так же как и чистые газы, при давлениях $p \rightarrow 0$ характеризуются простыми свойствами. Рассмотрим камеру, разделенную на секции (рис. 5.4), в которых находятся различные

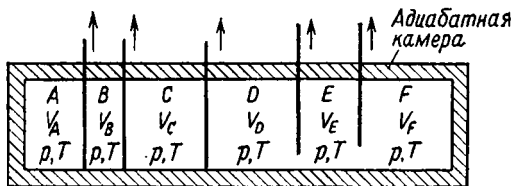


Рис. 5.4. Смешение идеальных газов A, B, C, \dots , имеющих одинаковые давления и температуры.

чистые газы A, B, C, \dots при настолько низких давлениях, что для них справедливо уравнение состояния идеальных газов. Примем, что температура и давление во всех секциях камеры одинаковы. Тогда для соответствующих объемов газов имеем

$$V_A = n_A \frac{R_M T}{p} = m_A R_A \frac{T}{p} = m_A v_A(T, p),$$

$$V_B = n_B \frac{R_M T}{p} = m_B R_B \frac{T}{p} = m_B v_B(T, p),$$

.....

При смешении этих газов путем удаления перегородок между секциями оказывается, что давление и температура не изменяются. Отсюда следует, что при изобарно-изотермическом смешении идеальных газов их объем и внутренняя энергия остаются неизменными. Следовательно, объем V_m и внутренняя энергия U_m газовой смеси равны соответственно суммам объемов и внутренних энергий отдельных компонентов до смешения при тех же температуре и давлении:

$$\begin{aligned}
 V_m(T, p) &= V_A(T, p) + V_B(T, p) + V_C(T, p) + \dots = \\
 &= m_A v_A(T, p) + m_B v_B(T, p) + \dots = \\
 &= (n_A + n_B + n_C + \dots) \frac{R_M T}{p} = \\
 &= (m_A R_A + m_B R_B + \dots) \frac{T}{p}
 \end{aligned}$$

и

$$U_m(T) = U_A(T) + U_B(T) + U_C(T) + \dots$$

Газовая смесь с такими свойствами называется *идеальной газовой смесью*; она ведет себя как идеальный газ в соответствии с уравнением состояния

$$V_m(T, p) = n \frac{R_M T}{p} = m R_m \frac{T}{p},$$

где n — количество вещества, m — масса смеси, R_m — газовая постоянная смеси.

Величина R_m может быть вычислена по газовым постоянным компонентам при заданных массовых концентрациях

$$R_m = \xi_A R_A + \xi_B R_B + \xi_C R_C + \dots$$

Если же состав газовой смеси задан мольными концентрациями ψ_A, ψ_B, \dots , то сначала определяется мольная масса газовой смеси M_m из уравнения (5.11) по мольным массам чистых компонентов, а затем газовая постоянная смеси

$$R_m = \frac{R_M}{M_m}$$

без пересчета состава на массовые концентрации.

Для парциального давления p_N любого компонента N идеальной газовой смеси получаем

$$p_N = \psi_N p = n_N \frac{p}{n} = n_N \frac{R_M T}{V_m}.$$

Следовательно, в идеальной газовой смеси парциальное давление каждого компонента равно давлению этого газа при температуре смеси при условии, что он один занимает весь объем смеси V_m . Это соотношение известно как *закон Дальтона*.

Состав идеальной газовой смеси часто задается в *объемных концентрациях*, определяемых для каждого компонента соотношением

$$r_N = \frac{V_N(T, p)}{V_m(T, p)}.$$

Так как V_N — объем чистого компонента N , то объемные и молярные концентрации идеальной газовой смеси тождественны:

$$r_N = \frac{V_N}{V_m} = n_N \frac{R_M T}{p V_m} = \frac{p_N}{p} = \phi_N.$$

Аддитивность объема и внутренней энергии идеальной газовой смеси предопределяет это свойство и для энтальпии смеси

$$\begin{aligned} H_m &= U_m + pV_m = U_A + U_B + \dots + p(V_A + V_B + \dots) = \\ &= (U_A + pV_A) + (U_B + pV_B) + \dots, \end{aligned}$$

или

$$H_m(T) = H_A(T) + H_B(T) + \dots$$

Для соответствующих удельных величин получаем

$$u_m(T) = \frac{U_m(T)}{m} = \xi_A u_A(T) + \xi_B u_B(T) + \dots$$

и

$$h_m(T) = \frac{H_m(T)}{m} = \xi_A h_A(T) + \xi_B h_B(T) + \dots$$

Молярная внутренняя энергия и энтальпия смеси определяются аналогично через молярные концентрации и соответствующие молярные величины отдельных компонентов. Для удельной теплоемкости идеальной газовой смеси имеем выражение

$$c_{p_m}^0 = \frac{dh_m}{dT},$$

откуда следует

$$c_{p_m}^0(T) = \xi_A c_{p_A}^0(T) + \xi_B c_{p_B}^0(T) + \dots$$

Аналогичные уравнения справедливы для $c_{v_m}^0$, а также (через молярные концентрации) для молярных теплоемкостей идеальной газовой смеси $c_{p_m}^0$ и $c_{v_m}^0$.

Пример 5.4. Сухой воздух представляет собой смесь, содержащую по объему 78,09% N_2 , 20,95% O_2 , 0,93% Ar , 0,03% CO_2 , а также в пренебрежимо малом количестве некоторые другие газы (Ne , He , Kr , H_2 , Xe , O_3). Определить молярную массу, газовую постоянную воздуха и массовые концентрации компонентов.

Молярную массу воздуха можно вычислить, зная молярную массу и объемные концентрации компонентов:

$$\begin{aligned} M_m &= r_{N_2} M_{N_2} + r_{O_2} M_{O_2} + r_{Ar} M_{Ar} + r_{CO_2} M_{CO_2} = \\ &= 0,7809 \cdot 28,013 + 0,2095 \cdot 31,999 + 0,0093 \cdot 39,948 + 0,0003 \cdot 44,010 = \\ &= 28,964 \text{ кг/кмоль}. \end{aligned}$$

Тогда для газовой постоянной получаем

$$R_m = \frac{R_M}{M_m} = \frac{8,3143}{28,964} = 0,2871 \text{ кДж/(кг·К)}.$$

Массовые концентрации отдельных компонентов ξ_N определяются из соотношения

$$\xi_N = \frac{M_N}{M_m} r_N,$$

что дает $\xi_{N_2} = 0,7553$, $\xi_{O_2} = 0,2314$, $\xi_{Ar} = 0,0128$, $\xi_{CO_2} = 0,0005$.

5.2.3. Энтропия идеальных газовых смесей

При вычислении энтропии идеальной газовой смеси исходят из следующих соображений. В соответствии со Вторым законом термодинамики при обратимом адиабатном смешении отдельных компонентов энтропия остается постоянной, причем энтропия газовой смеси равна сумме энтропий отдельных компонентов. При обратимом смешении и разделении используется понятие *полупроницаемой перегородки*, пропускающей только определенный компонент газовой смеси и задерживающей все остальные. Полупроницаемая перегородка, подобно диатермической и адиабатной оболочкам, является понятием абстрактным и идеализованным. До сих пор известно очень немногo материалов, пропускающих какой-либо один газ и задерживающих все остальные. Известным примером полупроницаемой перегородки является раскаленный палладий, пропускающий только H_2 .

Рассмотрим адиабатную систему (рис. 5.5), в которой W_A представляет собой закрепленную перегородку, пронизываемую только для газа A . Перегородка W_B , соединенная с подвижным

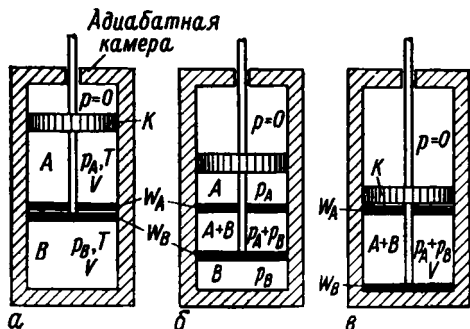


Рис. 5.5. Обратимое смешение двух идеальных газов A и B .

W_A и W_B — полупроницаемые перегородки, пропускающие соответственно только газ A и B .

поршнем K , пропускает только газ B . В начале обратимого процесса смешения (рис. 5.5, *a*) газ A находится между поршнем K и перегородкой W_A , занимая объем V при давлении p_A . Ниже перегородки W_B находится газ B , занимающий равновеликий объем V при давлении p_B . Если перемещать без трения поршень K с прочно соединенной с ним перегородкой W_B , то постоянно будет сохраняться механическое равновесие: вверх на поршень K действует газ A с давлением p_A , а на перегородку W_B — газ B с давлением p_B , тогда как вниз действует газовая смесь $A + B$, находящаяся между перегородками под давлением $p = p_A + p_B$ (рис. 5.5, *b*). Следовательно, совместное перемещение поршня K и перегородки W_B можно рассматривать как обратимый процесс. При движении поршня вниз оба газа обратимо смешиваются, а при движении в обратном направлении они разделяются.

В конце обратимого процесса смешения (рис. 5.5, *в*) оба газа смешаны; смесь занимает объем V и имеет давление $p = p_A + p_B$. Поскольку система адиабатна, а вследствие сохраняющегося механического равновесия работа извне не подводится, то внутренняя энергия всей системы и ее температура остаются постоянными. Так как процесс обратим, то не изменяется также и энтропия системы. Следовательно, для энтропии смеси справедливо выражение

$$S_m(T, V) = S_A(T, V) + S_B(T, V).$$

Это особый случай закона Гиббса: *энтропия идеальной газовой смеси равна сумме энтропий отдельных газов, соответствующих температуре и объему смеси.*

Отдельные газы в рассматриваемом цилиндре с поршнем до смешения находились при своих парциальных давлениях p_A и p_B , а после смешения $p = p_A + p_B$. Поэтому справедливо также соотношение

$$m s_m(T, p) = m_A s_A(T, p_A) + m_B s_B(T, p_B). \quad (5.12)$$

Распространяя это соотношение на произвольное число отдельных газов, для удельной энтропии газовой смеси из (5.12) получаем

$$s_m = \xi_A s_A(T, p_A) + \xi_B s_B(T, p_B) + \dots$$

Удельная энтропия идеальной газовой смеси равна сумме энтропий чистых компонентов, подсчитанных при температуре смеси и парциальных давлениях компонентов смеси.

Для удельной энтропии отдельных компонентов смеси при $p_N = \psi_N p$ справедливо выражение

$$\begin{aligned}
 s_N &= s_{0N} + \int_{T_0}^T c_{pN}^0(T) \frac{dT}{T} - R_N \ln \frac{p_N}{p_0} = \\
 &= s_{0N} + \int_{T_0}^T c_{pN}^0(T) \frac{dT}{T} - R_N \ln \frac{p}{p_0} - R_N \ln \psi_N.
 \end{aligned}$$

Три первых слагаемых этого выражения определяют энтропию компонента при давлении смеси p , причем по уравнению (5.3) имеем

$$s_N(T, p_N) = s_N(T, p_0) - R_N \ln \frac{p}{p_0} - R_N \ln \psi_N.$$

Таким образом, энтропию смеси можно представить как сумму энтропий чистых компонентов, подсчитанных при температуре T и давлении p смеси, с дополнительным слагаемым

$$s_m = \sum_N \xi_N s_N(T, p_0) - \sum_N \xi_N R_N \ln \frac{p}{p_0} - \sum_N \xi_N R_N \ln \psi_N.$$

С другой стороны, энтропия смеси может быть выражена также через удельную теплоемкость c_{pm}^0 и газовую постоянную смеси R_m

$$s_m = s_{0m} + \int_{T_0}^T c_{pm}^0(T) \frac{dT}{T} - R_m \ln \frac{p}{p_0} + \Delta s_m.$$

С учетом равенства

$$R_N = \frac{R_M}{M_N} = \frac{R_m M_m}{M_N} = R_m \frac{\psi_N}{\xi_N}$$

получим

$$\Delta s_m = -R_m (\psi_A \ln \psi_A + \psi_B \ln \psi_B + \dots).$$

Это дополнительное слагаемое называется *энтропией смешения* идеальной газовой смеси. Величина Δs_m не зависит ни от давления, ни от температуры и определяется только составом газовой смеси. Энтропия смешения всегда положительна ($\Delta s_m > 0$), поскольку все молярные концентрации ψ меньше единицы, а логарифмы их отрицательны. При различных изменениях состояния состава газовой смеси не изменяется, и поэтому здесь нет необходимости учитывать энтропию смешения, так как при определении разности энтропий величина Δs_m сокращается. В таких случаях при расчетах можно полагать смесь однородным газом с определенными значениями R_m и c_{pm}^0 . Этим дополнительно оправдывается общепринятое рассмотрение воздуха как однородного идеального газа.

Физический смысл энтропии смешения можно пояснить, если учесть, что

$$\Delta s_m = s_m(T, p, \psi_A, \psi_B, \dots) - \sum_N \xi_N s_N(T, p).$$

Первый член в правой части этого уравнения выражает энтропию идеальной газовой смеси, а второй — сумму энтропий компонентов при температуре и давлении смеси. Сумма эта соответствует энтропии чистых газов до адиабатного смешения по схеме рис. 5.4, тогда как величина s_m является энтропией газовой смеси. Таким образом, энтропия смешения Δs_m выражает увеличение энтропии при адиабатном получении идеальной газовой смеси из чистых компонентов. Такой адиабатный процесс смешения протекает необратимо с увеличением энтропии, и поэтому $\Delta s_m > 0$. В противоположность этому процесс смешения с помощью полупроницаемых перегородок, рассмотренный в начале раздела, протекает обратимо и компоненты перед смешением имеют те же парциальные давления, которыми они обладают в газовой смеси после смешения. Необратимое адиабатное смешение можно при этом сравнить с дросселированием, когда каждый чистый газ дросселируется от полного давления p перед смешением до своего более низкого парциального давления в смеси (см. также разд. 6.3.2).

Пример 5.5. Определить энтропию смешения сухого воздуха, рассматриваемого как идеальная газовая смесь с составом по примеру 5.4.

В примере 5.4 молярные концентрации отдельных компонентов имели значения

$$\begin{aligned} \psi_{N_2} &= 0,7809, & \psi_{O_2} &= 0,2095, \\ \psi_{Ar} &= 0,0093, & \psi_{CO_2} &= 0,0003. \end{aligned}$$

При $R_m = 0,2871$ кДж/(кг·К) для энтропии смешения воздуха получим

$$\begin{aligned} \Delta s_m &= -R_m (\psi_{N_2} \ln \psi_{N_2} + \psi_{O_2} \ln \psi_{O_2} + \psi_{Ar} \ln \psi_{Ar} + \psi_{CO_2} \ln \psi_{CO_2}) = \\ &= 0,2871 (0,1931 + 0,3275 + 0,0435 + 0,0024) = 0,1626 \text{ кДж/(кг·К)}. \end{aligned}$$

Это — возрастание энтропии, возникающее при адиабатном смешении чистых компонентов, если все они имеют одинаковое давление и температуру.

5.3. ПАРОГАЗОВЫЕ СМЕСИ. ВЛАЖНЫЙ ВОЗДУХ

5.3.1. Общие сведения

Парогазовые смеси представляют собой идеальнoгазовые смеси с той особенностью, что в рассматриваемой температурной области один из компонентов смеси может конденсироваться, в связи с чем он именуется «пар». Другие, неконденсирующиеся компоненты определяются понятием «газ». Такого рода парогазовые

смеси, т. е. идеальноегазовые смеси с конденсирующимся компонентом, часто встречаются в технике. Важнейшим примером может служить влажный воздух — смесь сухого воздуха и водяного пара.

Так как паровой компонент может конденсироваться, при рассмотрении парогазовой смеси различают две характерные области состояния:

а) *Ненасыщенная парогазовая смесь*. В такой смеси оба компонента газообразны. При отсутствии конденсата смесь подобна обычной идеальноегазовой смеси. Это состояние сохраняется до тех пор, пока парциальное давление пара p_D меньше давления насыщения p_s пара в смеси, $p_D < p_s$.

б) *Насыщенная парогазовая смесь*. В этом случае парциальное давление пара совпадает с давлением насыщения пара в смеси, $p_D = p_s$. Насыщенная парогазовая смесь состоит из двух фаз — газовой фазы и конденсата. Газовая фаза представляет собой смесь насыщенного пара и некоонденсирующегося газа, а конденсат — чистую жидкость или чистое твердое вещество. Жидкость может находиться в форме тонко распыленного тумана или в виде пространственно объединенных масс (осадка). Газовая фаза и конденсат находятся в термодинамическом равновесии. Обе фазы имеют одинаковую температуру T и давление p , причем в газовой фазе общее давление p равно сумме давления насыщения пара p_s и парциального давления газа p_G , т. е. ($p = p_s + p_G$).

5.3.2. Давление насыщения пара

Если в насыщенной парогазовой смеси отсутствует газовый компонент ($p_G = 0$ и $p_s = p$), то давление насыщения пара p_s и давление *чистого* пара p_{D_s} совпадают. При наличии некоонденсирующихся газов в насыщенной парогазовой смеси устанавливается отличающееся от $p_{D_s}(T)$ давление насыщения пара p_s , которое зависит не только от температуры смеси T , но также от p_G , а поэтому и от общего давления p :

$$p_s = p_s(T, p).$$

Для определения этой зависимости будем исходить из условия равновесия двух фаз — чистого пара и конденсата. Здесь справедливо полученное в разд. 4.1.4 соотношение для удельных свободных энтальпий пара и конденсата

$$g_D(T, p_{D_s}) = g_K(T, p_{D_s}),$$

из которого можно определить давление чистого пара p_{D_s} как функцию температуры.

Введем в смесь при постоянной ее температуре некоторое количество неконденсирующегося газа так, чтобы общее давление повысилось от $p = p_{D_s}$ до $p_{D_s} + dp$. При этом парциальное давление насыщенного пара изменится от $p_s = p_{D_s}$ на величину dp_s , после чего снова установится равновесие. Удельные свободные энтальпии пара и конденсата изменяются соответственно на dg_D и dg_K , а вследствие сохранения равновесия действительно равенство

$$dg_D = dg_K. \quad (5.13)$$

В общем случае для дифференциала свободной энтальпии $g = h - Ts$ справедливо выражение

$$dg = dh - Tds - sdT = vdp - sdT.$$

Поэтому из (5.13) при $T = \text{const}$ ($dT = 0$) следует

$$v_D dp_s = v_K dp. \quad (5.14)$$

Удельный объем конденсата v_K всегда намного меньше удельного объема сухого насыщенного пара v_D :

$$v_D = \frac{R_D T}{p_s}, \quad (5.15)$$

и, следовательно, $dp_s \ll dp$, т. е. при изотермическом увеличении общего давления p давление насыщения p_s возрастает намного медленнее, чем p . Из уравнений (5.14) и (5.15) следует

$$\frac{dp_s}{p_s} = \frac{v_K}{R_D T} dp. \quad (5.16)$$

Если при введении в смесь неконденсирующегося газа общее давление повышается от p_{D_s} до p , то давление насыщения увеличивается от p_{D_s} до p_s . Проинтегрируем выражение (5.16) в этом интервале давлений, полагая конденсат несжимаемой средой:

$$\ln \frac{p_s(T, p)}{p_{D_s}(T)} = \frac{v_K(T)}{R_D T} [p - p_{D_s}(T)]. \quad (5.17)$$

Отсюда для давления насыщения получается

$$p_s(T, p) = p_{D_s}(T) \left\{ 1 + \frac{v_K(T)}{R_D T} [p - p_{D_s}(T)] + \dots \right\}.$$

Следовательно, с повышением общего давления парогазовой смеси давление насыщения пара увеличивается незначительно. При этом давление насыщения не зависит от рода газа, так как инди-

видуальные свойства газа в уравнении (5.17) не проявляются. В табл. 5.3 приведены расчетные данные по давлению насыщения

Таблица 5.3

Давление насыщения водяного пара $p_s = p_s(t, p)$, мбар, для насыщенной парогазовой смеси в зависимости от температуры t и общего давления p

$t, ^\circ\text{C}$	$p = p_{D_s}$	$p = 1$ бар	$p = 5$ бар	$p = 10$ бар	$p = 20$ бар
0	6,107	6,112	6,131	6,156	6,205
20	23,37	23,39	23,46	23,54	23,72
40	73,75	73,80	74,00	74,26	74,78
60	199,2	199,3	199,8	200,5	201,8

водяного пара в парогазовой смеси, из которых следует, что при умеренных общих давлениях ($p < 10$ бар) давление насыщения p_s отличается от давления насыщения чистого водяного пара p_{D_s} менее чем на 1%. Для упрощения последующих рассуждений будем поэтому пренебрегать зависимостью давления насыщения пара от общего давления, принимая

$$p_s(T, p) = p_{D_s}(T).$$

При более высоких общих давлениях такое предположение приводит, однако, к существенным ошибкам. В этом случае принятые для парогазовой смеси допущения становятся несправедливыми, так как газовая фаза уже не может рассматриваться как идеаль-ногазовая смесь.

5.3.3. Точка росы

Если ненасыщенную парогазовую смесь охлаждать при постоянном общем давлении, то парциальное давление пара p_D сначала также останется постоянным. При определенной температуре p_D достигает значения p_s , смесь становится насыщенной и начинается образование конденсата. Состояние, соответствующее равенству $p_D = p_s$, называется *точкой росы* парогазовой смеси. Температура, при которой начинается конденсация, называется *температурой точки росы* T_T . Каждому состоянию парогазовой смеси соответствует определенная температура точки росы, определяемая условием

$$p_s(T_T, p) = p_D.$$

С учетом обоснованного выше упрощающего допущения $p_s(T, p) = p_{D_s}(T)$, температура точки росы не зависит от общего

давления смеси. При этом условии изменение состояния пара на T, s_D -диаграмме (рис. 5.6) происходит вдоль изобары $p = p_D$. Точка росы представляет собой точку пересечения этой изобары с линией насыщения ($x = 1$). Температура насыщения при данном парциальном давлении p_D является температурой точки росы T_T . Точка росы парогазовой смеси соответствует тем более высокой температуре, чем выше p_D и концентрация пара в смеси.

Пример 5.6. Парогазовая смесь состоит по объему из 96,5% H_2 и 3,5% H_2O , причем общее давление смеси p составляет 1,5 бар. Определить температуру точки росы и состав остающейся газообразной части смеси, если парогазовая смесь охлаждена до 20°C.

В этой парогазовой смеси водород является «газом», а водяной пар—«паром». Для парциального давления пара справедливо соотношение

$$\frac{p_D}{p} = r_D,$$

откуда

$$p_D = pr_D = 1,5 \cdot 0,035 = 0,0525 \text{ бар.}$$

При температуре точки росы давление пара H_2O совпадает с парциальным давлением $p_D = 0,0525$ бар. Интерполируя данные о свойствах насыщенного водяного пара (см. табл. 10.10), находим температуру точки росы

$$t_T = t_s(p_D) = t_s(0,0525 \text{ бар}) = 33,8^\circ\text{C}.$$

При температурах выше 33,8° С эта парогазовая смесь будет ненасыщенной (H_2O в смеси находится в газообразном состоянии), а при $t = 33,8^\circ\text{C}$ водяной пар начинает конденсироваться. Если смесь охлаждается до 20° С, то она состоит из водорода, насыщенного водяного пара и жидкой воды. Парциальное давление водяного пара равно давлению насыщения при 20° С

$$p_D = p_s(20^\circ\text{C}) = 0,0234 \text{ бар.}$$

Тогда парциальное давление H_2

$$p_G = p - p_D = 1,5000 - 0,0234 = 1,4766 \text{ бар.}$$

Объемные концентрации H_2O и H_2 в газовой смеси при этом составляют

$$r_D = \frac{p_D}{p} = 0,0156 \quad \text{и} \quad r_G = \frac{p_G}{p} = 0,9844.$$

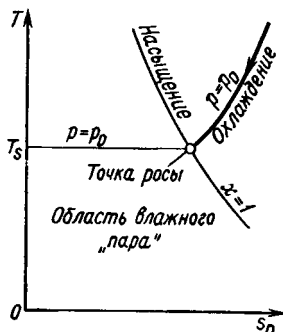


Рис. 5.6. Охлаждение и точка росы на T, s_D -диаграмме.

5.3.4. Влажный воздух

Важнейшим примером парогазовой смеси может служить влажный воздух. Процессы с влажным воздухом занимают большое место в метеорологии; они играют важную роль в кондиционирующих установках и в технике сушки.

Поэтому в дальнейшем будем рассматривать свойства парогазовых смесей на примере влажного воздуха. *Влажный воздух представляет собой смесь сухого воздуха и водяного пара. Сухой воздух является в этой смеси «газом», водяной пар — «паром».* Уточним прежде всего, можно ли влажный воздух рассматривать как парогазовую смесь.

Область температур, имеющих значение для применения влажного воздуха, чаще всего находится в интервале от -40 до $+50^{\circ}\text{C}$. В технике сушки встречаются также и более высокие температуры — до сотен градусов Цельсия. Критическая температура сухого воздуха (-141°C) намного ниже указанной температурной области. Сухой воздух, таким образом, можно в дальнейшем достоверно рассматривать как идеальный газ до тех пор, пока парциальное давление его не превышает 10—15 бар. В большинстве случаев общее давление влажного воздуха мало отличается от атмосферного давления.

Парциальное давление водяного пара ограничивается давлением насыщения p_s . Как видно из p, t -диаграммы для H_2O (рис. 5.7), до температур $+50^{\circ}\text{C}$ давление насыщения водяного пара очень невелико. Поэтому также и для водяного пара можно

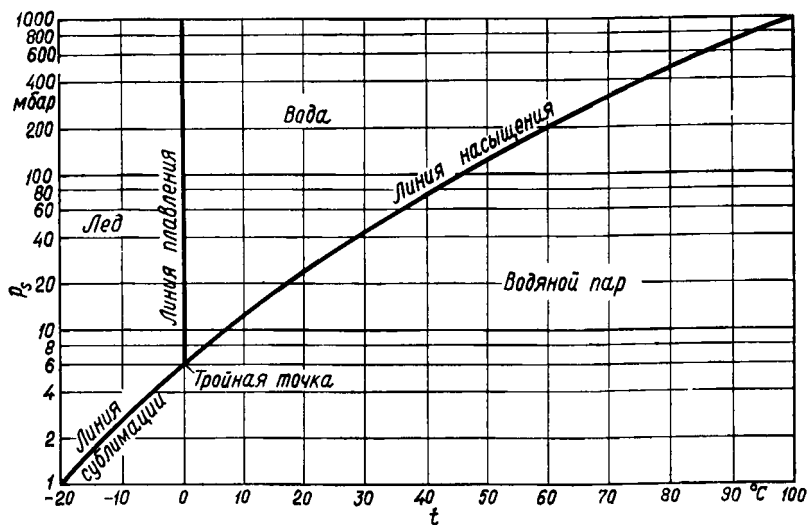


Рис. 5.7. p, t -диаграмма H_2O .

вести расчеты по уравнению состояния идеальных газов. Влажный воздух, применяемый в сушильной технике ($100 \leq t \leq 300^\circ\text{C}$), характеризуется малым влагосодержанием и вместе с тем низким парциальным давлением p_w , обычно не превышающим давление насыщения водяного пара при $t = 50^\circ\text{C}$.

Тройная точка воды соответствует температуре $0,01^\circ\text{C}$ (рис. 5.7). При конденсации водяного пара ниже этой температуры образуется лед или иней. Давление насыщения H_2O определяется при этом давлением на линии сублимации.

Для влажного воздуха, таким образом, следует различать три области состояний:

1. *Ненасыщенный влажный воздух*, $p_w(T) < p_s(T)$, содержащий H_2O только в форме перегретого водяного пара.

2. *Насыщенный влажный воздух с жидким конденсатом* ($t > 0,01^\circ\text{C}$), содержащий насыщенный водяной пар при $p_w = p_s$ и воду в форме тумана или жидкого осадка.

3. *Насыщенный влажный воздух с твердым конденсатом* ($t < 0,01^\circ\text{C}$), содержащий, кроме насыщенного водяного пара, также и лед, обычно в форме инея или ледяного тумана.

5.3.5. Влагосодержание влажного воздуха

Описание состава влажного воздуха с помощью массовой концентрации влаги

$$\xi_w = \frac{m_w}{m_w + m_L}$$

имеет определенные практические недостатки. Обычно масса сухого воздуха m_L при изменении состояния влажного воздуха не изменяется, тогда как масса влаги m_w — вследствие конденсации и испарения — переменна. Поэтому рекомендуется использовать для описания состава влажного воздуха вместо ξ_w *влагосодержание*

$$x \equiv m_w/m_L$$

Здесь переменная масса влаги относится к практически постоянной во всех процессах массе сухого воздуха. Влагосодержание x — величина безразмерная, принимающая значение от $x = 0$ (сухой воздух) до $x = 1$ (чистая вода или водяной пар). На практике встречаются в основном лишь малые значения x , не превышающие $x = 0,2$. Таким образом, состояние влажного воздуха определяется тремя параметрами: температурой T , общим давлением p и влагосодержанием x .

Если парциальное давление водяного пара p_W меньше давления насыщения p_s , соответствующего температуре влажного воздуха, и, следовательно, влага содержится лишь в виде перегретого водяного пара, то парциальные давления водяного пара и сухого воздуха можно вычислять по уравнению состояния идеальных газов

$$p_W = m_W R_W \frac{T}{V}, \quad p_L = m_L R_L \frac{T}{V},$$

где T и V — соответственно температура и объем влажного воздуха. Из этих уравнений следует

$$x = \frac{m_W}{m_L} = \frac{R_L}{R_W} \frac{p_W}{p_L} = \frac{M_W}{M_L} \frac{p_W}{p_L} = 0,622 \frac{p_W}{p_L},$$

где для молярных масс воздуха и воды принято $M_L = 28,96$ кг/кмоль и $M_W = 18,016$ кг/кмоль.

Заменяя парциальное давление сухого воздуха p_L разностью

$$p_L = p - p_W,$$

получим

$$x = 0,622 \frac{p_W}{p - p_W}, \quad (5.18)$$

откуда

$$p_W = \frac{px}{0,622 + x}.$$

Как видим, состав *ненасыщенного* влажного воздуха можно задавать либо влагосодержанием x , либо парциальным давлением водяного пара p_W .

Влажный воздух становится насыщенным, когда парциальное давление водяного пара p_W достигает давления насыщения p_s , соответствующего температуре влажного воздуха, и водяной пар в смеси оказывается насыщенным. Влагосодержание насыщенного влажного воздуха x_s можно найти из (5.18), подставляя $p_W = p_s$:

$$x_s = 0,622 \frac{p_s}{p - p_s} = x_s(t, p).$$

Таким образом, x_s зависит только от температуры t и общего давления p смеси. В табл. 5.4 приведены значения давления насыщения p_s , а также влагосодержания x_s в зависимости от температуры при общем давлении $p = 1000$ мбар.

Таблица 5.4

Давление насыщения водяного пара p_s , влагосодержание x_s и абсолютная влажность ρ_{w_s} насыщенного влажного воздуха при общем давлении $p = 1000$ мбар

$t, ^\circ\text{C}$	$p_s, \text{мбар}$	$x_s, \text{г/кг}$	$\rho_{w_s}, \text{г/м}^3$	$t, ^\circ\text{C}$	$p_s, \text{мбар}$	$x_s, \text{г/кг}$	$\rho_{w_s}, \text{г/м}^3$
-40	0,124	0,077	0,115	20	23,37	14,88	17,27
-30	0,373	0,232	0,332	30	42,42	27,55	30,32
-20	1,029	0,641	0,881	40	73,75	49,52	51,04
-10	2,594	1,618	2,136	50	123,35	87,52	82,72
0	6,107	3,822	4,845	60	199,2	154,7	129,6
10	12,271	7,727	9,391	70	311,6	281,5	196,8

Если $x > x_s$, то во влажном воздухе в виде *насыщенного пара* содержится только часть влаги $m_L x_s$, а остаток $m_L (x - x_s)$ находится в виде конденсата. Конденсат состоит из жидкой воды (тумана) при $t > 0,01^\circ\text{C}$ и из льда (инея) при $t < 0,01^\circ\text{C}$. При $x > x_s$ и постоянной температуре влажного воздуха парциальное давление водяного пара ($p_w = p_s$) остается неизменным, даже если влагосодержание x изменяется.

Поэтому для задания состава насыщенного влажного воздуха парциальное давление пара непригодно; оно может служить мерой влагосодержания только для ненасыщенного влажного воздуха.

5.3.6. Абсолютная и относительная влажность

Содержание водяного пара в ненасыщенном влажном воздухе можно также характеризовать абсолютной влажностью, что особенно распространено в метеорологии. *Абсолютная влажность* определяется как отношение массы водяного пара m_w , содержащегося во влажном воздухе, к объему влажного воздуха V

$$\rho_w = \frac{m_w}{V}.$$

Абсолютную влажность можно назвать также плотностью водяного пара, содержащегося во влажном воздухе. Для массы водяного пара справедливо соотношение

$$m_w = \frac{p_w V}{R_w T},$$

откуда следует простая зависимость между абсолютной влажностью и парциальным давлением водяного пара

$$\rho_w = \frac{P_w}{R_w T}.$$

Абсолютная влажность имеет при каждой температуре наибольшее значение, когда влажный воздух является насыщенным. Тогда $p_w = p_s$, и, следовательно,

$$\rho_{w_s} = \frac{p_s(T)}{R_w T}.$$

Значения ρ_{w_s} приведены в табл. 5.4. Отношение

$$\varphi \equiv \frac{\rho_w(T)}{\rho_{w_s}(T)} = \frac{p_w(T)}{p_s(T)}$$

называется *относительной влажностью*.

Для ненасыщенного воздуха $\varphi < 1$, а для насыщенного воздуха $\varphi = 1$. Относительная влажность как мера влагосодержания при $x > x_s$ теряет свой смысл, поскольку в этой области парциальное давление водяного пара уже не характеризует состава влажного воздуха.

При охлаждении ненасыщенного влажного воздуха влагосодержание и парциальное давление p_w остаются постоянными до тех пор, пока не достигается точка росы. В этом состоянии влажный воздух оказывается насыщенным и парциальное давление водяного пара достигает давления насыщения p_s , соответствующего температуре точки росы t_T . Тогда для относительной влажности воздуха φ получаем

$$\varphi = \frac{p_s(t_T)}{p_s(t)},$$

т. е. относительную влажность можно также выразить отношением давления насыщения при температуре точки росы t_T к давлению насыщения при данной температуре воздуха $t > t_T$.

Если в (5.18) величину p_w заменить ее выражением через φ и p_s , то получим

$$\boxed{x = 0,622 \frac{p_s(t)}{p/\varphi - p_s(t)}}. \quad (5.19)$$

Откуда

$$\varphi = \frac{x}{0,622 + x} \frac{p}{p_s(t)}.$$

Пример 5.7. Влажный воздух при $t = 20^\circ\text{C}$ и $p = 1,020$ бар имеет температуру точки росы $t_T = 12^\circ\text{C}$. Определить при этих условиях относительную и абсолютную влажность, а также влагосодержание x . До какого давления p' следует изотермически сжать влажный воздух при $t = 20^\circ\text{C}$, чтобы он стал насыщенным?

Величина φ определяется отношением давлений насыщения при температурах t_T и t , т. е.

$$\varphi = \frac{p_s(t_T)}{p_s(t)} = \frac{14,0}{23,4} = 0,600.$$

Для абсолютной влажности получаем

$$p_W = \frac{p_W}{R_W T} = \frac{\varphi p_s(t)}{R_W T} = \frac{p_s(t_T)}{R_W T} = \frac{14,0 \cdot 100}{461,5 \cdot 293} = 0,0104 \text{ кг/м}^3,$$

или $\rho_W = 10,4 \text{ г/м}^3$.

Влагосодержание влажного воздуха

$$x = 0,622 \frac{p_W}{p - p_W} = 0,622 \cdot \frac{14,0}{1020 - 14,0} = 0,00866 \text{ кг/кг},$$

или $x = 8,66 \text{ г/кг}$.

При изотермическом сжатии и постоянном влагосодержании x одновременно повышаются давления p и p_W . По условию задачи требуется определить давление p' , для которого $p_W = p_s(t)$, т. е. влажный воздух становится насыщенным ($\varphi' = 1$). Однако, согласно уравнению (5.19), при $x = \text{const}$, $t = \text{const}$ и $p_s(t) = \text{const}$ должно быть

$$\frac{p}{\varphi} = \frac{p'}{\varphi'} = \text{const}.$$

Отсюда при условии $\varphi' = 1$ находим

$$p' = \frac{p}{\varphi} = \frac{1,020}{0,600} = 1,700 \text{ бар}.$$

5.3.7. Удельный объем влажного воздуха

Удельный объем влажного воздуха принято определять, относя объем влажного воздуха V к массе сухого воздуха m_L :

$$v_{1+x} = \frac{V}{m_L}.$$

Эта величина отличается от удельного объема, отнесенного к общей массе влажного воздуха:

$$v = \frac{V}{m_L + m_W}.$$

Между v_{1+x} и v существует простое соотношение

$$v_{1+x} = v(1+x) = \frac{1+x}{\rho},$$

где ρ — плотность влажного воздуха.

Если влажный воздух не насыщен ($x \leq x_s$), то

$$v_{1+x} = \frac{R_L T}{p} + x \frac{R_W T}{p} = \frac{R_W T}{p} \left(\frac{R_L}{R_W} + x \right), \quad (5.20)$$

или

$$v_{1+x} = 461,5 \frac{T}{p} (0,622 + x).$$

Это соотношение применимо также и для насыщенного воздуха, содержащего воду или лед, так как удельным объемом воды или льда по сравнению с $(v_{1+x})_s$ можно пренебречь. Удельный объем насыщенного влажного воздуха $(v_{1+x})_s$ подсчитывается по формуле (5.20) при $x = x_s$.

5.3.8. Удельная энтальпия влажного воздуха

Энтальпия влажного воздуха H как величина аддитивная определяется энтальпиями составных частей смеси

$$H = m_L h_L + m_W h_W,$$

где h_L и h_W — удельные энтальпии соответственно сухого воздуха и водяного пара.

Относя энтальпию влажного воздуха к массе сухого воздуха m_L , получим для удельной энтальпии выражение

$$h_{1+x} = \frac{H}{m_L} = h_L + x h_W.$$

Эта величина представляет собой энтальпию влажного воздуха, отнесенную к массе содержащегося в нем сухого воздуха.

Удельную энтальпию сухого воздуха h_L (в предположении, что удельная теплоемкость сухого воздуха не зависит от температуры) можно вычислять по простому соотношению

$$h_L = c_{pL}^0 t = 1,004t \text{ кДж/кг.} \quad (5.21)$$

Этим соотношением можно пользоваться в интервале температур примерно до 100°C . При точных расчетах для учета зависимости c_{pL}^0 от температуры¹⁾ используют понятие средней удельной теплоемкости $(c_{pL}^0)^t$ (разд. 5.1.3).

В уравнении (5.21) в качестве начала отсчета принята энталь-

¹⁾ См. подробнее Baehr H. D., Mollier-i, x-Diagramme für feuchte Luft in den Einheiten des Internationalen Einheitensystems, Springer, Berlin—Göttingen—Heidelberg, 1961.

пия при $t = 0^\circ\text{C}$. Удельную энтальпию h_w «шарового» компонента будем принимать равной нулю¹⁾ также при 0°C .

При этом необходимо различать следующие три случая:

1) *Ненасыщенный влажный воздух* ($x < x_s$), *содержащий паровую фазу*. В этом случае водяной пар перегрет, и его можно рас-

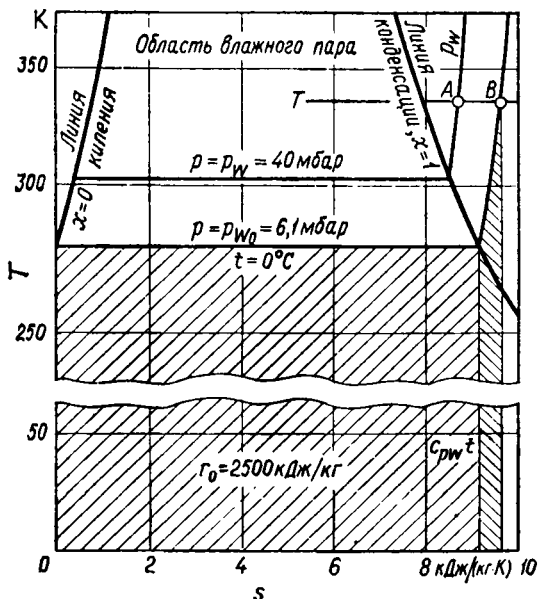


Рис. 5.8. Энтальпия перегретого водяного пара h_w на T, s -диаграмме.

смаивать как идеальный газ, для которого энтальпия не зависит от давления. Такие состояния соответствуют различным изобарам $p = p_w$ (диаграмма T, s , рис. 5.8) при данной температуре влажного воздуха T . При этом для состояния B на изобаре $p_{w_0} = 0,00611$ бар (соответствующей температуре насыщения $t_s = 0^\circ\text{C}$) энтальпия пара совпадает с энтальпией в состоянии A (при температуре T , но другом давлении p_w). Величина энтальпии пара изображается заштрихованной площадью под изобарой p_{w_0} (рис. 5.8) и состоит из теплоты испарения при 0°C ($r_0 = 2500$ кДж/кг) и энтальпии перегрева пара. Принимая удельную теплоемкость перегретого водяного пара постоянной [$c_{pw}^0 = 1,86$ кДж/(кг · К)], получаем

$$h_w = r_0 + c_{pw}^0 t = 2500 + 1,86t \text{ кДж/кг.}$$

¹⁾Здесь не учитывается то обстоятельство, что тройная точка воды соответствует $+0,01^\circ\text{C}$, а не 0°C .

Таким образом, для энтальпии *ненасыщенного влажного воздуха* имеем

$$h_{1+x} = c_{pL}^0 t + x (r_0 + c_{pW}^0 t) \quad | .$$

2) *Насыщенный влажный воздух* ($x > x_s$) при $t > 0^\circ\text{C}$, *содержащий пар и жидкую фазу (воду)*. Такой влажный воздух состоит из сухого воздуха (m_L), насыщенного водяного пара ($x_s m_L$) и жидкости $[(x - x_s)m_L]$. Для энтальпии здесь справедливо соотношение

$$h_{1+x} = c_{pL}^0 t + x_s (r_0 + c_{pW}^0 t) + (x - x_s) c_w t \quad | .$$

Последнее слагаемое этого равенства выражает энтальпию части влаги, находящейся в жидкой фазе. Удельная теплоемкость воды c_w равна 4,19 кДж/(кг·К).

3) *Насыщенный влажный воздух* ($x > x_s$) при $t < 0^\circ\text{C}$, *содержащий пар и твердую фазу (лед)*. Удельную энтальпию льда при $t < 0^\circ\text{C}$ можно представить в виде суммы теплоты затвердевания ($r_e = 333$ кДж/кг) и тепла, отводимого при изобарном охлаждении льда до $t < 0^\circ\text{C}$ после его затвердевания. С учетом обозначений содержания водяного пара x_s и льда $x - x_s$ для энтальпии насыщенного влажного воздуха здесь по аналогии с предыдущим получаем

$$h_{1+x} = c_{pL}^0 t + x_s (r_0 + c_{pW}^0 t) - (x - x_s) (r_e - c_E t) \quad | .$$

Для удельной теплоемкости льда можно принимать $c_E = 2,05$ кДж/(кг·К).

Пример 5.8. В сушильной установке поток влажного воздуха ($\dot{V}_1 = 500$ м³/ч при $\phi_1 = 0,75$) нагревается от $t_1 = 15^\circ\text{C}$ до $t_2 = 120^\circ\text{C}$. Процесс протекает при постоянном общем давлении $p = 1025$ мбар. Определить требуемый тепловой поток \dot{Q}_{12} , пренебрегая изменением потенциальной и кинетической энергии воздуха.

По Первому закону термодинамики для теплового потока стационарного поточного процесса при указанных допущениях справедливо соотношение

$$\dot{Q}_{12} = \dot{m}_L [(h_{1+x})_2 - (h_{1+x})_1] .$$

Определим сначала массовый расход сухого воздуха \dot{m}_L :

$$\dot{m}_L = \frac{\dot{V}_1}{(v_{1+x})_1} = \frac{\dot{V}_1}{\frac{R_W T_1}{p} \left(\frac{R_L}{R_W} + x_1 \right)} .$$

Пачагное влагосодержание x_1 определим по заданной относительной влажности φ_1

$$x_1 = 0,622 \frac{p_s(t_1)}{\frac{p}{\varphi_1} - p_s(t_1)} = 0,622 \cdot \frac{17,04}{\frac{1025}{0,75} - 17,0} = 0,00785.$$

Следовательно,

$$\dot{m}_L = \frac{500 \cdot 1025 \cdot 10^3}{461 \cdot 288 (0,622 + 0,008)} \cdot \frac{1}{3600} = 0,170 \text{ кг/с.}$$

Определяя изменение энтальпии, примем во внимание, что при нагревании влажного воздуха количество содержащейся в нем влаги не меняется, т. е. $x_2 = x_1 = x$. Поэтому можно написать

$$\begin{aligned} (h_{1+x})_2 - (h_{1+x})_1 &= c_{pL}^0 (t_2 - t_1) + xc_{pW}^0 (t_2 - t_1) = (c_{pL}^0 + xc_{pW}^0) (t_2 - t_1) = \\ &= (1,004 + 0,00785 \cdot 1,86) (120 - 15) = 107,0 \text{ кДж/кг.} \end{aligned}$$

Тепловой поток, подводимый к воздуху при таком нагреве, составляет

$$\dot{Q}_{12} = 0,170 \cdot 107,0 = 18,2 \text{ кВт.}$$

Отметим, что нагретый воздух имеет незначительную (по сравнению с начальным состоянием) относительную влажность

$$\varphi_2 = \frac{x}{0,622 + x} \frac{p}{p_s(t_2)} = \frac{0,00785}{0,630} \cdot \frac{1025}{1985} = 0,00644.$$

5.3.9. h, x -диаграмма для влажного воздуха

Для наглядного представления изменений состояния влажного воздуха Молье¹⁾ предложил в 1923 г. диаграмму с координатными осями энтальпия h_{1+x} (ордината) — влагосодержание x (абсцисса). Эта диаграмма, пригодная, правда, лишь для определенного общего давления p , оказалась очень полезной для многочисленных приложений²⁾. Она может быть построена для любой парогазовой смеси. Рассмотрим ее построение и применение на примере влажного воздуха.

В соответствии с данными разд. 5.3.8 удельная энтальпия влажного воздуха h_{1+x} линейно зависит от влагосодержания x . Поэтому в диаграмме h, x все изотермы $t = \text{const}$ являются прямыми линиями. Однако выражения для энтальпий насыщенного влажного воздуха отличаются от соотношений для энтальпий ненасыщенного влажного воздуха, а поэтому каждая изотерма

¹⁾ Mollier R., Ein neues Diagramm für Dampf—Luft Gemische, Z. VDI, 67, 869 (1923) u. 73, 1009 (1929).

²⁾ См. к этому, например, Häussler W., Das Mollier- h, x -Diagramm für feuchte Luft und seine technischen Anwendungen, Steinkopff, Dresden—Leipzig, 1960.

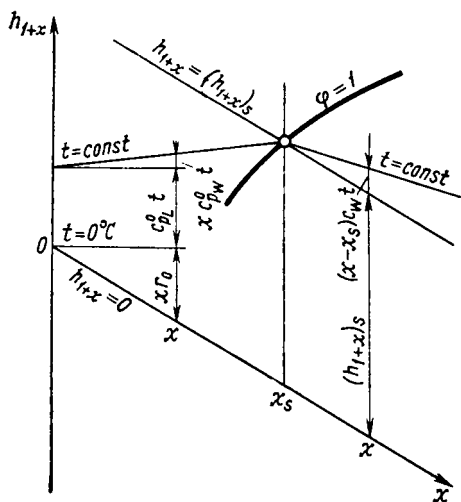


Рис. 5.9. Построение изотермы на h, x -диаграмме для влажного воздуха.

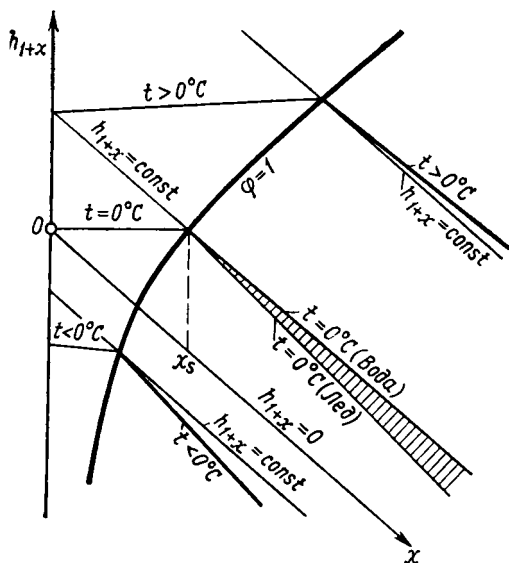


Рис. 5.10. h, x -диаграмма с областью тумана.

состоит из двух линейных участков, образующих излом на линии насыщения $\varphi = 1$. Для получения геометрически благоприятных построений Молье использовал для h, x -диаграммы косоугольную систему координат. Координатные линии $h_{1+x} = \text{const}$ располагаются наклонно с понижением направо, тогда как линии $x = \text{const}$ вертикальны.

На рис. 5.9 показано построение изотерм $t = \text{const}$. Ось x обычно наклонена настолько, чтобы изотерма $t = 0^\circ\text{C}$ в области ненасыщенного воздуха оказывалась горизонтальной. Для энтальпии ненасыщенного влажного воздуха имеем

$$h_{1+x} = c_{pL}^0 t + x (r_0 + c_{pW}^0 t). \quad (5.22)$$

Это соотношение справедливо лишь при $x \leq x_s(t, p)$, и поэтому координаты $x = x_s$ и $h_{1+x}(t, x_s)$ определяют точку излома изотермы на линии насыщения $\varphi = 1$. В так называемой области тумана ($x > x_s$) при $t > 0^\circ\text{C}$ справедливо линейное уравнение

$$h_{1+x} = (h_{1+x})_s + (x - x_s) c_W t.$$

Если же $t < 0^\circ\text{C}$, то насыщенный влажный воздух содержит ледяной туман, и здесь действительно уравнение отрезка изотермы

$$h_{1+x} = h_{(1+x)_s} - (x - x_s) (r_e - c_E t).$$

Таким образом, при $t = 0^\circ\text{C}$ в области тумана имеются две изотермы, а в образованной ими треугольной области h, x -диаграммы располагаются состояния, в которых влажный воздух представляет собой смесь, состоящую из сухого воздуха, водяного пара, водяного и ледяного тумана (рис. 5.10).

В области ненасыщенного влажного воздуха можно, кроме изотерм, вычислить по точкам и построить линии постоянной относительной влажности φ . Для этого по формуле (5.19) при заданных значениях φ и t определяется влагосодержание x , а по формуле (5.22) — соответствующая энтальпия h_{1+x} . Положение линий $\varphi = \text{const}$, так же как и положение линии насыщения $\varphi = 1$ и изотерм в области тумана, зависит от давления p . Поэтому h, x -диаграмма составляется обычно для постоянного общего давления, чаще всего атмосферного. Обычными колебаниями давления воздуха для требуемой в технике точности можно пренебречь. Масштабная h, x -диаграмма для влажного воздуха при давлении 1000 мбар приведена на рис. 5.11.

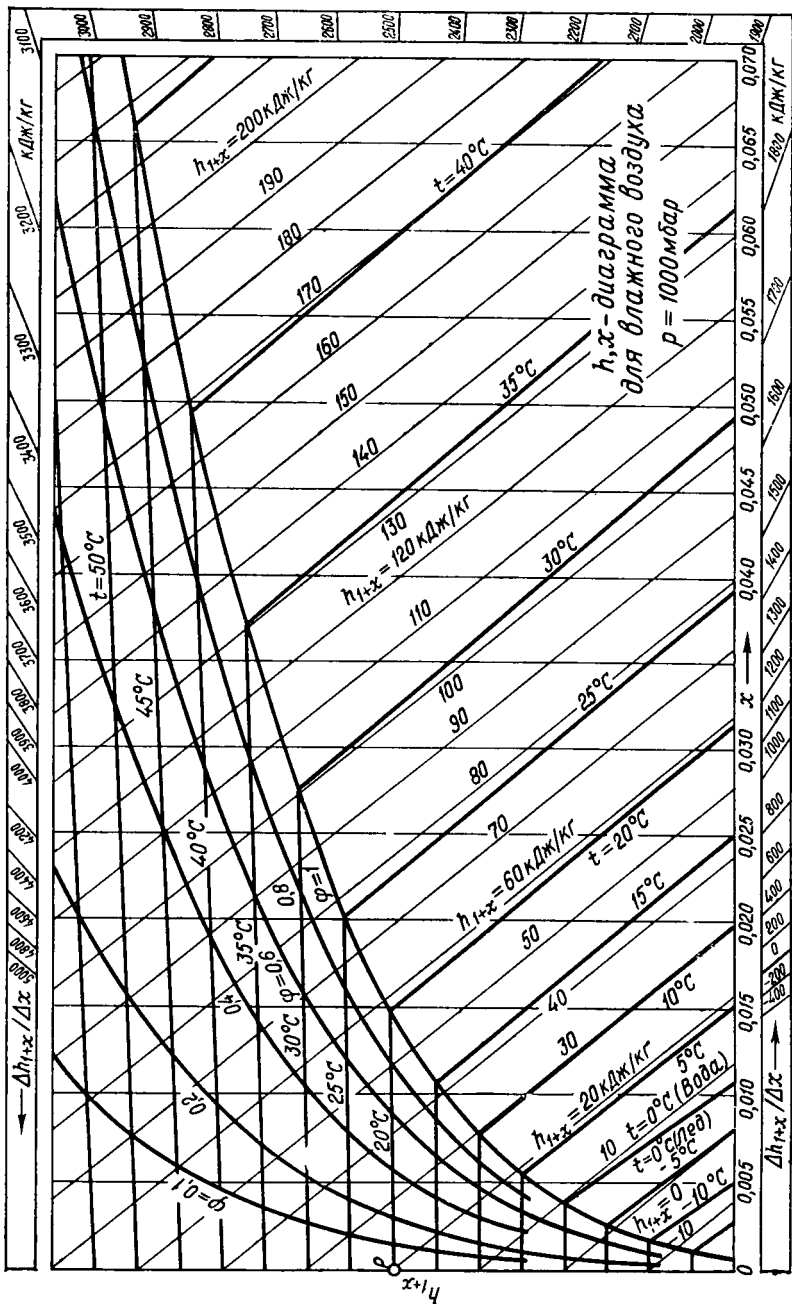


Рис. 5.11. h, x -диаграмма для влажного воздуха (общее давление $p = 1000 \text{ мбар}$).

6. СТАЦИОНАРНЫЕ ПОТОЧНЫЕ ПРОЦЕССЫ

В машинах и аппаратах технических устройств, например в турбинах, компрессорах, теплообменниках и трубопроводах, в большинстве случаев осуществляется стационарное течение одного или нескольких потоков. При термодинамическом исследовании элементов таких технических устройств их заключают в некоторый контрольный объем и применяют полученные в разд. 1.4.6, 2.3.1, 2.3.2, 3.2.4 и 3.3.5 соотношения и уравнения баланса для стационарных поточных процессов. В дальнейшем мы углубим и расширим содержащиеся в упомянутых разделах результаты и покажем их приложение к важным техническим задачам.

6.1. ТЕХНИЧЕСКАЯ РАБОТА, ЭНЕРГИЯ ДИССИПАЦИИ И ИЗМЕНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ТЕКУЩЕЙ СРЕДЫ

К важнейшим соотношениям в случае стационарных течений принадлежит выведенное в разд. 2.3.2 уравнение баланса энергии для контрольного объема, через который течет стационарный поток:

$$q_{12} + w_{t,12} = h_2 - h_1 + \frac{1}{2} (c_2^2 - c_1^2) + g(z_2 - z_1). \quad (6.1)$$

Количество тепла q_{12} и техническая работа $w_{t,12}$ связаны с изменениями параметров состояния потока между входным сечением 1 и выходным сечением 2. Все величины в уравнении (6.1) определены на контрольной поверхности. Изменение состояния потока и потери вследствие трения и других необратимых процессов внутри контрольного объема в явном виде не входят в рассмотрение. Ниже мы выясним связи между процессом изменения состояния, потерями и технической работой, причем будем исходить из выведенных в разд. 2.2.4 уравнений для элемента массы в стационарном потоке. Таким образом, мы дополним «внешнее» уравнение баланса энергии (6.1) некоторым «внутренним», и в нем найдут отражение процессы, протекающие внутри контрольного объема в потоке вещества.

6.1.1. Энергия диссипации в стационарном потоке

Для элемента массы в стационарном потоке мы установили в разд. 2.2.4 на стр. 83 уравнение баланса энергии — уравнение (2.17). Согласно этому уравнению, энтальпия и кинетическая энергия элемента массы изменяются вследствие подвода или отвода тепла dq , работы перемещения dw^S , совершаемой результирующей силой напряжений трения, работы деформации dw^G , производимой силами трения, и работы объемных сил (сил поля) dw^F :

$$dq + dw^S + dw^G + dw^F = dh + d(c^2/2). \quad (6.2)$$

Работа сил давления выражается в виде изменения параметра состояния pv ; она учитывается энтальпийным слагаемым.

Как было показано в разд. 2.2.4 на стр. 84, уравнение (6.2) с помощью уравнения импульсов можно разбить на два уравнения. Первое из них связывает изменение кинетической энергии с изменением давления, работой перемещения и работой объемных сил

$$d(c^2/2) = -vdp + dw^S + dw^F, \quad (6.3)$$

а второе связывает изменение внутренней энергии с работой расширения или сжатия, работой деформации и количеством тепла

$$du = -pdv + dw^G + dq. \quad (6.4)$$

Так как поток вещества представляет собой простую систему, то изменение ее удельной энтропии выражается в виде

$$Tds = du + pdv.$$

Таким образом, из уравнения (6.4) получаем

$$Tds = dq + dw^G.$$

Теплота и работа деформации, производимая напряжениями трения, которые изменяют форму элемента массы, изменяют также внутреннюю энергию и энтропию потока. В то время как теплота dq переносит энтропию через границы элемента массы, изменение формы элемента увеличивает энтропию, ибо, как указывалось выше на стр. 146 и 148,

$$Tds = dq + Tds_{необр},$$

где $ds_{необр}$ — вновь произведенная (всегда положительная) энтропия. Таким образом, получаем

$$dw^G = Tds_{необр} = d\psi \geq 0. \quad (6.5)$$

Производимая напряжениями трения работа деформации полностью диссипируется; она равна энергии диссипации $d\psi$ и поэтому никогда не может быть отрицательной. Таким образом, мы подтвердили полученный в разд. 2.1.4 с помощью теоремы о касательных напряжениях результат относительно знака dw^G как общее следствие Второго закона термодинамики. Деформация элемента массы в потоке вязкой среды представляет собой необратимый процесс, который приводит к производству энтропии и к диссипации энергии. Напротив, работа перемещения dw^S , производимая результирующей силой напряжений трения, не диссипируется. Знак ее зависит, как уже указывалось (стр. 68), от направления течения и от кривизны профиля скорости.

Если мы хотим рассчитать изменение состояния потока по уравнениям (6.2)—(6.4), то наряду с другими данными необходимо также знать работу деформации dw^G и работу перемещения dw^S , произведенные напряжениями трения. В общем случае они не известны. Лишь для обратимых процессов известно, что обе эти работы обращаются в нуль. Дальнейшее общее рассмотрение вязких течений возможно лишь с помощью существенного упрощения, а именно путем одномерной трактовки с введенным средних по поперечному сечению потока величин параметров состояния. К этому мы приступим в следующем разделе.

6.1.2. Энергия диссипации и техническая работа. Одномерная теория

Чтобы развить общие положения для стационарных потоков вязкой среды, ограничимся одномерной трактовкой. Будем учитывать только изменения параметров состояния потока в направлении течения и для каждого поперечного сечения контрольного объема будем использовать *средние значения* параметров состояния. Тогда можно будет отвлечься от их изменения в направлении, поперечном потоку. Конкретный способ построения средних величин для дальнейших рассуждений не играет никакой роли, поэтому оставим этот вопрос открытым. Однако правильное построение средних величин имеет значение в более точных теориях лопаточных машин¹⁾.

Рассмотрим теперь контрольный объем, изображенный на рис. 6.1. Его контрольная поверхность проходит через входное сечение 1, выходное сечение 2, а в остальной части — по твердым стенкам канала. Поперечные сечения 1 и 2 можно выбрать приблизительно по нормали к линиям тока. Тогда через оба эти се-

¹⁾ См. по этому вопросу, например, Dzung I. S., Konsistente Mittelwerte in der Theorie der Turbomaschinen für kompressible Medien, *Brown Boveri Mitteil.*, 58, 485—492 (1971).

чения не происходит никакого заметного переноса работы, производимой напряжениями трения. На стенках, где скорость течения равна нулю, касательные напряжения также не могут производить никакой работы. Таким образом, через контрольную поверхность не происходит переноса работы, производимой напряжениями трения.

Энергия, диссипируемая внутри контрольного объема (она равна энергии диссипации стационарного течения ψ_{12}), равна

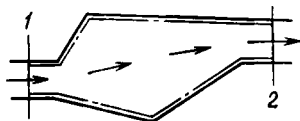


Рис. 6.1. Контрольный объем канала, через границы которого силами трения работа не переносится.

сумме работ деформации, которые производятся над всеми элементами массы потока. Обозначим эту сумму w_{12}^G . Таким образом,

$$w_{12}^G = \psi_{12} \geq 0, \quad (6.6)$$

ибо в силу Второго закона термодинамики энергия диссипации не может быть отрицательной. Поскольку, согласно сказанному ранее, через контрольную поверхность не переносится работа, производимая напряжениями трения, сумма всех работ, производимых напряжениями трения над отдельными элементами, должна быть равна нулю. Эти работы состоят из работы перемещения и работы деформации. В силу уравнения (6.6) сумма работ деформации положительна, поэтому для суммы работ перемещения получаем

$$w_{12}^S = -w_{12}^G = -\psi_{12}. \quad (6.7)$$

Этот результат справедлив лишь для такого контрольного объема, через границы которого поток не переносит работу напряжений трения; он непригоден для отдельного элемента массы или для трубки тока. В этих случаях работа перемещения может быть и положительной и не обязательно должна компенсировать работу деформации.

Проинтегрируем теперь уравнение (6.2), которое выражает Первый закон термодинамики для элемента массы, по всем элементам внутри контрольного объема, изображенного на рис. 6.1. В результате получим уравнение баланса энергии для всего контрольного объема. Путем интегрирования левой части уравнения (6.2) получим суммарное количество подведенного тепла $q_{1,2}$,

сумму w_{12}^S всех работ перемещения, произведенных над элементарными объемами, сумму w_{12}^D всех работ деформации и, наконец, сумму w_{12}^F всех работ объемных сил, произведенных над всеми элементами массы. При интегрировании правой части уравнения (6.2) найдем разность средних по поперечному сечению значений энтальпии и кинетической энергии во входном и выходном сечениях. Таким образом, получаем

$$q_{12} + w_{12}^S + w_{12}^G + w_{12}^F = h_2 - h_1 + \frac{1}{2} (c_2^2 - c_1^2).$$

С помощью уравнения (6.7) найдем отсюда уравнение баланса энергии

$$q_{12} + w_{12}^F = h_2 - h_1 + \frac{1}{2} (c_2^2 - c_1^2).$$

Оно связывает (среднюю) энтальпию и (среднюю) кинетическую энергию во входном и выходном сечениях с количеством тепла, которое подводится или отводится между этими сечениями, и с работой, которую производят объемные силы над всеми элементами массы потока.

Сравним теперь это соотношение, полученное интегрированием по всем элементам массы потока внутри контрольного объема, с уравнением энергии (6.1), которое выведено путем приравнивания количеств энергии на *контрольной поверхности*. Оба уравнения выражают закон сохранения энергии; они различаются прежде всего слагаемым, выражающим работу. Техническая работа, входящая в уравнение как работа вала, выполненная на контрольной поверхности, из сравнения двух уравнений баланса энергии выражается так:

$$w_{t,1} = w_{12}^F + g(z_2 - z_1). \quad (6.8)$$

Она по существу равна работе, произведенной объемными силами над элементами потока. К объемным силам принадлежит также сила тяжести $K_s = -g\Delta m$, которая действует в отрицательном направлении вдоль оси z . Если в процессе течения высота z какого-либо элемента изменяется на dz , то над этим элементом производится работа $-g\Delta m dz$ (удельная работа $-gdz$). Поэтому в уравнении (6.8) член $g(z_2 - z_1)$ выражает отрицательную работу, произведенную силой тяжести над всеми элементами среды. Таким образом, правая часть уравнения (6.8) представляет собой работу объемных сил за вычетом силы тяжести, произведенную над элементами массы потока. Эта работа равна энергии, которая переносится через контрольную поверхность в виде технической работы.

Вращающееся рабочее колесо лопаточной машины, которое переносит техническую работу между валом и рабочим телом, действует на рабочее тело так же, как силовое поле. Отдельные элементы рабочего тела, проходя через вращающуюся решетку лопаток, ведут себя аналогично тому, как если бы они находились в потоке, текущем через силовое поле, которое их ускоряет, замедляет или оказывает на них воздействие в направлении их движения. Силы, действующие между потоком и вращающимся рабочим колесом, обеспечивают перенос работы между потоком рабочего тела и лопатками. Кратко изложенное здесь объяснение основ работы лопаточной машины с помощью поля сил, действующего на поток, более подробно обсуждается в книге Траупеля¹⁾.

Техническую работу и энергию диссипации можно связать дополнительным уравнением, в которое войдет закон изменения состояния потока. Чтобы получить это важное для расчета стационарных потоков соотношение, проинтегрируем уравнение (6.3), полученное из теоремы импульсов:

$$d(c^2/2) = -vdp + dw^S + dw^F$$

по всем элементам потока вещества внутри контрольного объема, изображенного на рис. 6.1. В результате получим

$$\frac{1}{2}(c_2^2 - c_1^2) = - \int_1^2 vdp + u_{12}^S + w_{12}^F.$$

В левой части этого уравнения стоит разность *средних* кинетических энергий потока во входном и выходном сечениях. Для вычисления интеграла в правой части нужно знать квазистатическое изменение состояния вещества в потоке $v = v(p)$ внутри контрольного объема. В рамках нашей одномерной трактовки v обозначает здесь осредненный по каждому поперечному сечению удельный объем, а p — среднюю по сечению величину давления.

Вместо работы объемных сил w_{12}^F введем, согласно уравнению (6.8), техническую работу $w_{t_{12}}$. Так как сумма работ перемещения по уравнению (6.7) равна энергии диссипации с обратным знаком, окончательно получаем

$$\int_1^2 vdp = w_{t_{12}} - \frac{1}{2}(c_2^2 - c_1^2) - g(z_2 - z_1) - \psi_{12}. \quad (6.9)$$

¹⁾ Traupel W., Thermische Turbomaschinen, Bd. 1, 2, Aufl., Springer, Berlin—Heidelberg—New York, 1966, S. 209—212. (См. также Дейч М. Е., Техническая газодинамика, изд-во «Энергия», М., 1974. — Прим. ред.)

Это основное соотношение справедливо лишь для таких контрольных объемов, через границы которых не переносится работа, произведенная напряжениями трения. Уравнение (6.9) связывает техническую работу и энергию диссипации со средними по поперечному сечению величинами параметров состояния вещества вдоль потока. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что в уравнение (6.9) не входят никакие «тепловые» величины —

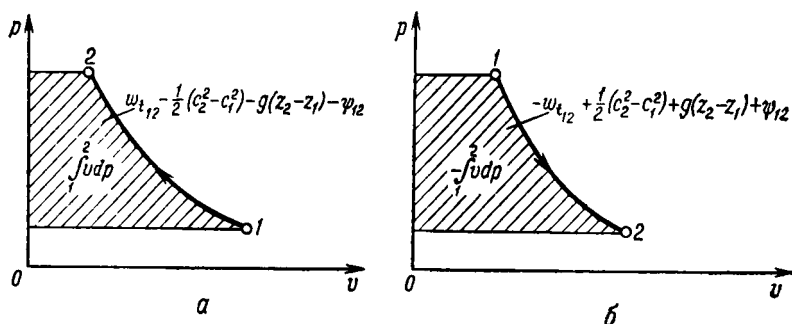


Рис. 6.2. Наглядное изображение уравнения (6.9) на p, v -диаграмме. a — повышение давления при изменении состояния; b — падение давления при изменении состояния.

ни количество тепла q_{12} , ни энтальпия вещества в потоке. Если стационарное течение обратимо, т. е. протекает без трения, то $\psi_{12} = 0$. Уравнение (6.9) переходит при этом в уравнение для $(w_{t_{12}})_{обр}$, выведенное на стр. 96.

Левой части уравнения (6.9) соответствует на p, v -диаграмме некоторая площадь, а именно площадь между осью p и кривой изменения состояния вещества, текущего от входного сечения 1 к выходному сечению 2. Если давление в потоке при течении через контрольный объем возрастает ($dp > 0$), то эта площадь равна подведенной технической работе за вычетом энергии диссипации и изменения кинетической и потенциальной энергий (рис. 6.2, a). Если же давление в потоке падает ($dp < 0$), то указанная площадь представляет собой сумму отведенной технической работы, энергии диссипации и изменения кинетической и потенциальной энергий (рис. 6.2, b):

$$-\int_1^2 v dp = \int_1^2 v (-dp) = -w_{t_{12}} + \frac{1}{2}(c_2^2 - c_1^2) + g(z_2 - z_1) + \psi_{12}.$$

Отсюда для энергии диссипации стационарного потока получаем

$$\psi_{12} = -\int_1^2 v dp + w_{t_{12}} - \frac{1}{2}(c_2^2 - c_1^2) - g(z_2 - z_1).$$

Но из Первого закона термодинамики для стационарных течений [уравнение (6.1)] следует

$$w_{t_{12}} - \frac{1}{2} (c_2^2 - c_1^2) - g(z_2 - z_1) = h_2 - h_1 - q_{12},$$

откуда получаем

$$\psi_{12} = - \int_1^2 v dp + h_2 - h_1 - q_{12} = \int_1^2 T ds - q_{12}.$$

Таким образом, формально в этом случае справедливо такое же соотношение, как для замкнутой системы (разд. 3.2.3). В интеграле

$$\int_1^2 T ds = q_{12} + \psi_{12}$$

под температурой T понимается осредненная по отдельным поперечным сечениям температура жидкости (газа), которая изменяется в направлении течения вполне определенным образом, зависящим от характера процесса между входным и выходным сечениями. Точно так же ds — изменение осредненной по каждому поперечному сечению энтропии жидкости (газа).

В гидромеханике охотно пользуются упрощающим предположением о *несжимаемости* вещества в потоке, т. е. считают $v = \text{const.}$ Это предположение вполне пригодно для капельных жидкостей (см. стр. 198) и может быть приемлемым приближением также и для газов, если перепады давлений невелики. Полагая в уравнении (6.9) $v = \text{const.}$, получим

$$w_{t_{12}} = v(p_2 - p_1) + \frac{1}{2} (c_2^2 - c_1^2) + g(z_2 - z_1) + \psi_{12}.$$

Рассматривая далее лишь процессы, в которых не подводится и не отводится техническая работа, т. е. так называемые процессы течения, и полагая $w_{t_{12}} = 0$ и $v = 1/\rho$, получим

$$(p + \frac{\rho}{2} c^2 + g\rho z)_2 - (p + \frac{\rho}{2} c^2 + g\rho z)_1 = -\rho\psi_{12}.$$

Это уравнение или соответствующее ему выражение для невязких течений, для которых $\psi_{12} = 0$, называется *уравнением Бернулли*.

Так как в несжимаемой жидкости нельзя произвести работу деформации, связанную с изменением объема, то для изменения внутренней энергии жидкости получаем выражение

$$u_2 - u_1 = u(T_2) - u(T_1) = q_{12} + \psi_{12}.$$

Как показано в примере 3.2 (стр. 133), внутренняя энергия несжимаемой жидкости зависит только от температуры. Если такая жидкость в процессе стационарного течения нагревается, то это может быть вызвано лишь подводом тепла или диссипацией энергии. При адиабатном процессе нагревание может происходить только вследствие трения, а не из-за повышения давления, как это происходит в сжимаемой жидкости или в газе. Так как

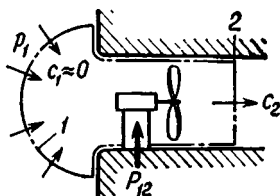


Рис. 6.3. Контрольная поверхность вокруг вентилятора.

$\psi_{12} > 0$, то несжимаемая жидкость при адиабатном процессе никогда не может охлаждаться.

Пример 6.1. Вентилятор, имеющий мощность привода $P_{12} = 1,60$ кВт, откачивает воздух с объемным расходом $\dot{V} = 1,25$ м³/с из большого помещения, давление в котором $p_1 = 990$ мбар, а температура $t_1 = 25^\circ\text{C}$ (рис. 6.3). В канале за вентилятором, отводящем воздух (площадь поперечного сечения $A_2 = 0,175$ м²), давление на $\Delta p = 8,5$ мбар выше, чем p_1 . Определить мощность, диссипируемую при работе вентилятора.

Для упрощения расчетов воздух принят несжимаемым, что допустимо вследствие небольшого перепада давления. Таким образом, плотность будем считать постоянной

$$\rho = p_1 / RT_1 = \frac{990 \text{ мбар}}{287 \text{ (Дж/(кг} \cdot \text{К))} \cdot 298\text{К}} = 1,16 \text{ кг/м}^3.$$

Диссипируемая мощность определяется выражением

$$\dot{\Psi}_{12} = \dot{m} \psi_{12} = \dot{V} \rho \psi_{12},$$

где

$$\psi_{12} = w_{t_{12}} - \left[v(p_2 - p_1) + \frac{1}{2} (c_2^2 - c_1^2) + g(z_2 - z_1) \right].$$

Входное сечение 1 контрольного объема, содержащего вентилятор, расположено так далеко от вентилятора, что можно положить $c_1 \approx 0$. Потенциальной энергией следует пренебречь, поэтому

$$\dot{\Psi}_{12} = P_{12} - \dot{V} \left[p_2 - p_1 + (\rho/2) c_2^2 \right].$$

Скорость в выходном сечении равна

$$c_2 = \dot{V} / A_2 = 1,25 \text{ (м}^3\text{/с)} / 0,175 \text{ (м}^2\text{)} = 7,1 \text{ м/с}.$$

Отсюда получаем

$$\begin{aligned} \dot{\Psi}_{12} &= 1,60 \text{ (кВт)} - 1,25 \text{ (м}^3\text{/с)} [8,5 \text{ (мбар)} + 29 \text{ (Н/м}^2\text{)}] = 1,60 \text{ (кВт)} - \\ &\quad - 1,25 (850 + 29) \text{ (Вт)} = 0,50 \text{ кВт}. \end{aligned}$$

Итак, теряется $0,50/1,60 = 31\%$ подведенной мощности.

6.1.3. Собственная работа.

Гидравлический коэффициент полезного действия

Преобразование энергии в стационарном течении описывается уравнением баланса энергии

$$q_{12} + w_{12} = h_2 - h_1 + \frac{1}{2} (c_2^2 - c_1^2),$$

в котором опущен член $g(z_2 - z_1)$, выражающий изменение потенциальной энергии. Следующее отсюда уравнение

$$w_{12} - \frac{1}{2} (c_2^2 - c_1^2) = h_2 - h_1 - q_{12} \quad (6.10)$$

содержит в левой части только неограниченно преобразующиеся виды механической энергии, т. е. эксергию. В правой части записаны «тепловые» виды энергии, которые лишь частично состоят из эксергии.

Итак, уравнение (6.10) описывает превращение механической энергии в тепло (и обратно) в стационарном течении. Левая часть уравнения (6.10), т. е.

$$w_{12}^e \equiv w_{12} - \frac{1}{2} (c_2^2 - c_1^2) = \left(w_{12} + \frac{1}{2} c_1^2 \right) - \frac{1}{2} c_2^2,$$

выражает избыток подведенной механической энергии над отводимой из контрольного объема механической энергией. Эта разность энергий превращается в термическую энергию, так как она равна приросту термической энергии $h_2 - (h_1 + q_{12})^1$. Согласно Дзангу²⁾, назовем величину w_{12}^e *собственной работой* стационарного течения. При $w_{12}^e > 0$ собственная работа выражает ту часть подведенной механической энергии, которая при стационарном течении превращается в термическую энергию. Если же величина w_{12}^e отрицательна, то собственная работа выражает ту часть подведенной термической энергии, которая может быть преобразована в механическую энергию.

Преобразование механической энергии в термическую обычно осуществляется в компрессоре, к которому подводится техническая работа, а также в диффузоре — специально спроектированном канале, в котором высокая кинетическая энергия потока рабочего тела превращается в энтальпию без подвода технической работы. Превращение термической энергии в механическую ($w_{12}^e < 0$) происходит в турбине; она отдает механическую энер-

¹⁾ Термин «термическая энергия», который вводится без определения, следует здесь, по-видимому, понимать как «энтальпия». — *Прим. ред.*

²⁾ Dzung L. S., см. примечание на стр. 277.

гию (собственную работу) в виде технической работы, вследствие чего энтальпия потока уменьшается. В сопле кинетическая энергия потока увеличивается за счет энтальпии без отвода технической работы.

Будем называть процессы, в которых техническая работа $w_{1,2}$ равна нулю, *процессами течения*. В таких процессах отсутствует какое-либо устройство для подвода или отвода технической работы внутри контрольной поверхности. Собственная работа в процессе течения сводится, таким образом, к изменению кинетической энергии потока, поскольку она является единственной представляющей интерес механической формой энергии, если отвлечься от потенциальной энергии, которой мы пренебрегли. Напротив, в *рабочих процессах* $w_{1,2} \neq 0$. В большинстве случаев здесь можно пренебречь изменением кинетической энергии, и тогда собственная работа совпадает с технической работой. При более точных расчетах необходимо все же наряду с $w_{1,2}$ учитывать также изменение кинетической энергии. Понятие собственной работы в равной мере охватывает оба типа процессов — процессы течения и рабочие процессы, поэтому следующие далее соотношения применимы в общем случае. Ниже более подробно рассмотрены отдельно процессы течения (разд. 6.2) и рабочие процессы (разд. 6.4).

Преобразование термической энергии в механическую ограничивается Вторым законом термодинамики (разд. 3.3.1). Поэтому для собственной работы также возникают ограничения, определяемые Вторым законом. Чтобы найти их, введем в уравнение (6.9) собственную работу и получим

$$w_{12}^e = \int_1^2 v dp + \psi_{12}.$$

В обратимом процессе энергия диссипации равна нулю и собственная работа вычисляется из закона изменения состояния

$$(w_{12}^e)_{\text{обр}} = \int_1^2 v dp.$$

Сравним теперь необратимое стационарное течение с обратимым, в котором происходит *такое же* изменение состояния вещества. При этом получим

$$w_{12}^e = (w_{12}^e)_{\text{обр}} + \psi_{12} \geq \int_1^2 v dp,$$

ибо в силу Второго закона $\psi_{12} \geq 0$. Собственная работа, затраченная при необратимом процессе, больше, чем при обратимом,

на величину энергии диссипации. Чтобы осуществить некоторое определенное изменение состояния потока вещества, например повысить его давление в компрессоре или в диффузоре, при обратимом ведении процесса количество механической энергии $(w_{12}^e)_{обр}$, превращаемой в термическую энергию, должно быть минимальным. При необратимом ведении процесса это минимальное количество возрастает на величину диссипируемой механической энергии, также переходящей в термическую энергию.

Для механической энергии, полученной из термической энергии, справедливо соотношение

$$-w_{12}^e = (-w_{12}^e)_{обр} - \psi_{12} \leq -\int_1^2 v dp.$$

Чтобы такое преобразование энергии было возможным, давление в потоке должно уменьшаться, ибо только при $dp < 0$ положительный интеграл $-\int v dp$ определяет наивыгоднейшую собственную работу, получаемую при обратимом процессе. При необратимом процессе и таком же изменении состояния потока собственная работа, которую можно получить, меньше на величину энергии диссипации: в механическую энергию превращается меньшее количество термической энергии, чем при обратимом процессе с тем же изменением состояния. Таким образом, Второй закон термодинамики устанавливает верхний предел для преобразования термической энергии в механическую, тогда как для преобразования энергии в обратном направлении такого предела не существует. Здесь мы снова встречаемся с асимметрией в отношении направления преобразования энергии, о которой говорилось в разд. 3.3.1.

Чтобы указать величину энергии диссипации для стационарного процесса течения, часто пользуются *гидравлическим коэффициентом полезного действия*. Его определяют для процесса сжатия ($dp > 0$) в виде

$$\eta_{hk} \equiv \frac{dw_{обр}^e}{dw^e} = \frac{v dp}{v dp + d\psi}$$

и аналогично для процесса расширения ($dp < 0$) в виде

$$\eta_{he} \equiv \frac{-dw^e}{-dw_{обр}^e} = \frac{-v dp - d\psi}{-v dp} = 1 - \frac{d\psi}{-v dp}.$$

Таким образом, сравнивается собственная работа необратимого процесса с собственной работой обратимого процесса при одном и том же изменении состояния потока вещества. Но гидравлический коэффициент полезного действия не столько описывает отклонения от этого идеализированного процесса, сколько связывает численным множителем собственную работу и диссипируе-

мую энергию с ходом процесса изменения состояния. В самом деле, из определения η_{hk} и η_{he} следует, что для процессов сжатия

$$dw^e = (1/\eta_{hk}) v dp$$

и

$$d\psi = (1/\eta_{hk} - 1) v dp,$$

а для процессов расширения

$$-dw^e = \eta_{he} (-v dp)$$

и

$$d\psi = (1 - \eta_{he}) (-v dp).$$

Если известен закон изменения состояния $v = v(p)$, то собственную работу и энергию диссипации можно определить путем интегрирования этих выражений. При этом в большинстве случаев гидравлический коэффициент полезного действия считают постоянным или для него принимают некоторое подходящим образом выбранное среднее значение, определенное по результатам непосредственного опыта или из других экспериментальных данных. Но закон изменения состояния редко бывает известен. Поэтому его часто аппроксимируют *политропой*

$$pv^n = p_1 v_1^n$$

с постоянным показателем политропы n . В этой связи гидравлический к. п. д. называют политропным к. п. д.

Пример 6.2. Адиабатный компрессор газотурбинной установки¹⁾ засасывает воздух в состоянии $p_1 = 0,96916$ бар²⁾, $t_1 = 25,3^\circ$ С и сжимает его до давления $p_2 = 4,253$ бар, причем измеренная температура на выходе из компрессора равна $t_2 = 202,8^\circ$ С. Определить собственную работу w_{12}^e , энергию диссипации и средний гидравлический к. п. д. процесса сжатия $\bar{\eta}_{hk}$. Величины кинетической энергии пренебрежимо малы.

Так как кинетическая энергия не играет никакой роли, в силу условия $q_{12} = 0$, считая воздух идеальным газом, получаем для собственной работы выражение

$$w_{12}^e = w_{t_{12}} = h_2 - h_1 = \left[c_{p_m}^0 \right]_0^{t_2} t_2 - \left[c_{p_m}^0 \right]_0^{t_1} t_1.$$

Выписывая средние значения теплоемкостей из табл. 10.7, находим

$$w_{12}^e = 1,011 \cdot 202,8 - 1,004 \cdot 25,3 = 179,6 \text{ кДж/кг.}$$

Это механическая энергия, превращенная при сжатии в термическую энергию, т. е. в энтальпию воздуха.

¹⁾ Данные соответствуют результатам экспериментов, проведенных в 1939 г. с компрессором первой газотурбинной установки для получения электроэнергии (установка с полезной мощностью 4000 кВт, Нёншаттель, Швейцария). См. Kruschnik J., Die Gasturbine, 2 Aufl., Springer, Wien, 1960, S. 569—574.

²⁾ Здесь, как и во многих других примерах, некоторые исходные величины даны с точностью, не соответствующей реальным условиям задачи и принятым допущениям (например, об идеальности газа). — Прим. ред.

Средний гидравлический к. п. д. процесса сжатия определяется выражением

$$\bar{\eta}_{hk} = \left(\int_1^2 v dp \right) / w_{12}^e.$$

Так как закон изменения состояния 12 неизвестен, принимаем политропный процесс

$$pv^n = p_1 v_1^n = p_2 v_2^n.$$

Чтобы определить показатель политропы n , введем вместо удельных объемов температуры в соответствии с уравнением состояния идеального газа. Тогда получим

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{(n-1)/n},$$

откуда по измеренным значениям T и p определяем показатель политропы $n = 1,461$. Теперь можно вычислить интеграл вдоль пути процесса изменения состояния

$$\begin{aligned} \int_1^2 v dp &= p_1 v_1 \int_1^2 (p/p_1)^{-1/n} d(p/p_1) = \frac{n}{n-1} p_1 v_1 [(p_2/p_1)^{(n-1)/n} - 1] = \\ &= \frac{n}{n-1} R (T_2 - T_1) = 161,8 \text{ кДж/кг.} \end{aligned}$$

Он представляет собой собственную работу *обратимого* процесса, которую нужно было бы затратить для «политропного» сжатия воздуха. Такой процесс нельзя осуществить в адиабатном компрессоре, поскольку при этом необходимо подвести тепло

$$(q_{12})_{\text{обр}} = h_2 - h_1 - \int_1^2 v dp = 179,6 - 161,8 = 17,8 \text{ кДж/кг.}$$

В реальном процессе эта энергия диссипирует:

$$\psi_{12} = \int_1^2 T ds = 17,8 \text{ кДж/кг;}$$

она подводится в виде технической работы и превращается в термическую энергию, а именно в энтальпию воздуха. Наконец, гидравлический к. п. д., который здесь следует назвать политропным к. п. д., получается равным

$$\bar{\eta}_{hk} = \bar{\eta}_{\text{пол}} = 161,8/179,6 = 0,901.$$

6.2. ПРОЦЕССЫ ТЕЧЕНИЯ

Стационарные процессы, в которых $w_{1,2} = 0$, мы назвали процессами течения. Эти процессы происходят в таких каналах, в которых нет никаких устройств для подвода или отвода техни-

ческой работы, например в трубопроводах, соплах, теплообменниках и других аппаратах. Как и в разд. 6.1.3, в следующих разделах мы пренебрегаем в уравнении баланса энергии членом $g(z_2 - z_1)$, выражающим изменение потенциальной энергии.

Процессы течения сжимаемых потоков, т. е. процессы, в которых происходят значительные изменения плотности вещества, рассматриваются в *газодинамике*, составляющей часть *гидроаэромеханики*. Следующие далее разделы могут служить введением в газодинамику, причем на первый план здесь выступают основные термодинамические соотношения¹⁾.

6.2.1. Процессы течения с подводом тепла

Если к потоку в стационарном процессе течения подводится (или от него отводится) тепло, то справедливо соотношение

$$q_{12} = h_2 - h_1 + \frac{1}{2} (c_2^2 - c_1^2). \quad (6.11)$$

Это соотношение используется для расчета процессов, которые протекают в нагревательных или охлаждающих аппаратах, например в парогенераторах, воздухоподогревателях, холодильниках или конденсаторах. Энтальпию и кинетическую энергию потока часто объединяют в один член — *полную энтальпию* (удельную)

$$h^+ \equiv h + c^2/2.$$

Тогда из уравнения (6.11) получим

$$q_{12} = h_2^+ - h_1^+.$$

Количество тепла, подводимое или отводимое в стационарном процессе течения, равно изменению полной энтальпии потока вещества.

Изменение кинетической энергии потока получим из уравнения (6.9)

$$\frac{1}{2} (c_2^2 - c_1^2) = - \int_1^2 v dp - \psi_{12}.$$

¹⁾ Подробное изложение газодинамики имеется в следующих работах: Shapiro A. H., *The Dynamics and Thermodynamics of Compressible Fluid Flow*, Vol. I + II, The Ronald Press Co., New York, 1953; Becker E., *Gasdynamik*, Stuttgart-Teubner, 1966; Sauer R., *Einführung in die theoretische Gasdynamik*, 3. Aufl., Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1960. (Первое издание имеется в русском переводе: Зауэр Р., *Введение в газовую динамику*, ОГИЗ — Гостехиздат, М.—Л., 1947; см. также примечание на стр. 198.— *Прим. ред.*)

Так как $\psi_{12} \geq 0$, поток может ускориться ($c_2 > c_1$) лишь в случае, когда давление падает в направлении течения ($dp < 0$). В большинстве процессов течения с подводом или отводом тепла изменением кинетической энергии можно пренебречь по сравнению с изменением количества тепла и соответственно энтальпии. Такое предположение приемлемо для большинства теплообменных аппаратов. Возникающее в этих аппаратах падение давления не приводит к какому-либо заметному ускорению потока, а служит только для преодоления сопротивления трения. Тогда имеем

$$\psi_{12} = - \int_1^2 v dp \geq 0, \quad (6.12)$$

причем $dp \leq 0$.

Потери эксергии в процессе течения с трением связаны с энергией диссипации. Согласно разд. 6.1.2, энергия диссипации

$$d\psi = T ds - dq = T ds_{\text{необр}}$$

пропорциональна приросту энтропии. Поэтому для потери эксергии получаем

$$d(d_e) = T_{o,c} ds_{\text{необр}} = (T_{o,c}/T) d\psi.$$

Таким образом, диссипация приводит к тем большим потерям энергии, чем ниже температура T текущего вязкого потока. Для процесса течения с пренебрежимо малым изменением кинетической энергии из уравнения (6.12) имеем

$$d\psi = -v dp;$$

отсюда потери эксергии

$$d(d_e) = T_{o,c} \left(-\frac{v}{T} \right) dp = T_{o,c} \frac{v}{T} (-dp).$$

Потери эксергии, связанные с падением давления ($-dp$), тем больше, чем больше удельный объем вещества и чем меньше его температура. При одинаковых температурах одно и то же падение давления обуславливает в потоке газа значительно большие потери эксергии, чем в потоке жидкости.

6.2.2. Скорость звука

В сжимаемой среде возникают изменения плотности, которые в большинстве случаев обусловлены разностью давлений. Поэтому градиент давления при изменении плотности является важным параметром в изучении процессов течения сжимаемых сред. Он связан со скоростью звука в потоке вещества, к расчету которой мы теперь и обратимся.

Звуковая волна представляет собой периодические колебания (с малой амплитудой) давления и плотности, которые распространяются в сжимаемой среде с некоторой определенной скоростью — со скоростью звука. Такая волна давления может быть создана, например, небольшим перемещением поршня, показанного на рис. 6.4. Фронт волны движется со скоростью u в покая-

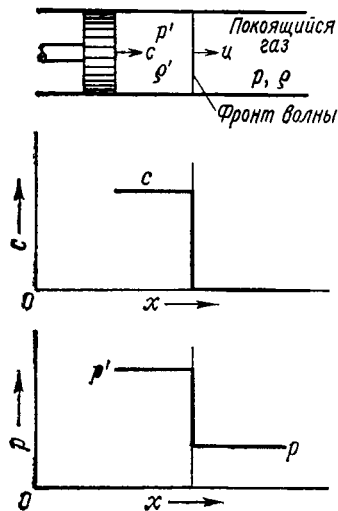


Рис. 6.4. Волна давления перед движущимся поршнем, распространяющаяся слева направо со скоростью u .

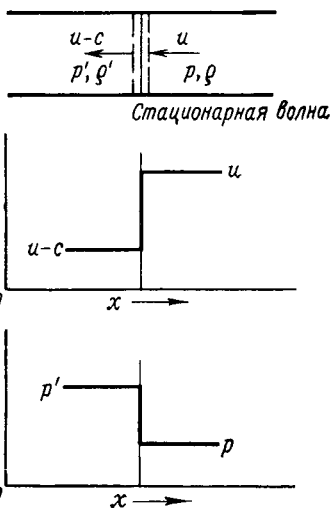


Рис. 6.5. Неподвижный фронт волны.

ющему веществу, давление в котором p , а плотность ρ . Движущийся поток слева от фронта волны имеет скорость c , давление $p' > p$ и плотность ρ' .

Чтобы определить скорость u волны в функции параметров состояния вещества, возьмем систему отсчета, движущуюся вместе с волной. В этой системе координат фронт волны неподвижен, а поток набегаёт справа со скоростью u и течёт далее влево со скоростью $u - c$ (рис. 6.5). Применим теперь уравнение неразрывности и теорему импульсов к контрольному объёму, охватывающему газ между двумя поперечными сечениями непосредственно перед фронтом неподвижной волны и за ним. Для этих сечений массовая плотность тока постоянна:

$$\rho u = \rho' (u - c). \quad (6.13)$$

Согласно теореме импульсов изменение количества движения в единицу времени равно результирующей сил, действующих на

систему. Для контрольного объема, через который протекает стационарный поток газа, изменение количества движения равно разности потоков импульса на входе и на выходе

$$\dot{m}(u - c) - \dot{m}u = A\rho'(u - c)^2 - A\rho u^2,$$

где через A обозначена площадь поперечного сечения. Толщина контрольного объема, ограничивающего фронт волны, так мала, что силами трения на границах можно пренебречь. Тогда нужно учесть лишь силы давления на оба поперечных сечения, равнодействующая которых равна $A(p - p')$. Поэтому из теоремы импульсов получаем

$$\rho'(u - c)^2 - \rho u^2 = p - p'. \quad (6.14)$$

Исключив из уравнений (6.13) и (6.14) скорость c , находим выражение для искомой скорости u , с которой распространяется волна давления

$$u = \left(\frac{\rho'}{\rho} \frac{p - p'}{\rho - \rho'} \right)^{1/2}.$$

Заметим теперь, что амплитуда звуковых волн мала, и сделаем предельный переход $p' \rightarrow p$, $\rho' \rightarrow \rho$. Тогда получаем $\rho'/\rho = 1$, а второй множитель превращается в производную $(\partial p / \partial \rho)_s$. Как впервые установил Лаплас, изменения давления и плотности в звуковой волне протекают адиабатно. Из-за малой амплитуды можно (по крайней мере для малых частот) считать процесс обратимым и, следовательно, принять изэнтропное изменение состояния. При этих предположениях скорость звука, которую мы обозначим через a , становится параметром состояния вещества в потоке

$$a = \sqrt{(\partial p / \partial \rho)_s} = v \sqrt{-(\partial p / \partial v)_s}.$$

Она связана с видом изэнтропы на p, ρ - или p, v -диаграмме и, следовательно, с введенным на стр. 228 показателем изэнтропы k

$$a = \sqrt{pvk}.$$

Так же как и k , скорость звука можно вычислить с помощью термического уравнения состояния вещества и функции $c_p^0(T)$ (стр. 228).

Для идеального газа снова получают наиболее простые соотношения; так как в этом случае $k = \kappa(T) = c_p^0(T)/c_v^0(T)$, то a останется функцией только температуры

$$a = \sqrt{\kappa(T) R(T)} = \sqrt{\kappa(T) (R_M/M) T}.$$

Поскольку $\kappa(T)$ слабо изменяется в зависимости от температуры, скорость звука возрастает примерно пропорционально корню квадратному из термодинамической температуры. Она больше для идеальных газов, имеющих малую молекулярную массу M , особенно для H_2 и He.

Таблица 6.1

Скорость звука в идеальных газах при $0^\circ C$

Газ	He	Ar	H_2	N_2	O_2	Воздух	CO_2	H_2O
a , м/с	970	307	1234	337	315	333	259	410

Отношение скорости течения c к скорости звука a в одной и той же точке стационарного потока называют *числом Маха*¹⁾ $M = c/a$. Течения с $M < 1$ называются *дозвуковыми*, а течения с $M > 1$ — *сверхзвуковыми*.

6.2.3. Прямой скачок уплотнения

Рассмотрим фронт возмущения, распространяющийся относительно потока со сверхзвуковой скоростью. Такой фронт возмущения (ударная волна) образуется, например, перед быстро летящим телом или при определенных условиях в канале, по которому течет среда со сверхзвуковой скоростью. Ширина этой возмущенной зоны, в которой резко изменяются давление, плотность, температура и скорость, крайне мала; по порядку величины она равна длине свободного пробега молекулы. При макроскопическом рассмотрении возникает правильный разрыв, фронт, на котором параметры состояния изменяются скачкообразно. Здесь рассматривается лишь случай плоского фронта возмущения, который движется в среде перпендикулярно своей плоскости. В этом случае говорят о *прямом*, или *нормальном*, скачке уплотнения.

Скачок уплотнения проще всего рассмотреть, пользуясь такой же системой отсчета, как в предыдущем разделе, т. е. системой, движущейся вместе со скачком. В этой системе координат поток набегает со сверхзвуковой скоростью c_x на неподвижный скачок уплотнения и после пересечения фронта скачка течет со скоростью c_y в направлении от скачка (рис. 6.6). Все осталь-

¹⁾ Мах Эрнст (1838—1916) — австрийский физик. Особенно известен своим вкладом в историю и философию естествознания. См., в частности, Mach E., Die Prinzipien der Wärmehre, 2 Aufl., Barth, Leipzig, 1900.

ные параметры состояния перед скачком также обозначим индексом x , а параметры за скачком — индексом y .

Не зная ничего более точно о процессах в зоне скачка, мы можем связать параметры состояния перед скачком и за ним, используя уравнения сохранения массы, энергии и импульса. Согласно уравнению неразрывности, массовая плотность тока остается постоянной:

$$c_x \rho_x = c_y \rho_y. \quad (6.15)$$

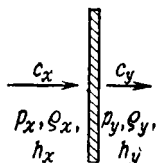


Рис. 6.6. Параметры состояния перед прямым скачком уплотнения и за ним.

Так как процессы в зоне скачка адиабатны, согласно Первому закону термодинамики полная энтальпия $h + c^2/2$ постоянна, т. е.

$$h_x + c_x^2/2 = h_y + c_y^2/2. \quad (6.16)$$

По теореме импульсов изменение количества движения, которое возникает в потоке при переходе через фронт скачка, равно равнодействующей сил давления (см. стр. 291). Тогда из равенства

$$\dot{m}(c_y - c_x) = A(p_x - p_y)$$

с учетом выражения

$$\dot{m} = A c_x \rho_x = A c_y \rho_y$$

получаем соотношение

$$p_x + \rho_x c_x^2 = p_y + \rho_y c_y^2. \quad (6.17)$$

Вместе с термическим и калорическим уравнениями состояния потока

$$v = v(T, p), \quad h = h(T, p)$$

в нашем распоряжении теперь имеется пять уравнений, с помощью которых можно рассчитать величины c_y , $\rho_y = 1/v_y$, p_y , T_y и h_y по известным параметрам состояния перед скачком (с индексом x).

Возьмем теперь некоторое фиксированное состояние x перед скачком уплотнения и исследуем, какие общие соображения можно высказать относительно состояния y . При этом для наглядности воспользуемся h, s -диаграммой и будем считать также заданной зависимость для энтропии среды $s = s(T, p)$. Сначала исключим из уравнения баланса энергии неизвестную скорость c_y с помощью уравнения неразрывности. Получим

$$h_y = h_x + (c_x^2/2)[1 - (v_y/v_x)^2]. \quad (6.18)$$

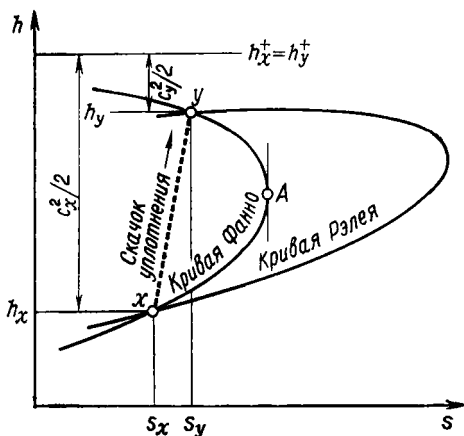


Рис. 6.7. Точки пересечения кривых Фанно и Рэля, определяющие состояния перед прямым скачком уплотнения и за ним.

Каждому заданному значению v_y это уравнение ставит в соответствие определенную энтальпию h_y , причем с помощью уравнений состояния можно вычислить также соответствующую энтропию s_y . На h, s -диаграмме все эти состояния (h_y, s_y) образуют кривую, проходящую также через состояние x и называемую *кривой Фанно*¹⁾ (рис. 6.7). Таким образом, кривая Фанно связывает все состояния с одинаковой массовой плотностью тока и в то же время с одинаковой полной энтальпией. Поскольку этим условиям должны удовлетворять оба состояния x и y , кривая Фанно, проходящая через состояние x , является геометрическим местом искомых состояний y за скачком.

Второе геометрическое место дает нам связь, определяемая уравнениями (6.15) и (6.17). Исключая снова c_y , получим

$$p_y = p_x + (c_x^2/v_x)(1 - v_y/v_x). \quad (6.19)$$

¹⁾ По имени Г. Фанно, который впервые указал на эти кривые в 1904 г. в своей дипломной работе, выполненной в Цюрихском политехническом институте.

Поэтому каждому заданному значению v , соответствует некоторое давление p_y . С помощью уравнений состояния по v_y и p_y получаем также значения h_y и s_y , так что на h, s -диаграмме можно провести вторую кривую — кривую Рэля¹⁾. Она связывает все состояния с одинаковой массовой плотностью тока, которые переходят одно в другое посредством процесса течения без трения (поскольку при использовании теоремы импульсов, которая привела к уравнению (6.17), силами трения пренебрегалось из-за бесконечно малой толщины скачка уплотнения).

Две точки пересечения кривой Фанно с кривой Рэля определяют состояния x и y перед скачком уплотнения и за ним соответственно (рис. 6.7). Как показывает h, s -диаграмма, h_y больше h_x ; давление p_y и энтропия s_y за скачком также больше, чем перед ним. Так как энтропия в адиабатном процессе не может уменьшиться, то не существует скачка уплотнения, в котором происходит скачкообразное изменение от состояния y к состоянию x , поскольку это противоречило бы Второму закону термодинамики. Наконец, чтобы исследовать изменение скорости в прямом скачке уплотнения, рассмотрим сначала такое состояние A на кривой Фанно, в которой она имеет вертикальную касательную на h, s -диаграмме. В этой точке

$$T ds = dh - v dp = 0$$

и, кроме того,

$$dh + c dc = 0,$$

так как на кривой Фанно полная энтальпия постоянна, а из уравнения неразрывности следует

$$d\left(\frac{c}{v}\right) = \frac{dc}{v} - \frac{c}{v^2} dv = 0.$$

Исключая из этих трех уравнений dh и dc , получим скорость в точке A

$$c^2 = -v^2 (\partial p / \partial v)_s = (\partial p / \partial \rho)_s = a^2.$$

Итак, в точке A достигается скорость звука. Поскольку на кривой Фанно полная энтальпия $h + c^2/2$ остается постоянной, нижняя ветвь этой кривой, где $h < h_A$, соответствует состояниям со сверхзвуковой скоростью $c > a$, т. е. числам Маха $M > 1$. В соответствии с этим верхней ветви отвечают состояния с дозвуковой скоростью. Для скачка уплотнения это означает, что все-

¹⁾ Лорд Рэлей (1842—1919) — английский физик; особую известность получили его работы в области акустики. Он открыл в 1894 г. элемент аргон и в 1904 г. получил Нобелевскую премию по физике.

гда существует неравенство $c_x > a > c_y$. При переходе через скачок уплотнения поток, движущийся со сверхзвуковой скоростью, скачкообразно приобретает дозвуковую скорость. Обратный переход (скачок разрежения) невозможен, так как он приводил бы к уменьшению энтропии в адиабатной системе.

Пример 6.3. Перед быстро летящим телом образуется ударная волна, как показано на рис. 6.8. Пусть относительно летящего тела воздух движется с числом Маха $M_x = 2,50$ при давлении $p_x = 0,265$ бар и температуре $t_x = -50^\circ\text{C}$. Определить состояние y за скачком, а также давление p_{0y} и температуру T_{0y} на поверхности летящего тела, где относительная скорость $c_{0y} = 0$. При

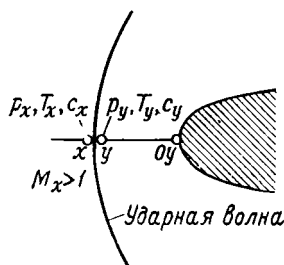


Рис. 6.8. Ударная волна перед быстро летящим телом.

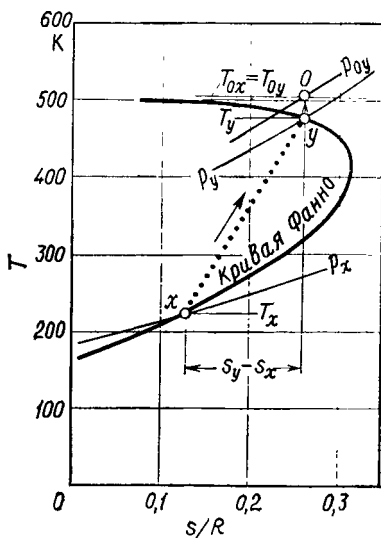


Рис. 6.9. T, s -диаграмма с кривой Фанно и скачком уплотнения.

этом изменение состояния воздуха за скачком можно считать изэнтропным ($s_{0y} = s_y$).

Три состояния — x , y и $0y$ — представлены на T, s -диаграмме (рис. 6.9). Для расчета параметров состояния будем рассматривать воздух как идеальный газ с постоянным значением c_p^0 и соответственно с постоянным $\chi = c_p^0 / c_v^0 = 1,400$. Тогда из уравнения (6.18) для кривой Фанно получаем

$$T_y = T_x + \frac{c_x^2}{2c_p^0} [1 - (v_y/v_x)^2].$$

Введем теперь число Маха и положим

$$c_x^2 = M_x^2 a_x^2 = M_x^2 \chi R T_x.$$

Отсюда находим

$$T_y/T_x = 1 + [(\chi - 1)/2] M_x^2 [1 - (v_y/v_x)^2]; \quad (6.20a)$$

таким же способом из уравнения (6.19) кривой Рэля получаем

$$p_y/p_x = 1 + \chi M_x^2 (1 - v_y/v_x). \quad (6.20б)$$

Наконец, из уравнения состояния идеального газа следует

$$v_y/v_x = (T_y/T_x)/(p_y/p_x). \quad (6.20в)$$

Таким образом, в нашем распоряжении имеются три уравнения для отношений температур, давлений и удельных объемов, которые решаются методом итераций. Сначала мы оцениваем величину v_y/v_x и вычисляем T_y/T_x и p_y/p_x из уравнений (6.20а) и (6.20б).

Значения этих величин определяют, согласно уравнению (6.20в), новое значение v_y/v_x , и процесс итераций продолжается.

Расчет достаточно быстро сходится и дает значения

$$v_y/v_x = 0,3000, \quad T_y/T_x = 2,1375 \text{ и } p_y/p_x = 7,125.$$

Отсюда получаем $T_y = 477 \text{ К}$ ($t_y = 204^\circ \text{ С}$) и $p_y = 1,888 \text{ бар}$. Давление и температура значительно возрастают при переходе через прямой скачок. Для скорости из уравнения неразрывности имеем

$$c_y = (v_y/v_x) c_x,$$

что при скорости звука $a_x = 299,5 \text{ м/с}$ и $c_x = 2,50a_x = 749 \text{ м/с}$ определяет, наконец, значение относительной скорости воздуха за скачком $c_y = 225 \text{ м/с}$.

Если от этой скорости поток воздуха адиабатно тормозится до $c_{0y} = 0$, то из Первого закона термодинамики следует

$$h_y + c_y^2/2 = h_{c_y}$$

или

$$T_{0y} = T_y + c_y^2/2c_p^0 = 477 \text{ (К)} + \frac{225^2 \text{ (м}^2/\text{с}^2)}{2 \cdot 1,004 \text{ [кДж/(кг} \cdot \text{К)]}} = 502 \text{ К}.$$

В предположении изэнтропического течения находим давление (давление торможения, или полное давление)

$$p_{0y} = p_y (T_{0y}/T_y)^{c_p^0/R} = 2,26 \text{ бар}.$$

При переходе через скачок уплотнения и при адиабатном торможении температура воздуха значительно повышается. Поэтому предположение $c_p^0 = \text{const}$, на котором основан проведенный расчет, справедливо лишь приближенно. Если учесть в уравнении кривой Фанно (6.18) истинную зависимость энтальпии от температуры для средних значений удельных теплоемкостей из табл. 10.7, то получим следующие значения параметров состояния за скачком: $t_y = 202,6^\circ \text{ С}$ и $p_y = 1,890 \text{ бар}$. Они мало отличаются от значений, полученных в предположении $c_p^0 = \text{const}$. Таким образом, это предположение, которым в большинстве случаев пользуются при газодинамических расчетах, в настоящем случае оправдывается.

6.2.4. Адиабатные процессы течения

Адиабатные процессы течения часто встречаются в технике. Течения в трубах, соплах, диффузорах, дроссельных устройствах (диафрагмах, клапанах) в большинстве случаев можно рассматривать как адиабатные процессы. Возникающие, несмотря на

изоляция, тепловые потоки в общем случае пренебрежимо малы. При $q_{12} = 0$ из уравнений разд. 6.2.1 получаем

$$h_2 - h_1 + \frac{1}{2} (c_2^2 - c_1^2) = 0, \quad (6.21)$$

или

$$h_2^+ = h_2 + \frac{1}{2} c_2^2 = h_1 + \frac{1}{2} c_1^2 = h_1^+.$$

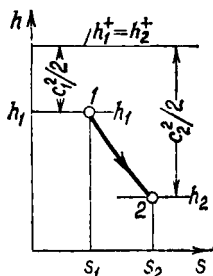


Рис. 6.10. Полная энтальпия $h^+ = h + c^2/2$ в адиабатных процессах течения (остается постоянной).

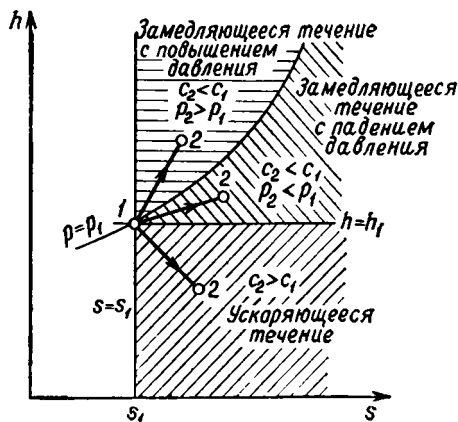


Рис. 6.11. Области конечного состояния 2 для различных адиабатных процессов течения при начальном состоянии 1.

В адиабатных процессах течения полная энтальпия $h^+ = h + c^2/2$ остается постоянной; прирост кинетической энергии потока равен уменьшению его энтальпии (рис. 6.10). Скорость на выходе c_2 определяется из уравнения (6.21)

$$c_2 = \sqrt{2(h_1 - h_2) + c_1^2}.$$

Эти уравнения справедливы как для обратимых, так и для необратимых процессов, т. е. и для течений с трением, ибо они выражают только закон сохранения энергии.

Некоторое представление о допустимых с точки зрения Второго закона термодинамики адиабатных процессах получается с помощью h, s -диаграммы (рис. 6.11). От произвольно заданного начального состояния 1 можно перейти лишь к таким конечным состояниям, для которых

$$s_2 \geq s_1.$$

Кроме того, должно выполняться уравнение, справедливое для любых процессов течения:

$$\frac{1}{2} (c_2^2 - c_1^2) = - \int_1^2 v dp - \psi_{12}. \quad (6.22)$$

Мы будем различать три случая.

Поток ускоряется ($c_2 > c_1$), когда в соответствии с уравнением (6.21) его энтальпия уменьшается. Конечные состояния этого адиабатного процесса течения лежат на h, s -диаграмме между изэнтропой $s = s_1$ и изэнтальпой $h = h_1$; в этой области согласно уравнению (6.22), давление также всегда падает. Если достигаются состояния, лежащие справа от изобары $p = p_1$ и выше изэнтальпы $h = h_1$, то поток, несмотря на падение давления, тормозится. В таких процессах энергия диссипации ψ_{12} столь велика, что она превышает величину (положительного) интеграла в уравнении (6.22); поэтому $c_2 < c_1$, хотя $dp < 0$. Возрастание давления в замедленном течении происходит лишь тогда, когда уменьшение кинетической энергии так велико, что оно превышает энергию диссипации, и выполняется неравенство

$$\int_1^2 v dp = \frac{1}{2} (c_1^2 - c_2^2) - \psi_{12} > 0.$$

При этом поток достигает состояний, которые на h, s -диаграмме лежат выше изобары $p = p_1$ и справа от изэнтропы $s = s_1$. Это — область диффузорных течений, которые более подробно рассматриваются в разд. 6.2.5.

В качестве важнейшего примера адиабатного процесса течения изучим теперь течение с трением в адиабатной трубе постоянного поперечного сечения. Во всех поперечных сечениях такой трубы массовая плотность тока

$$\dot{m}/A = c/v = c\rho = c_1\rho_1$$

и полная энтальпия

$$h^+ = h + \frac{1}{2} c^2 = h_1 + \frac{1}{2} c_1^2 = h_1^+$$

постоянны. Согласно результатам разд. 6.2.3, отсюда следует, что все состояния потока лежат на кривой Фанно

$$h + \frac{v^2}{2} \left(\frac{c_1}{v_1} \right)^2 = h + \frac{v^2}{2} \left(\frac{\dot{m}}{A} \right)^2 = h_1^+.$$

Для каждого (статического) начального состояния (h_1, s_1) или соответственно (h_1, v_1) существует много кривых Фанно, которые

отвечают различным значениям начальной скорости s_1 и, следовательно, массовой плотности тока \dot{m}/A (рис. 6.12).

На кривых Фанно, показанных на рис. 6.12, скорость текущего в трубе потока увеличивается до тех пор, пока в состояниях, обозначенных на рисунке точкой A , где касательная вертикальна, достигается максимально возможная скорость, равная скорости звука. Дальнейшее увеличение скорости и связанное с ним

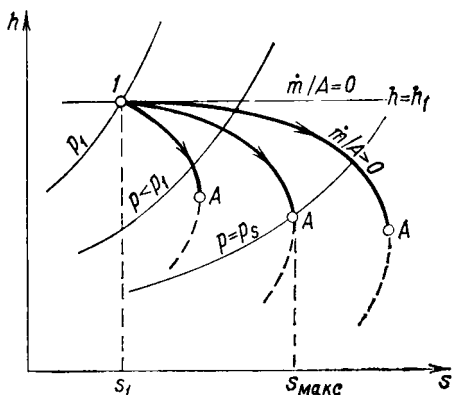


Рис. 6.12. Кривые Фанно для различных постоянных значений массовой плотности тока \dot{m}/A (дозвуковые течения).

падение давления невозможно, так как при этом должна уменьшиться энтропия адиабатно текущего вещества, что противоречит Второму закону термодинамики. Звуковым давлением p_s называют такое давление в выходном поперечном сечении адиабатной трубы, которое в точности соответствует скорости в этом сечении, равной скорости звука. Состояние течения в трубе не изменяется, даже если давление в пространстве, окружающей трубу, падает ниже звукового давления p_s . В выходном сечении сохраняются неизменные значения звукового давления и звуковой скорости, а поток необратимым образом расширяется с образованием вихрей до более низкого давления вне трубы.

Состояния перед дроссельным устройством (см. стр. 104) и за ним также лежат на одной и той же кривой Фанно, если поперечные сечения канала одинаковы. Как показывает вид кривых Фанно на h, s -диаграмме, энтальпия остается постоянной лишь при $\dot{m}/A = 0$. Итак, соотношение $h_2 = h_1$ справедливо лишь приблизительно, но оно будет достаточно точным, пока массовая плотность тока не слишком велика и падение давления в дроссельном устройстве $p_1 - p_2$ остается малым.

Если поток входит в адиабатную трубу со сверхзвуковой скоростью $c_1 > a$, то начальное состояние 1 соответствует нижней ветви кривой Фанно на h, s -диаграмме (рис. 6.13). Теперь вдоль трубы скорость уменьшается, а энтальпия и давление увеличиваются. В точке А, где кривая Фанно имеет вертикальную

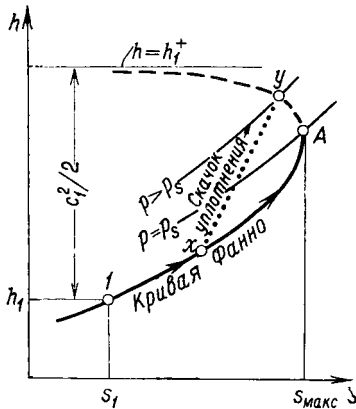


Рис. 6.13. Кривая Фанно для сверхзвукового потока со скачком уплотнения в адиабатной трубе постоянного поперечного сечения.

касательную, поток достигает скорости, равной скорости звука, и давления, равного звуковому давлению $p_s > p_1$. Более высокие давления на выходе $p_2 > p_s$ и, следовательно, скорости, меньшие скорости звука, достигаются при переходе через прямой скачок уплотнения, возникающий в трубе. Как подробно показано в разд. 6.2.3, состояние вещества в потоке изменяется «скачком» с возрастанием энтропии от нижней части кривой Фанно к ее верхней части, причем энтальпия и давление возрастают разрывным образом, а скорость падает, изменяясь от сверхзвуковых значений до дозвуковых.

Пример 6.4. В холодильной установке кипящий дифтордихлорметан CF_2Cl_2 при $p_1 = 7,481$ бар и $t_1 = 30,0^\circ\text{C}$ дросселируется, проходя через капиллярную трубку диаметром $d = 1,5$ мм¹). Массовый расход составляет $\dot{m} = 12$ кг/ч. Определить наименьшее достижимое давление p_s (звуковое давление) и скорость в выходном сечении (скорость звука a).

Звуковое давление и звуковая скорость достигаются в той точке кривой Фанно, в которой касательная к кривой на h, s -диаграмме вертикальна. Поэтому будем следовать по кривой Фанно, начиная от состояния 1 на линии кипения до той точки А в области влажного пара, в которой энтропия достигает максимума. Так как изменение состояния происходит в области влажного пара, то подставим в уравнение линии Фанно

$$h + \frac{v^2}{2} \left(\frac{\dot{m}}{A} \right)^2 = h_1 + \frac{v_1^2}{2} \left(\frac{\dot{m}}{A} \right)^2$$

вместо h и v выражения

$$h = h' + x(h'' - h'), \quad v = v' + x(v'' - v').$$

Отсюда получим квадратное уравнение для паросодержания x

$$x^2 + 2x \left[\frac{v'}{v'' - v'} + \left(\frac{A}{\dot{m}} \right)^2 \frac{h'' - h'}{(v'' - v')^2} \right] + \frac{v'^2 - v_1^2 + 2 \left(\frac{A}{\dot{m}} \right)^2 (h' - h_1)}{(v'' - v')^2} = 0.$$

¹ См. по этому вопросу Bäckström M., Zur Berechnung des Kapillarrohres als Drosselvorrichtung, *Kältetechnik*, 10, 283—289 (1958).

Коэффициенты этого уравнения зависят от температуры. Из таблиц¹⁾ для паров дифтордихлорметана возьмем значения v' , v'' , h' и h'' при различных температурах, вычислим коэффициенты квадратного уравнения и определим паросодержание x . Теперь можно вычислять энтальпию h и энтропию s на кривой Фанно (табл. 6.2).

Таблица 6.2

Кривая Фанно для дросселирования кипящего дифтордихлорметана CF_2Cl_2

$t, ^\circ\text{C}$	$p, \text{бар}$	x	$h, \text{кДж/кг}$	$s, \text{кДж/(кг}\cdot\text{К)}$	$v, \text{дм}^3/\text{кг}$	$c, \text{м/с}$
30	7,481	0,0000	163,64	1,8815	0,7739	1,46
20	5,691	0,0692	163,63	1,8825	2,8469	5,37
10	4,242	0,1306	163,58	1,8844	6,029	11,37
0	3,089	0,1857	163,42	1,8873	10,958	20,67
-10	2,192	0,2347	163,02	1,8906	18,68	35,2
-15	1,826	0,2565	162,61	1,8920	24,05	45,4
-20	1,509	0,2761	161,95	1,8927	30,79	58,1
-25	1,237	0,2923	160,83	1,8920	39,06	73,7
-30	1,005	0,3055	159,29	1,8900	49,44	93,3

Скорость определяется из уравнения неразрывности

$$c = (\dot{m}/A) v = (\dot{m}/A) [v' + x(v'' - v')]$$

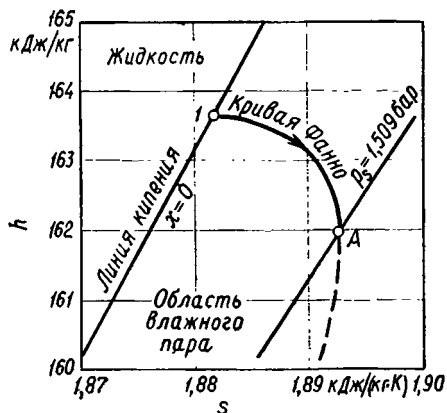


Рис. 6.14. Кривая Фанно для дросселирования кипящего CF_2Cl_2 .

¹⁾ По Baehr H. D., Hicken E., Die thermodynamischen Eigenschaften von CF_2Cl_2 (R12) im kältetechnisch wichtigen Zustandsbereich, *Kältetechnik*, 17, 143—150 (1965).

при $m/A = 1886 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{с}$. Как видно из рис. 6.14 и табл. 6.2, максимум энтропии достигается при $t = -20,0^\circ \text{С}$ и соответственно при давлении пара $p_s = = 1,509 \text{ бар}$. Здесь дифтордихлорметан достигает наибольшей скорости, т. е. скорости звука $a = 58,1 \text{ м/с}$, для этого состояния.

При расчете изменения состояния в области влажного пара предполагалось, что всегда устанавливается термодинамическое равновесие между двумя фазами — газом и жидкостью, так что не возникает запарывания кипения. Вычисленные скорости представляют собой средние значения, которые, собственно, имеют физический смысл лишь при гомогенном смешении двух фаз влажного пара, например в случае распределения кипящей жидкости в виде тумана в газовой фазе.

6.2.5. Адиабатное течение в соплах и диффузорах

Сопло представляет собой специально профилированный канал, в котором поток ускоряется¹⁾. В разд. 6.1.3 показано, что термическая энергия превращается при этом в собственную работу, которая вследствие условия $w_{t_{12}} = = 0$ состоит только из прироста кинетической энергии. В соответствии с уравнением (6.22) давление в потоке должно при этом падать.

Рассмотрим теперь адиабатное сопло ($q_{12} = 0, s_2 \geq s_1$), в котором поток от начального состояния 1 на входе расширяется до заданного противодавления $p_2 < p_1$. Согласно Первому закону термодинамики, полная энтальпия потока остается постоянной; следовательно,

$$c_2^2/2 = c_1^2/2 + h_1 - h_2.$$

Рис. 6.15. Адиабатный поток в сопле с заданными давлениями p_1 и $p_2 < p_1$.

Как показано на рис. 6.15, наибольший прирост кинетической энергии и, следовательно, наибольшая конечная скорость получаются в случае, когда расширение протекает обратимо и поэтому изэнтропно ($s = s_1$). Тогда конечное состояние на выходе 2 определяется условиями

$$p_2 = p_2, \quad s_2 = s_1.$$

При этом уменьшение энтальпии потока $h_1 - h_2$ достигает своего наибольшего допустимого (в соответствии со Вторым законом) значения

$$h_1 - h_2 = h_1 - h(p_2, s_1) = - \int_{p_1}^{p_2} v(p, s_1) dp = - \Delta h_s.$$

¹⁾ Расчет формы сопла рассматривается в разд. 6.2.6.

Здесь Δh_s — изэнтропная разность энтальпий, определение которой подробно разъяснено в разд. 4.3.4.

Получаемую в адиабатном сопле кинетическую энергию $c_2^2/2$ сравнивают с наибольшей достижимой энергией $c_1^2/2$ при обратном процессе расширения, для чего вводится *изэнтропный к.п.д. течения*, или *изэнтропный к.п.д. сопла*,

$$\eta_{sS} = \frac{c_2^2/2}{c_1^2/2} = \frac{c_2^2/2}{c_1^2/2 - \Delta h_s}.$$

Заметим, что здесь $\Delta h_s < 0$. В хорошо спроектированных соплах достигается изэнтропный к.п.д. $\eta_{sS} > 0,95$. Вместо изэнтропного к.п.д. течения иногда пользуются коэффициентом скорости

$$\varphi = c_2/c_1 = \sqrt{\eta_{sS}}.$$

В *диффузоре* давление потока повышается. При этом собственная работа превращается в энтальпию, т. е. кинетическая энергия вещества при течении в диффузоре уменьшается. Таким образом, диффузор представляет собой устройство, по действию обратное соплу. Как показывает уравнение

$$\int_1^2 v dp = \frac{1}{2} (c_1^2 - c_2^2) - \psi_{12},$$

справедливое для процессов течения, повышение давления ($dp > 0$) происходит лишь в случае, когда уменьшение кинетической энергии превышает энергию диссипации. При слишком больших потерях на трение и соответственно большом производстве энтропии давление падает, несмотря на уменьшение кинетической энергии (разд. 6.1.1, стр. 300).

Полная энтальпия в адиабатном диффузоре остается постоянной, как и в адиабатном сопле. Прирост энтальпии потока равен уменьшению его кинетической энергии

$$h_2 - h_1 = \frac{1}{2} (c_1^2 - c_2^2).$$

Из всех допустимых Вторым законом термодинамики процессов, переводящих поток из некоторого состояния 1 в состояние с заданным конечным давлением $p_2 > p_1$, следует выделить обратимый процесс с изэнтропным изменением состояния ($s_2 = s_1$). Это — процесс, в котором уменьшение кинетической энергии минимально (рис. 6.16). Оно определяется изэнтропной разностью энтальпий

$$\frac{1}{2} (c_1^2 - c_2^2) = h_2 - h_1 = \Delta h_s.$$

Отношение

$$\eta_{1sD} = \frac{\Delta k_s}{h_2 - h_1} = \frac{\Delta h_s}{(c_1^2 - c_2^2)/2}$$

называется изэнтропным к.п.д. или *к.п.д. диффузора*. Этот к.п.д. характеризует качество необратимого процесса. Наряду с η_{1sD} имеется много других полезных определений к.п.д. течений с торможением. В книге Траупеля¹⁾ даны их сравнение и сопоставление.

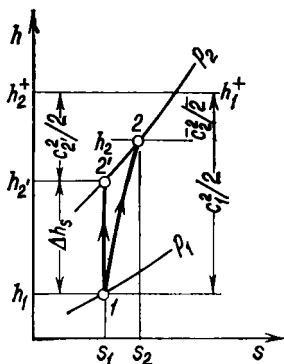


Рис. 6.16. Адиабатный поток в диффузоре с заданными давлениями p_1 и $p_2 > p_1$.

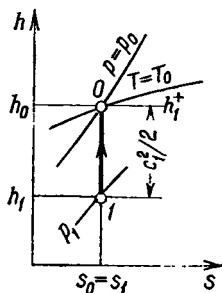


Рис. 6.17. Состояние I и соответствующее ему состояние торможения O .

Если поток, текущий со скоростью c_1 , тормозится *адиабатно и обратимо* до скорости $c_0 = 0$, то он достигает состояния, называемого *состоянием торможения*, состоянием покоя или состоянием полного торможения (рис. 6.17). При этом состоянии торможения однозначно определяется начальным состоянием I с параметрами h_1 , s_1 и c_1 . В состоянии торможения энтропия s_0 равна начальной энтропии s_1 , а энтальпия

$$h_0 = h_1 + c_1^2/2 = h_2^+$$

называется энтальпией торможения или энтальпией покоя. Она совпадает с полной энтальпией h_1^+ в состоянии I , вследствие чего полную энтальпию называют также энтальпией торможения. Значения h_0 , s_0 и $c_0 = 0$ однозначно определяют состояние тор-

¹⁾ Траупель В., Thermische Turbomaschinen, 1 Bd., 2. Aufl., Springer, Berlin—Heidelberg—New York, 1966, S. 169—174.

можения. Температуру торможения, температуру покоя или полную температуру T_0 и давление торможения, давление покоя или полное давление p_0 получают из уравнения состояния соответствующего вещества, а именно из условий

$$h_0 = h(T_0, p_0), \quad s_0 = s(T_0, p_0).$$

В примере 6.3 мы рассчитали состояние торможения для воздуха, который за скачком уплотнения изэнтропно переводится в состояние покоя. Параметры газа в состоянии торможения часто служат в газодинамических исследованиях параметрами отнесения и используются для упрощения записи уравнений.

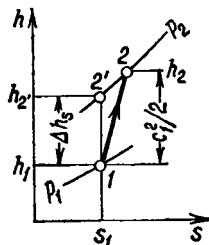


Рис. 6.18. К определению давления p_2 на выходе из диффузора.

Пример 6.5. В адиабатном диффузоре, изэнтропный к. п. д. которого $\eta_{sD} = 0,757$, течет водяной пар. Его начальное состояние на входе задано параметрами $p_1 = 45,0$ бар, $t_1 = 260^\circ\text{C}$ и $c_1 = 440$ м/с. Определить давление p_2 , которое может быть получено при полном торможении водяного пара ($c_2 = 0$).

Согласно рис. 6.18, давление на выходе p_2 при необратимом сжатии равно конечному давлению изэнтропного сжатия $12'$ с изэнтропной разностью энтропий

$$\begin{aligned} \Delta h_s = h_2 - h_1 &= \eta_{sD} (h_2 - h_1) = \eta_{sD} c_1^2 / 2 = 0,757 \cdot \frac{1}{2} \cdot 440^2 \text{ м}^2/\text{с}^2 = \\ &= 73,3 \text{ кДж/кг}. \end{aligned}$$

Для определения p_2 по найденному значению Δh_s есть два пути: интерполяцией по таблицам состояния пара или из уравнений состояния H_2O можно найти такое давление p_2 , которое удовлетворяет условию

$$h(p_2, s_1) = h_1 + \Delta h_s = h_1 + \eta_{sD} c_1^2 / 2.$$

Однако при этом на многочисленные интерполяции и итерации требуются большие затраты времени. Более простой путь к цели состоит в замене изэнтропы $12'$ степенной функцией с постоянным показателем изэнтропы k . Тогда из уравнения (4.13) получаем

$$(p_2/p_1)^{(k-1)/k} = 1 + \frac{k-1}{k} \frac{\Delta h_s}{p_1 v_1}.$$

По рис. 4.21 возьмем в качестве подходящего значения показателя изэнтропы $k = 1,27$. При удельном объеме $v_1 = 44,54$ дм³/кг, взятом из таблиц состояния пара, получаем

$$(p_2/p_1)^{0,2126} = 1 + \frac{0,27}{1,27} \frac{73,3 \text{ (кДж/кг)}}{45,0 \text{ (бар)} \cdot 44,54 \text{ (дм}^3/\text{кг)}} = 1,0778,$$

откуда $p_2 / p_1 = 1,422$, и искомое значение p_2 равно

$$p_2 = 1,422 \cdot 45,0 \text{ бар} = 64,0 \text{ бар.}$$

После того как найдено давление p_2 , можно легко проверить этот результат с помощью таблиц водяного пара¹⁾. Для $s_2' = s_1 = 6,0382$ кДж/(кг·К) находим с помощью интерполяции по изобаре $p_2 = 64,0$ бар энтальпию $h_2' = 2881,2$ кДж/кг. Отсюда получаем

$$\Delta h_s = h_2' - h_1 = 2881,2 - 2807,9 = 73,3 \text{ кДж/кг,}$$

что очень хорошо согласуется со значением Δh_s , полученным из Первого закона термодинамики с использованием $\gamma_s D$.

6.2.6. Площади поперечного сечения и значения массовой плотности тока при изэнтропном течении в соплах и диффузорах

После рассмотрения превращений энергии при течении в соплах и диффузорах, выполненного в предыдущем разделе, исследуем, какие площади поперечного сечения должны иметь эти каналы, чтобы они для заданных давлений на входе и на выходе пропускали определенный массовый расход потока \dot{m} . Массовый расход \dot{m} и площадь поперечного сечения A связаны уравнением неразрывности

$$\dot{m} = c\rho A,$$

которое применимо к каждому поперечному сечению канала. Так как массовый расход \dot{m} в данном канале постоянен, площадь поперечного сечения A тем больше, чем меньше массовая плотность тока $c\rho$. Она определяется процессом изменения состояния потока. Рассмотрим теперь предельный случай обратимого процесса, т. е. предположим, что изменение состояния происходит *изэнтропно*.

В таком предположении из уравнения (6.22) при $\psi_{12} = 0$ получаем

$$d(c^2/2) = cdc = -vd\rho. \quad (6.23)$$

Дифференцируя уравнение неразрывности, находим для площади поперечного сечения выражение

$$\frac{dA}{A} = -\frac{d(c\rho)}{c\rho} = -\frac{d\rho}{\rho} - \frac{cdc}{c^2},$$

откуда с учетом уравнения (6.23) следует

$$\frac{dA}{A} = -\frac{d\rho}{\rho} + \frac{vd\rho}{c^2}.$$

¹⁾ См. примечание 1 на стр. 198.

Так как состояние текущей среды изменяется изэнтропно, то каждому изменению плотности отвечает определенное изменение давления

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_s d\rho = a^2 d\rho,$$

где через a обозначена скорость звука. Тогда

$$\frac{d\rho}{\rho} = v d\rho = \frac{v dp}{a^2},$$

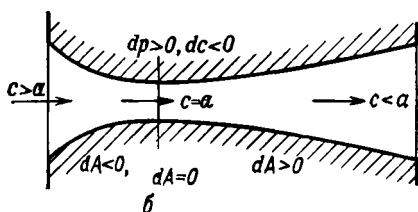
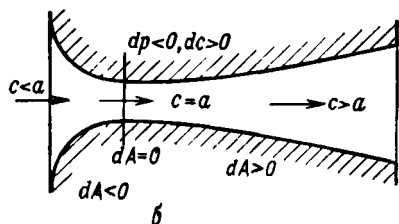
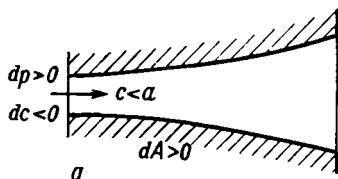
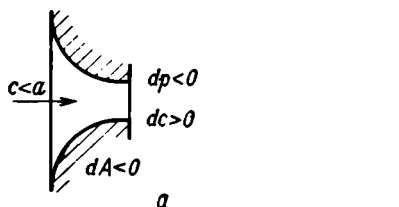


Рис. 6.19. Сужающееся (нерасширяющееся) сопло для дозвуковой скорости (а) и сужающееся и расширяющееся сопло (сопло Лавала) для разгона течения до сверхзвуковой скорости (б).

Рис. 6.20. Диффузор для скоростей на входе, меньших скорости звука (а) и диффузор для скоростей на входе, больших скорости звука (б).

откуда получаем выражение для площади поперечного сечения

$$\frac{dA}{A} = \left(\frac{1}{c^2} - \frac{1}{a^2} \right) v dp. \quad (6.24)$$

Будем теперь различать два случая:

1. Течение с разгоном ($dc > 0$). Согласно уравнению (6.23), $dp < 0$; давление падает в направлении течения. Пока $c < a$ (дозвуковое течение), согласно уравнению (6.24), должно быть $dA < 0$. Таким образом, при разгоняющемся дозвуковом течении поперечное сечение канала должно уменьшаться, т. е. в этом случае сопло должно быть сходящимся или нерасширяющимся (рис. 6.19). Если скорости течения выше скорости звука a , то

dA должно быть положительным, т. е. площадь поперечного сечения должна увеличиваться. Сошло с уменьшающимся вначале, а затем с увеличивающимся поперечным сечением впервые было использовано Кёртингом (1878 г.) для пароструйных аппаратов и де Лавалем¹⁾ (1883 г.) для паровых турбин; оно называется *соплом Лавала*. В таком сопле дозвуковое течение может разогнаться до сверхзвуковой скорости.

В самом узком сечении сопла Лавала $dA = 0$; согласно уравнению неразрывности, при этом также

$$d(c\rho) = 0.$$

Таким образом, массовая плотность тока $c\rho$ достигает максимума в самом узком сечении. В случае течения без трения здесь в соответствии с уравнением (6.24) выполняется также условие $c = a$, т. е. максимум массовой плотности тока совпадает с возникновением скорости звука. В сходящемся адиабатном сопле нельзя получить скорость, превышающую скорость звука. Для разгона до сверхзвуковой скорости сопло после сужения должно расширяться.

2. *Течение с торможением* ($dc < 0$). При уменьшении скорости давление p , согласно уравнению (6.23), возрастает. В результате торможения текущая среда сжимается. Течение такого типа реализуется в диффузоре. При $c < a$ сечение диффузора должно увеличиваться в направлении течения (рис. 6.20). Наоборот, в области сверхзвуковых скоростей поперечное сечение диффузора должно уменьшаться до тех пор, пока не будет достигнута скорость звука a . Дальнейшее торможение течения требует увеличения площади поперечного сечения. Таким образом, диффузор, в который среда входит со сверхзвуковой скоростью, а покидает с дозвуковой, представляет собой в точности обращенное сопло Лавала.

При известном уравнении изэнтропы для каждого давления можно вычислить плотность и скорость потока, а затем для заданного массового расхода определить также площадь поперечного сечения в функции давления. Характер изменения этих величин показан на рис. 6.21. Давление здесь увеличивается справа ($p = 0$) налево. Наибольшее возможное значение давления — давление торможения p_0 , при котором $c = 0$; для этого требуется $A \rightarrow \infty$. В случае сопла (течение с расширением) представленные на рис. 6.21 величины изменяются слева направо, а в случае диффузора (течение со сжатием) эти же состояния реализуются при движении справа налево, если течение осуществ-

¹⁾ Де Лаваль Карл Густав Патрик (1845—1913) — шведский инженер, известен как изобретатель центрифуги для сепарации молока и названной его именем турбины Лавала.

ляется без трения. Относительно длины сопла или диффузора, а также расстояния от входного до минимального сечения термодинамика не может ничего сказать; это является задачей гидроаэромеханики. Термодинамические соотношения связывают только соответствующие значения параметров состояния, которые достигаются в отдельных сечениях.

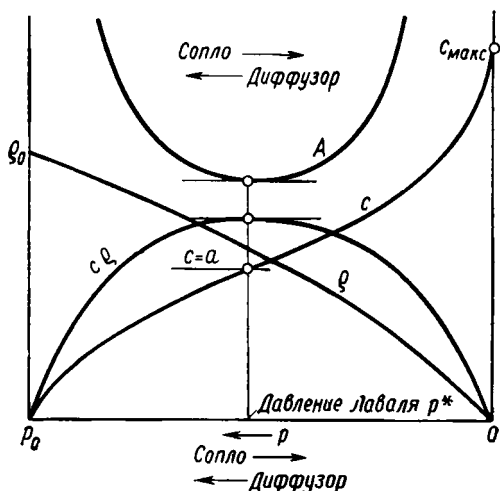


Рис. 6.21. Скорость s , плотность ρ , массовая плотность тока $s\rho$ и площадь поперечного сечения A в зависимости от давления при изэнтропном течении.

Давление p^* , которое достигается в самом узком (критическом) сечении при изэнтропном течении, называется критическим давлением или по предложению Шмидта¹⁾ *давлением Лавалья*²⁾. Отношение p^*/p_0 , где p_0 — давление торможения, называется критическим отношением давлений или относительным давлением Лавалья. Если противодавление p_2 выше давления Лавалья p^* , то сопло не нужно расширять; в нем возникают лишь скорости $s < a$. Если же расширение должно происходить до давлений, меньших давления Лавалья p^* , то сопло нужно расширять, и в нем возникают сверхзвуковые скорости. Относительное давление Лавалья, так же как и характер кривых на рис. 6.21, зависит от свойств текущей среды, ибо они определяют вид изэнтропы. Для исследованных до настоящего времени веществ установлено, что $p^*/p_0 \approx 0,5$.

¹⁾ Schmidt E., "Laval-Druckverhältnis" statt "kritisches Druckverhältnis," *Forschung Ing. Wes.*, 16, 154 (1949—1950).

²⁾ Термин «давление Лавалья» в отечественной литературе не употребляется. — *Прим. перев.*

Пример 6.6. Из большого сосуда, в котором находится воздух при $p_0 = 3,00$ бар и $T_0 = 400$ К, он вытекает без трения через адиабатное сопло и на выходе из него достигает давления $p_2 = 0,900$ бар. Определить параметры состояния в критическом и выходном сечениях, а также площади этих поперечных сечений для массового расхода $\dot{m} = 65,0$ кг/с.

Будем считать воздух идеальным газом с $\kappa = \text{const} = 1,400$, что приемлемо, как показывают результаты примера 6.3. Температура и плотность в каждом сечении рассчитываются по уравнениям

$$T = T_0 (p/p_0)^{(\kappa-1)/\kappa} \quad (6.25a)$$

■

$$\rho = \rho_0 (p/p_0)^{1/\kappa} = \frac{p_0}{RT_0} (p/p_0)^{1/\kappa}. \quad (6.25b)$$

Скорость определяется из Первого закона термодинамики в виде

$$c = \sqrt{2(h_0 - h)} = \sqrt{2c_p^0 T_0 (1 - T/T_0)^{1/2}},$$

что вместе с уравнением (6.25a) и соотношением $c_p^0 = R\kappa/(\kappa - 1)$ дает

$$c = \left(\frac{2\kappa}{\kappa - 1} RT_0 \right)^{1/2} [1 - (p/p_0)^{(\kappa-1)/\kappa}]^{1/2}. \quad (6.26)$$

Эти уравнения позволяют для каждого давления p рассчитать остальные параметры состояния.

Чтобы определить давление Лаваля p^* в критическом сечении, напомним, что в этом сечении достигается скорость звука

$$c^* = a = \sqrt{\kappa RT^*} = \sqrt{\kappa p^*/\rho^*}.$$

Полагая в уравнении (6.26) $p = p^*$, получаем второе уравнение для скорости c^* ; из этих двух уравнений определяются c^* и относительное давление Лаваля. Таким образом, имеем

$$p^*/p_0 = \left(\frac{2}{\kappa + 1} \right)^{\kappa/(\kappa-1)} = 0,5283,$$

т. е. $p^* = 1,585$ бар, и

$$c^* = a = \left(\frac{2\kappa}{\kappa + 1} RT_0 \right)^{1/2} = 366 \text{ м/с}.$$

Из уравнений (6.25a) и (6.25b) получаем, наконец, $T^* = 333$ К и $\rho^* = 1,656$ кг/м³.

В выходном сечении установлено давление $p_2 = 0,900$ бар. Из уравнений (6.25a) — (6.26) получаем для этого значения p_2 величины $T_2 = 284$ К, $\rho_2 = 1,105$ кг/м³ и $c_2 = 484$ м/с. При изэнтронном расширении воздух охлаждается и достигает сверхзвуковых скоростей, вследствие чего сопло за критическим сечением должно иметь расширяющуюся форму. Площадь выходного поперечного сечения определяется из уравнения неразрывности

$$A_2 = \dot{m}/(c_2 \rho_2) = 0,122 \text{ м}^2.$$

Точно так же определяется площадь критического сечения

$$A^* = \dot{m}/(c^* \rho^*) = 0,107 \text{ м}^2.$$

Степень расширения $A_2/A^* = c^* \rho^*/c_2 \rho_2 = 1,14$ в данном случае не очень велика, так как относительное давление p_2/p_0 лишь немного меньше относительного давления Лаваля. При расширении до очень малых давлений сопло Лаваля должно иметь очень большую степень расширения, что часто технически невыполнимо, и это ставит предел процессу расширения потока.

6.2.7. Течение в сопле Лаваля при различных противодавлениях

В предыдущем разделе получены соотношения, по которым можно определить площади поперечных сечений сопла, если известно состояние торможения перед соплом и давление p_2 в выходном сечении. Теперь рассмотрим сопло Лаваля, площади поперечных сечений которого определены для некоторого заданного отношения давлений p_2/p_0 в предположении течения без трения ($s = \text{const}$). С помощью рис. 6.22 проанализируем состояния течения, устанавливающиеся в сопле, когда давление p' в пространстве за соплом не совпадает с расчетным давлением p_2 .

На рис. 6.22 нанесено давление в зависимости от координаты x в направлении течения. Линия $Oe2$ обозначает изэнтропное изменение состояния для расчетного отношения давлений p_2/p_0 . Кроме этого отношения давлений, существует еще одно, для которого также возможно изэнтропное изменение состояния — линия $Oe3$. Однако при этом сверхзвуковая скорость не дости-

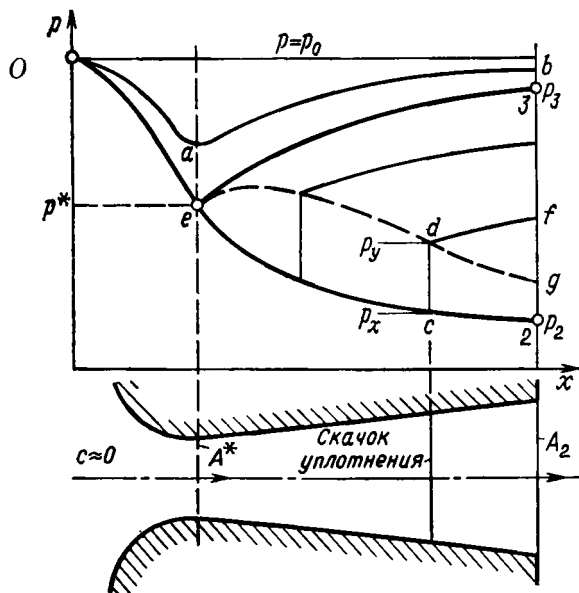


Рис. 6.22. Изменение давления в сопле Лаваля при различных противодавлениях (только кривые $Oe2$ и $Oe3$ соответствуют изэнтропному течению).

гается; расширяющаяся часть сопла Лавала работает скорее как диффузор, в котором поток тормозится, что сопровождается повышением давления до $p = p_3$. Массовый расход в обоих случаях одинаков, ибо каждому отношению давлений p_2/p_0 , которое меньше относительного давления Лавала p^*/p_0 , соответствует другое отношение давлений $p_3/p_0 > p^*/p_0$, при котором массовая плотность тока $c\rho$ имеет ту же величину (рис. 6.21).

При противодавлениях $p' > p_3$ сопло работает как устройство, называемое *трубкой Вентури*. В сходящейся части поток разгоняется, в расходящейся части снова тормозится (кривая *Oab* на рис. 6.22). Однако в критическом сечении скорость звука не достигается, а массовый расход \dot{m} при этом меньше расхода, на который сопло рассчитано.

Если противодавление p' падает ниже давления p_3 , но сохраняется условие $p_3 > p' > p_2$, то изменение состояния потока в сходящейся части сопла следует линии *Oe*. В критическом сечении всегда достигается скорость звука, поэтому массовый расход остается постоянным и принимает значение

$$\dot{m} = A^*c^*\rho^* = A^*a\rho^*,$$

зависящее лишь от состояния покоя и от A^* и не зависящее от того, что происходит в расходящейся части сопла. Здесь скорость до некоторого определенного сечения вначале увеличивается, превышая скорость звука, причем давление продолжает падать (линия *ec* на рис. 6.22). Так как площадь поперечного сечения в направлении течения увеличивается, то поток вследствие падения давления должен и далее разогнаться. Однако давление уже упало ниже величины противодавления p' на выходе из сопла (точка *f*): несмотря на расширение канала и соответствующее ему уменьшение давления при сверхзвуковом течении, давление снова должно возрасти. Такое течение невозможно, ибо в нем невозможно одновременно удовлетворить уравнению неразрывности, закону сохранения энергии и условию $s = \text{const}$. Поэтому одно из этих трех условий в потоке нарушается. Это нарушение реализуется в виде *прямого скачка уплотнения cd*, в котором энтропия возрастает (разд. 6.2.3). За скачком скорость течения становится дозвуковой; теперь возможно повышение давления при увеличении поперечного сечения. Чем ниже противодавление p' , тем дальше смещается к концу сопла сечение, в котором возникает прямой скачок уплотнения. Если противодавление падает ниже значения, определяемого точкой *g* на рис. 6.22, то оно становится недостаточным для образования прямого скачка уплотнения. Тогда возникает *косой скачок уплотнения*, причем струя отрывается от стенки. Эти сложные соотношения нельзя уже опи-

сывать как одномерные процессы. Теория косых скачков уплотнения подробно рассматривается Шмидтом¹⁾.

Если, наконец, достигается расчетное давление p_2 , то в сопле не возникает скачков уплотнения. При дальнейшем уменьшении противодействия p' характер течения внутри сопла более не изменяется. В выходном сечении давление в точности равно расчетному давлению p_2 ; дальнейшее расширение до заданного противодействия происходит вне сопла необратимым образом.

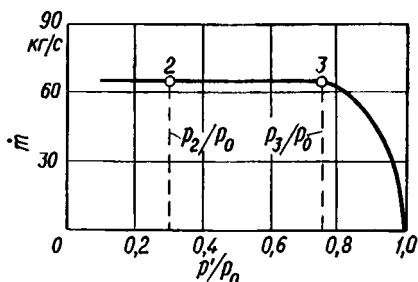


Рис. 6.23. Массовый расход при изэнтропном течении в сопле для различных отношений давлений p'/p_0 .

Пример 6.7. Для сопла, рассмотренного в примере 6.6, рассчитать массовый расход в функции отношения давлений p'/p_0 , где p' — противодействие в пространстве за соплом.

Площади поперечного сечения сопла рассчитаны на массовый расход воздуха $\dot{m} = 65,0$ кг/с. Этот расход устанавливается не только при расчетном отношении давлений $p_2/p_0 = 0,300$, но и при всех отношениях давлений $p'/p_0 \leq p_3/p_0$, при которых воздух достигает в критическом сечении скорости звука $c^* = 366$ м/с. Предельное отношение давлений p_3/p_0 определяется из условия

$$c_3 p_3 = c_2 p_2 = 484 \text{ (м/с)} \cdot 1,105 \text{ (кг/м}^3\text{)} = 535 \text{ кг/(м}^2 \cdot \text{с)}.$$

В соответствии с уравнениями (6.25б) и (6.26) для массовой плотности тока при изэнтропном течении справедливо выражение

$$c\rho = \left(\frac{2\kappa}{\kappa - 1} \frac{p_0}{RT_0} \right)^{1/2} (p/p_0)^{1/\kappa} [1 - (p/p_0)^{(\kappa-1)/\kappa}]^{1/2}, \quad (6.27)$$

откуда для $c\rho = c_3 \rho_3$ получаем отношение давлений $p_3/p_0 = 0,752$. При этом массовый расход можно определить из следующих соотношений. В случае $p'/p_0 \leq 0,752$ расход \dot{m} независимо от p'/p_0 принимает постоянное значение

$$\dot{m} = A_2 c_2 p_2 = A_2 c_3 p_3 = A^* c^* p^* = 65,0 \text{ кг/с}.$$

При $p'/p_0 \geq p_3/p_0 = 0,752$ имеем

$$\dot{m} = A_2 c\rho = 0,122 \text{ (м}^2\text{)} \cdot c\rho,$$

где $c\rho$ нужно вычислить по уравнению (6.27) при $p/p_0 = p'/p_0$. В этой области с ростом отношения давлений величина \dot{m} быстро падает. На рис. 6.23 показаны соответствующие результаты.

¹⁾ Schmidt E., Einführung in die technische Thermodynamik, 9. Aufl. Springer, Berlin—Göttingen—Heidelberg, 1962, S. 294—301.

6.3. ПРОЦЕССЫ СМЕШЕНИЯ

Процессы течения, при которых два или большее количество потоков вещества смешиваются внутри некоторой открытой системы (контрольного объема), называются процессами смешения. Эти процессы необратимы, за исключением случая, когда смешивающиеся потоки на входе в контрольный объем находятся в одинаковом интенсивном термодинамическом состоянии и имеют одинаковый химический состав.

6.3.1. Балансы массы, энергии и энтропии

Рассмотрим контрольный объем на рис. 6.24; входящие в него потоки вещества смешиваются, и образуется вытекающая из него смесь. Параметры состояния входящих потоков обозначим индексами 1, 2, 3, Параметры состояния вытекающей смеси обозначим индексом m . Положим, что процесс стационарный. Тогда справедливо условие равенства массовых расходов

$$\dot{m}_m = \dot{m}_1 + \dot{m}_2 + \dot{m}_3 + \dots$$

Рис. 6.24. Схема процесса смешения.

Из Первого закона термодинамики для стационарных потоков (см. стр. 95) получается уравнение для потока тепла, подведенного к контрольному объему или отведенного от него:

$$\dot{Q} = \dot{m}_m h_m^+ - (\dot{m}_1 h_1^+ + \dot{m}_2 h_2^+ + \dot{m}_3 h_3^+ + \dots)$$

Здесь

$$h^+ = h + c^2/2$$

есть удельная полная энтальпия каждого потока вещества. Смешение часто происходит в *адиабатном* контрольном объеме; тогда $\dot{Q} = 0$, и поток полной энтальпии на выходе равен сумме всех потоков полной энтальпии на входе.

В разд. 3.2.4 было выведено уравнение баланса энтропии для контрольного объема с несколькими потоками вещества. В частном случае адиабатного процесса смешения из этого уравнения следует

$$\dot{m}_m s_m - (\dot{m}_1 s_1 + \dot{m}_2 s_2 + \dots) = \dot{S}_{\text{необр}} = \dot{m}_m s_{\text{необр}} \geq 0.$$

Поток энтропии $\dot{S}_{\text{необр}}$, произведенной при смешении, обращается в нуль только в предельном случае обратимого процесса. В результате необратимого смешения возникают потери эксергии; поток потерь эксергии равен

$$\dot{D}_e = T_{0.c} \dot{S}_{\text{необр}} = \dot{m}_m T_{0.c} s_{\text{необр}}.$$

Эксергия вытекающей смеси меньше суммы эксергий вытекающих потоков вещества.

Пример 6.8. Пароструйный аппарат (рис. 6.25) состоит из сопла, камеры смешения и диффузора. Такой пароструйный аппарат (эжектор) служит, на-

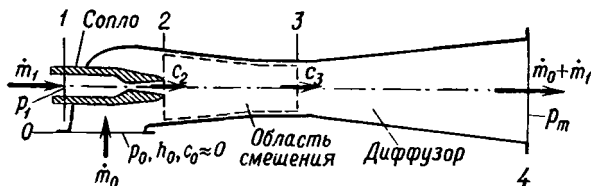


Рис. 6.25. Схема пароструйного аппарата.

пример, компрессором в пароструйных холодильных установках¹⁾, где вытекающий под давлением p_0 пар низкого давления с помощью эжектирующего потока пара приобретает более высокое давление p_m . Эжектирующий поток пара поступает (после расширения в сопле) в объем, где пар низкого давления практически находится в неподвижном состоянии; в этом объеме эжектирующий поток пара смешивается с паром низкого давления и вместе с ним вытекает в диффузор. Здесь смесь тормозится и сжимается до давления $p_m > p_0$.

Для работающего на водяном паре пароструйного аппарата, в котором насыщенный пар с расходом $\dot{m}_0 = 1,00$ кг/с сжимается от давления $p_0 = 0,015$ бар ($t_0 = 13,0^\circ\text{C}$) до давления $p_m = 0,05$ бар, вычислим массовый расход \dot{m}_1 эжектирующего потока пара. Последний имеет параметры $p_1 = 3,0$ бар и $t_1 = 150^\circ\text{C}$. Необратимое расширение в сопле происходит при $\eta_{sD} = 0,90$, необратимое сжатие в диффузоре — при $\eta_{sD} = 0,70$.

Рассмотрим сначала идеальный случай обратимого пароструйного аппарата. В поперечных сечениях 0, 1 и 4 пренебрежем кинетической энергией по сравнению с энтальпией потоков вещества, т. е. положим $c_0 = c_1 = c_4 = c_m = 0$. Тогда для пароструйного аппарата справедливы оба уравнения баланса в виде

$$\dot{m}_0 h_0 + (\dot{m}_1)_{\text{обр}} h_1 = [\dot{m}_0 + (\dot{m}_1)_{\text{обр}}] h_4^*$$

и

$$\dot{m}_0 s_0 + (\dot{m}_1)_{\text{обр}} s_1 = [\dot{m}_0 + (\dot{m}_1)_{\text{обр}}] s_4^*,$$

¹⁾ См., например, Plank R., Thermodynamische Grundlagen, Handb. d. Kältetechnik, Bd. 2, Springer, Berlin—Göttingen—Heidelberg, 1953, S. 363—375. (См. также Соколов Е. Я., Зингер Н. М., Струйные аппараты, изд-во «Энергия», М., 1971. — Прим. ред.)

так как в гипотетическом обратимом процессе сохраняется также и энтропия ($s_{необр} = 0$). Гипотетическое состояние после смешения 4^* лежит на h, s -диаграмме на прямой, соединяющей состояния 0 и 1 , и, кроме того, на изобаре $p = p_m$ (рис. 6.26). Из уравнений баланса получаем отношение массовых расходов

$$\mu_{обр} = \dot{m}_0 / (\dot{m}_1)_{обр} = \frac{h_1 - h_{4^*}}{h_{4^*} - h_0} = \frac{s_1 - s_{4^*}}{s_{4^*} - s_0}.$$

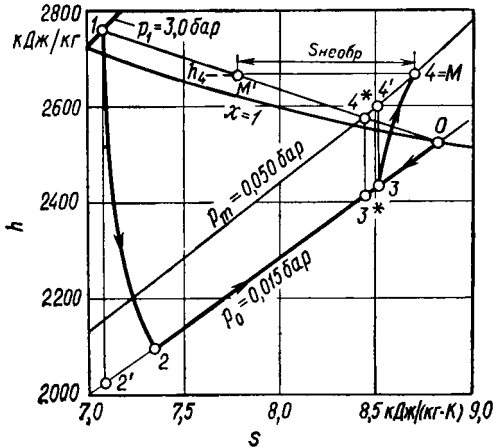


Рис. 6.26. Изменения состояния водяного пара в пароструйном аппарате.

Это двойное уравнение служит, во-первых, для определения состояния 4^* с использованием дополнительного условия $h_{4^*} = h(p_m, s_{4^*})$ и, кроме того, для определения $\mu_{обр}$. С помощью таблиц водяного пара (см. примечание 1 на стр. 198), находим $h_{4^*} = 2576,9$ кДж/кг и $s_{4^*} = 8,4454$ кДж/(кг·К). Отсюда получаем

$$\mu_{обр} = \frac{2760,4 - 2576,9}{2576,9 - 2525,5} = 3,57.$$

Если мы хотим получить то же конечное давление p_m в реальном, необратимо работающем пароструйном аппарате, то необходимо подвести существенно больший массовый расход эжектирующего потока пара $\dot{m}_1 > (\dot{m}_1)_{обр}$. Он расширяется в эжектирующем сопле до давления p_0 (конечное состояние 2 на рис. 6.26) и приобретает скорость

$$c_2 = \sqrt{2(h_1 - h_2)} = \sqrt{\eta_{s2} 2(h_1 - h_2')}.$$

Для вычисления скорости c_3 после необратимого смешения с практически покоящимся паром низкого давления применим теорему импульсов к выделенному на рис. 6.25 объему, в котором происходит смешение. Изменение потока импульса равно результирующей K всех сил, действующих на границах смешиваемого объема:

$$(\dot{m}_0 + \dot{m}_1)c_3 - \dot{m}_0 c_0 - \dot{m}_1 c_2 = K.$$

Эти силы представляют собой силы давления в двух поперечных сечениях потока и касательные силы на стенках. Сделаем два крайне упрощенных предположения: $K = 0$ и $p_3 = p_0$, которые точно никогда не выполняются¹⁾. С учетом этих предположений и при $c_0 = 0$ из уравнения импульсов получаем

$$\dot{m}_0 / \dot{m}_1 = c_2 / c_3 - 1. \quad (6.28)$$

Скорость c_3 должна иметь такую величину, чтобы смесь, вытекающая из диффузора в состоянии 4 = М, приобретала на изобаре $p = p_m$ скорость $c_4 \approx 0$. Тогда (см. стр. 305) должно выполняться условие

$$c_3 = \sqrt{2(h_4 - h_3)} = \sqrt{\frac{2}{\eta_{sD}} (h_4 - h_3)}.$$

Подставляя теперь выражения для c_2 и c_3 в уравнение (6.28), получим

$$\mu = \dot{m}_0 / \dot{m}_1 = \sqrt{\eta_{sS} \eta_{sD} \frac{h_1 - h_2'}{h_4' - h_3}} - 1.$$

Можно еще (рис. 6.26) с хорошим приближением положить

$$h_4' - h_3 = h_{4*} - h_{3*},$$

ибо изобары $p = p_0$ и $p = p_m$ на h, s -диаграмме очень слабо расходятся. Кроме того, из h, s -диаграммы находим следующее соотношение:

$$\frac{h_1 - h_2'}{h_{4*} - h_{3*}} = \frac{h_1 - h_0}{h_{4*} - h_0} = 1 + \mu_{обр}.$$

Отсюда окончательно получаем

$$\mu = \sqrt{\eta_{sS} \eta_{sD} \frac{h_1 - h_0}{h_{4*} - h_0}} - 1 = \sqrt{\eta_{sS} \eta_{sD} (1 + \mu_{обр})} - 1.$$

При заданных значениях к. п. д. находим

$$\mu = \dot{m}_0 / \dot{m}_1 = \sqrt{0,90 \cdot 0,70 (1 + 3,57)} - 1 = 0,6968.$$

Таким образом, необходим расход эжектирующего пара $\dot{m}_1 = 1,435$ кг/с вместо $(\dot{m}_1)_{обр} = 0,280$ кг/с в идеальном случае обратимых процессов.

Пример 6.9. Вычислить потери эксергии в необратимо работающем пароструйном аппарате, рассмотренном в примере 6.8, и определить его эксергетический к. п. д. η_e . Эксергия водяного пара равна нулю при нормальных условиях в окружающей среде: $t_{0.c} = 20^\circ \text{C}$, $p_{0.c} = 1,0$ бар (капельно-жидкая вода).

Сопоставим сначала параметры состояния для различных сечений; эти данные приведены в табл. 6.3, где указаны величины h, s, c , удельная эксергия потока $e = h - h_{0.c} - T_{0.c}(s - s_{0.c})$ и эксергия кипетической энергии $e_{кин} = c^2/2$. Эти значения вычислены с использованием таблиц водяного пара (см. примечание 1 на стр. 198) и соотношений, указанных при рассмотрении примера 6.8.

¹⁾ См. Bauer В., Theoretische und experimentelle Untersuchungen an Strahlapparaten für kompressible Strömungsmittel (Strahlverdichter), VDI-Forschungsheft. № 514 (1966).

Таблица 6.3

Величины h , s , c , e и $e_{\text{кин}}$ для водяного пара

Состояние	h , кДж/кг	s , кДж/(кг·К)	c , м/с	e , кДж/кг	$e_{\text{кин}}$, кДж/кг
0	2525,5	8,8288	0	-59,8	0
1	2760,4	7,0771	0	688,6	0
2	2097,7	7,3345	1151	-49,5	662,4
3	2433,9	8,5093	678,3	-57,7	230,0
4	2664,0	8,7038	0	115,3	0
о.с	84,0	0,2963	0	0	0

Значения эксергий e_0 , e_2 и e_3 , соответствующие давлению $p_0 = 0,015$ бар, все отрицательны. Это означает, что покоящийся водяной пар в указанных состояниях не может произвести никакой полезной работы, если его с помощью

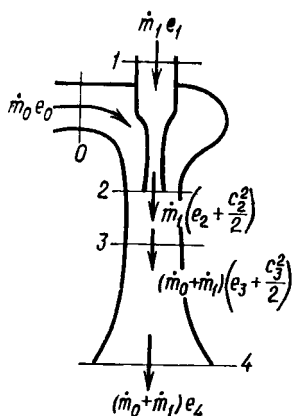


Рис. 6.27. Схема распределения потоков эксергии в пароструйном аппарате.

какого-либо обратимого стационарного процесса течения перевести в состояние, соответствующее параметрам окружающей среды. В таком процессе необходимо затратить большое количество работы, что приведет к еще более низкому давлению.

Потоки эксергии в различных сечениях пароструйного аппарата изображены схематически на рис. 6.27. Эксергетический к. п. д. аппарата определим следующим образом:

$$\eta_e = \frac{\text{Поток эксергии на выходе из аппарата}}{\text{Подведенный поток эксергии}} = \frac{(\dot{m}_0 + \dot{m}_1) e_4}{\dot{m}_0 e_0 + \dot{m}_1 e_1},$$

откуда получаем

$$\eta_e = \frac{2,435 \cdot 115,3 \text{ кДж/с}}{[1,0 (-59,8) + 1,435 \cdot 688,6] \text{ кДж/с}} = \frac{281 \text{ кВт}}{928 \text{ кВт}} = 0,302.$$

Почти 70% подведенной эксергии теряется из-за необратимости процессов! Суммарный поток потерь эксергии равен

$$\dot{D}_e = (1 - \tau_{ie}) (\dot{m}_0 e_0 + \dot{m}_1 e_1) = (\dot{m}_0 + \dot{m}_1) T_{0,c} s_{\text{необр}} = 648 \text{ кВт.}$$

Из них теряется в сопле

$$\dot{D}_{e_{12}} = \dot{m}_1 T_{0,c} (s_2 - s_1) = \dot{m}_1 \left[e_1 - \left(e_2 + \frac{c_2^2}{2} \right) \right] = 109 \text{ кВт}$$

и в диффузоре

$$\dot{D}_{e_{34}} = (\dot{m}_0 + \dot{m}_1) T_{0,c} (s_4 - s_3) = (\dot{m}_0 + \dot{m}_1) \left(e_3 + \frac{c_3^2}{2} - e_4 \right) = 139 \text{ кВт.}$$

Но наибольшие потери эксергии возникают при смешении

$$(\dot{D}_e)_{\text{смеш}} = \dot{m}_0 e_0 + \dot{m}_1 \left(e_2 + \frac{c_2^2}{2} \right) - (\dot{m}_0 + \dot{m}_1) \left(e_3 + \frac{c_3^2}{2} \right) = 400 \text{ кВт.}$$

Таким образом, процессы в пароструйном аппарате имеют большую степень необратимости. Эти большие потери эксергии экономически можно оправдать лишь тем, что пароструйный аппарат имеет очень простую конструкцию (не содержит никаких движущихся частей) и что он представляет собой единственное устройство для сжатия среды, которое работает при очень малых давлениях и больших массовых расходах и может переработать большие объемные расходы необходимого рабочего тела.

6.3.2. Изобарно-изотермическое смешение идеальных газов

Когда потоки вещества смешиваются при одинаковом интенсивном термодинамическом состоянии, т. е. имеют одинаковые значения T , p и s , а также одинаковый химический состав, энтропия не производится, и поэтому потери эксергии не возникают. Если же смешиваются несколько веществ различного химического состава, например N_2 и H_2O , то процесс протекает необратимо даже тогда, когда не возникает никаких разностей температур, давлений и скоростей. Покажем эту «химическую» необратимость на примере смешения различных идеальных газов.

Пусть в камеру смешения (рис. 6.28) втекают несколько чистых идеальных газов A , B , C , ... при одинаковых температуре T



Рис. 6.28. Изобарно-изотермическое смешение идеальных газов.

и давлении p каждого газа. Пусть скорости их настолько малы, что можно пренебречь изменениями кинетической энергии. Образующаяся в камере идеальная газовая смесь вытекает с той же температурой T и с тем же давлением p , с которыми вытекали чистые газы. Из Первого закона термодинамики следует уравнение баланса

$$\dot{Q} = \dot{m}_m h_m(T) - [\dot{m}_A h_A(T) + \dot{m}_B h_B(T) + \dots].$$

Массовые доли компонентов смеси таковы:

$$\xi_A = m_A/m_m = \dot{m}_A/\dot{m}_m,$$

поэтому подвод или отвод тепла отсутствует

$$\dot{Q} = \dot{m}_m \left\{ h_m(T) - [\xi_A h_A(T) + \xi_B h_B(T) + \dots] \right\} = 0,$$

ибо выражение в квадратных скобках совпадает с выражением для удельной энтальпии идеальной газовой смеси (см. стр. 253), т. е. оно равно $h_m(T)$. Таким образом, *изотермическое смешение идеальных газов является адиабатным*. Поэтому в дальнейших рассуждениях будем считать условия смешения адиабатными.

Изменение энтропии при изобарно-изотермическом и, следовательно, адиабатном смешении идеальных газов получается из уравнения баланса на стр. 316 в виде

$$\dot{m}_m s_m(T, p) - [\dot{m}_A s_A(T, p) + \dot{m}_B s_B(T, p) + \dots] \dot{m}_m s_{\text{необр}} \geq 0,$$

или

$$s_{\text{исобр}} = s_m(T, p) - [\xi_A s_A(T, p) + \xi_B s_B(T, p) + \dots].$$

Здесь $s_{\text{необр}}$ — энтропия, произведенная в процессе смешения. Как показано в разд. 5.2.3, правая часть этого выражения равна энтропии смешения Δs_m идеальной газовой смеси. Таким образом, мы нашли, что

$$s_{\text{исобр}} = \Delta s_m > 0,$$

и поэтому еще раз подтвердили указанный на стр. 257 смысл энтропии смешения. Для нее справедливо выражение (см. стр. 256)

$$\Delta s_m = -R_m (\psi_A \ln \psi_A + \psi_B \ln \psi_B + \dots) = \xi_A R_A \ln (p/p_A) + \\ + \xi_B R_B \ln (p/p_B) + \dots$$

Таким образом, каждый компонент вносит свой вклад в производство энтропии одинаковым образом, а именно так, как если бы газ дросселировался от начального давления p до парциального

давления p_N , которое он принимает в вытекающей смеси после смешения.

Так как процесс смешения необратим, то возникают потери эксергии

$$d_e = T_{o.c} \Delta s_{необр} = T_{o.c} \Delta s_m.$$

Таким образом, чистые несмешанные газы обладают более высокой суммарной эксергией, чем идеальная газовая смесь. Поэтому при *обратимом* приготовлении идеальной газовой смеси можно было бы получить эксергию, например в виде технической работы. В принципе это возможно с помощью полупроницаемых стенок, которые пропускают только один определенный газ (см. стр. 254). Тогда сначала можно осуществить обратимое и изотермическое расширение отдельных газов в турбине от давления p до соответствующего парциального давления p_N . При этом газы производят техническую работу и отнимут тепло от окружающей среды (рис. 6.29). Полупроницаемые стенки позволят реализовать обратимое смешение газов, находящихся после расширения под различными парциальными давлениями, без затраты работы. Таким образом, работа, полученная в турбинах при обратимом смешении, в точности равна избытку суммарной эксергии чистых газов над эксергией смеси. Количество полученной работы соответствует потерям эксергии d_e , возникающим при необратимом смешении.

Если мы хотим снова разделить на компоненты идеальную газовую смесь, находящуюся при температуре окружающей среды $T_{o.c}$, то величина

$$(w_l)_{мин} = d_e = T_{o.c} \Delta s_m$$

представляет собой минимальную *работу разделения*, которую нужно при этом затратить. Она необходима не для реализации собственно обратимого разделения, ибо этот процесс с использованием полупроницаемых стенок протекает, согласно разд. 5.2.3, без каких-либо затрат энергии. Работа разделения служит главным образом для того, чтобы полученные после обратимого разделения газы, находящиеся под их парциальными давлениями

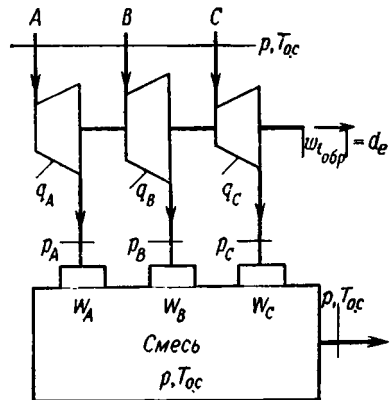


Рис. 6.29. Обратимое смешение идеальных газов при $T = T_{o.c}$. W_A, W_B, W_C — полупроницаемые стенки.

p_A, p_B, \dots , изотермически и обратимо сжать до давления $p = p_A + p_B + \dots$. В реальных установках для разделения газовых смесей, как правило, нет никаких полупроницаемых стенок. Разделение смесей осуществляется большей частью путем конденсации и последующей ректификации¹⁾. Из-за возникающих при этом необратимых процессов затраты работы или эксергии во много раз превышают $(w_t)_{\min}$.

Пример 6.10. Определить минимальные затраты работы, требуемые для разделения сухого воздуха на его компоненты. Состав воздуха указан в примере 5.4. Эксергия воздуха при нормальных окружающих условиях ($t_{o.c} = 15^\circ \text{C}$, $p_{o.c} = 1,0$ бар) считается равной нулю. Необходимо определить эксергии компонентов воздуха при $t = t_{o.c}$ и $p = p_{o.c}$ с помощью уравнения баланса эксергии для процесса разделения.

При обратимом разделении воздуха получим все его компоненты при окружающей температуре $T = T_{o.c}$ и при суммарном давлении окружающей среды $p = p_{o.c}$. Техническая работа, которую нужно при этом подвести к единице массы смеси, равна

$$(w_t)_{\min} = T_{o.c} [\xi_{N_2} R_{N_2} \ln (p_{o.c} / p_{N_2}) + \xi_{O_2} R_{O_2} \ln (p_{o.c} / p_{O_2}) + \xi_{Ar} R_{Ar} \ln (p_{o.c} / p_{Ar}) + \xi_{CO_2} R_{CO_2} \ln (p_{o.c} / p_{CO_2})].$$

Массовые доли отдельных газов известны из примера 5.4; их парциальные давления соответствуют указанному в том же примере составу в объемных долях

$$p_{N_2} = 0,7809 \text{ бар}, \quad p_{O_2} = 0,2095 \text{ бар},$$

$$p_{Ar} = 0,0093 \text{ бар}, \quad p_{CO_2} = 0,0003 \text{ бар}.$$

С помощью газовых постоянных, взятых из табл. 10.6, получаем

$$(w_t)_{\min} = 288,15 (55,4 + 94,0 + 12,5 + 0,8) = 46,9 \text{ кДж/кг}.$$

Подчеркнем еще раз, что эта работа разделения затрачивается лишь на то, чтобы изотермически сжать каждый компонент при $T = T_{o.c}$ от его парциального давления в смеси (воздухе) до суммарного давления $p_{o.c}$, так как сам процесс обратимого разделения совершается без затраты работы. Таким образом, к каждому компоненту N смеси при сжатии от его парциального давления p_N до давления $p_{o.c}$ подводится эксергия в виде технической работы. Поэтому каждый компонент после разделения обладает эксергией

$$\xi_N e_N (T_{o.c}, p_{o.c}) = \xi_N T_{o.c} R_N \ln (p_{o.c} / p_N)$$

(см. рис. 6.30, где представлен баланс эксергии). Отсюда следует

$$(w_t)_{\min} = \xi_{N_2} e_{N_2} (T_{o.c}, p_{o.c}) + \xi_{O_2} e_{O_2} (T_{o.c}, p_{o.c}) + \xi_{Ar} e_{Ar} (T_{o.c}, p_{o.c}) + \xi_{CO_2} e_{CO_2} (T_{o.c}, p_{o.c}).$$

¹⁾ См. Hansen H., Erzeugung sehr tiefer Temperaturen, Gasverflüssigung u. Zerlegung von Gasgemischen, Handb. d. Kältetechnik, Bd. 8, Springer, Berlin—Heidelberg—Göttingen, 1957, S. 162—231.

Если теперь приписать смеси (воздух) при нормальных окружающих условиях ($T_{o.c}$, $p_{o.c}$) нулевое значение эксергии, то удельная эксергия отдельных составных частей воздуха при $T_{o.c}$ и $p_{o.c}$ не будет равна нулю, а будет иметь следующие значения:

$$e_{N_2}(T_{o.c}, p_{o.c}) = T_{o.c} R_{N_2} \ln \frac{p_{o.c}}{p_{N_2}} =$$

$$= 288,15 \text{ (K)} \cdot 296,8 \text{ [Дж/(кг·K)]} \cdot \ln \frac{1}{0,7809} = 21,15 \text{ кДж/кг}$$

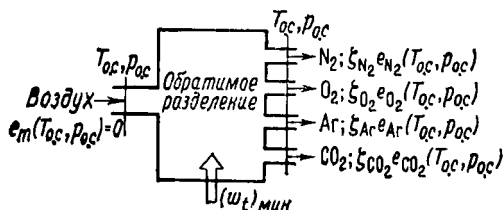


Рис. 6.30. Баланс эксергий для обратимого разделения воздуха.

и соответственно

$$e_{O_2} = 117,0 \text{ кДж/кг}, \quad e_{Ar} = 281 \text{ кДж/кг}, \quad e_{CO_2} = 441 \text{ кДж/кг}.$$

Установив нулевую точку отсчета эксергии для смеси, мы тем самым определили и нулевые точки отсчета эксергии для отдельных компонентов смеси. Их эксергия обращается в нуль не при $p = p_{o.c}$, а при соответствующем парциальном давлении, под которым эти компоненты находятся в воздухе, когда его эксергия равна нулю.

6.3.3. Смешение двух потоков влажного воздуха

Если два потока влажного воздуха смешиваются адиабатно (рис. 6.31), то справедливо уравнение баланса массы

$$\dot{m}_{L_1} (1 + x_1) + \dot{m}_{L_2} (1 + x_2) = (\dot{m}_{L_1} + \dot{m}_{L_2}) (1 + x_m)$$

и соответствующее уравнение баланса воды

$$\dot{m}_{L_1} x_1 + \dot{m}_{L_2} x_2 = (\dot{m}_{L_1} + \dot{m}_{L_2}) x_m.$$

Здесь \dot{m}_{L_1} и \dot{m}_{L_2} — массовые расходы сухого воздуха с влагосодержанием x_1 и x_2 (разд. 5.3.5). Отсюда получаем влагосодержание образующейся воздушной смеси

$$x_m = \frac{\dot{m}_{L_1} x_1 + \dot{m}_{L_2} x_2}{\dot{m}_{L_1} + \dot{m}_{L_2}}.$$

Согласно Первому закону термодинамики, энтальпия при адиабатном смешении остается постоянной, если пренебречь кинетической энергией (разд. 6.3.1). Отсюда получаем уравнение баланса массы

$$\dot{m}_{L_1}(h_{1+x})_1 + \dot{m}_{L_2}(h_{1+x})_2 = (\dot{m}_{L_1} + \dot{m}_{L_2})(h_{1+x})_m$$

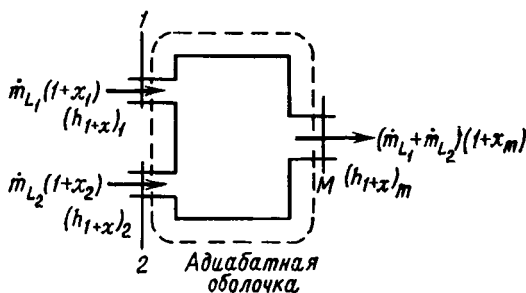


Рис. 6.31. Адиабатное смешение двух потоков воздуха.

и выражение для энтальпии воздушной смеси

$$(h_{1+x})_m = \frac{\dot{m}_{L_1}(h_{1+x})_1 + \dot{m}_{L_2}(h_{1+x})_2}{\dot{m}_{L_1} + \dot{m}_{L_2}}$$

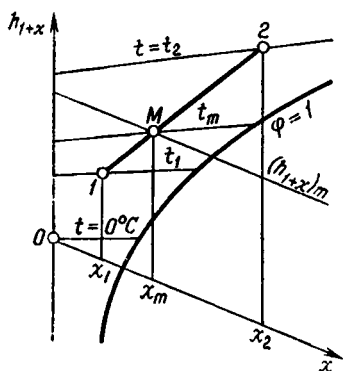


Рис. 6.32. Состояние после смешения M на h, x -диаграмме.

Исключив из двух уравнений баланса массовые расходы, получим соотношение

$$\frac{(h_{1+x})_1 - (h_{1+x})_m}{(h_{1+x})_m - (h_{1+x})_2} = \frac{x_1 - x_m}{x_m - x_2}$$

В соответствии с этим уравнением точка состояния M , характеризующая смесь, лежит на прямой, соединяющей точки 1 и 2 на h, x -диаграмме (рис. 6.32). Из уравнения баланса воды или из соотношения

$$\frac{\dot{m}_{L_2}}{\dot{m}_{L_1}} = \frac{x_1 - x_m}{x_m - x_2}$$

видно, что точка M , отвечающая состоянию смеси, делит отрезок 12 в отношении, равном отношению массовых расходов. Точка, соответствующая смеси, всегда находится вблизи конечной точки, отвечающей большему расходу.

Если смешиваются два потока насыщенного влажного воздуха, то всегда образуется туман, поскольку линия $\varphi = 1$ выгнута вниз. Если смешиваются два потока воздуха с одинаковой температурой $t_1 = t_2$, то температура образующейся смеси t_m лишь тогда равна начальной температуре t_1 (или t_2), когда оба состояния 1 и 2 лежат либо в области ненасыщенного воздуха, либо в области тумана. Если смешивается воздух, содержащий туман, с ненасыщенным воздухом той же температуры, то температура смеси понижается. Часть капельно-жидкой воды испаряется, вследствие чего температура снижается, поскольку, согласно предположению, тепло извне не подводится.

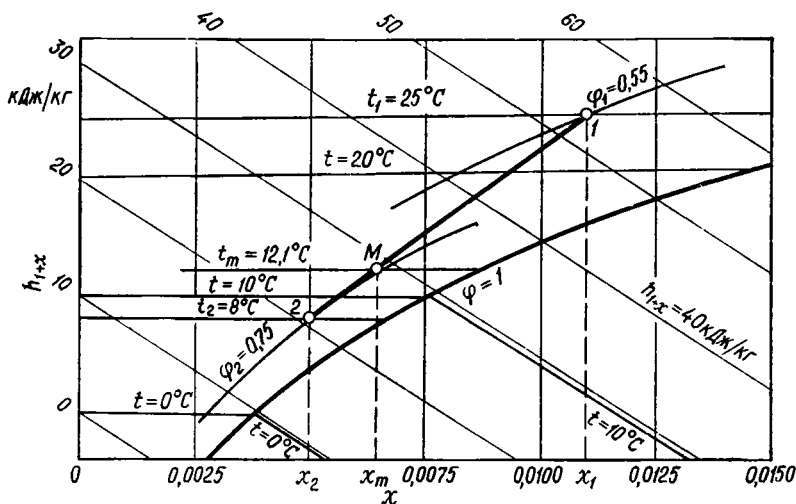


Рис. 6.33. Определение состояния после смешения в камере смешения кондиционера.

Пример 6.11. В камере смешения кондиционера смешиваются два потока влажного воздуха: первый — с объемным расходом $\dot{V}_1 = 2000 \text{ м}^3/\text{ч}$ при $t_1 = 25^\circ \text{С}$ и $\varphi_1 = 0,55$ и второй — с объемным расходом $\dot{V}_2 = 6000 \text{ м}^3/\text{ч}$ при $t_2 = 8^\circ \text{С}$ и $\varphi_2 = 0,75$. Общее давление равно 1000 мбар. Определить состояние смеси.

По h, x -диаграмме на рис. 6.33 определим сначала влагосодержание в обоих потоках воздуха

$$x_1 = 0,0110, \quad x_2 = 0,0050.$$

Используя уравнение

$$\dot{m}_L = \frac{\dot{V}}{v_{L,x}} = \frac{\dot{V}_p}{R_w T (0,622 + x)}$$

вычислим массовые расходы сухого воздуха

$$\dot{m}_{L_1} = 0,638 \text{ кг/с}, \quad \dot{m}_{L_2} = 2,05 \text{ кг/с}.$$

Точка M , отвечающая состоянию смеси, делит на h, x -диаграмме (рис. 6.33) отрезок 12 в отношении

$$\frac{x_1 - x_m}{x_m - x_2} = \frac{\dot{m}_{L_2}}{\dot{m}_{L_1}} = 3,21.$$

Считываем с диаграммы следующие значения:

$$x_m = 0,00646, \quad t_m = 12,1^\circ\text{C}, \\ \varphi_m = 0,731.$$

6.3.4. Добавка воды или водяного пара к влажному воздуху

Подмешивание воды или водяного пара к влажному воздуху нельзя исследовать непосредственно с помощью соотношений предыдущего раздела, так как точка, изображающая состояние воды на h, x -диаграмме, становится недоступной, ибо $x \rightarrow \infty$.

Если к массовому расходу влажного воздуха $\dot{m}_L (1 + x_1)$ добавляется массовый расход $\Delta \dot{m}_W$ воды или водяного пара, то из уравнения баланса

$$\dot{m}_L (1 + x_1) + \Delta \dot{m}_W = \dot{m}_L (1 + x_2)$$

следует, что влагосодержание влажного воздуха возрастает на величину

$$x_2 - x_1 = \frac{\Delta \dot{m}_W}{\dot{m}_L}.$$

Поскольку смешение происходит тоже адиабатно и без устройств для получения технической работы (рис. 6.34), уравнение баланса энергии приводит к соотношению

$$\dot{m}_L (h_{1+x})_1 + \Delta \dot{m}_W h_W = \dot{m}_L (h_{1+x})_2,$$

где h_W — удельная энтальпия добавляемой воды. Таким образом, энтальпия влажного воздуха возрастает на величину

$$(h_{1+x})_2 - (h_{1+x})_1 = \frac{\Delta \dot{m}_W}{\dot{m}_L} h_W.$$

Из двух уравнений баланса следует, что можно найти конечное состояние 2 на h, x -диаграмме, перемещаясь из начального состояния 1 в направлении

$$\frac{\Delta h_{1+x}}{\Delta x} = \frac{(h_{1+x})_2 - (h_{1+x})_1}{x_2 - x_1} = h_w.$$

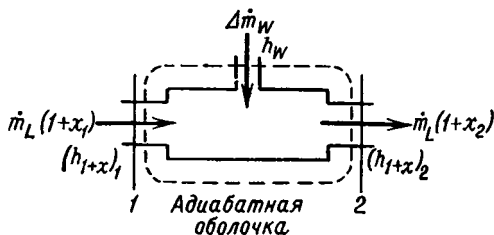


Рис. 6.34. Добавка воды к потоку воздуха.

Проведя через точку 1 прямую с угловым коэффициентом h_w и отложив от точки x_1 горизонтальный отрезок, равный $\Delta \dot{m}_w / \dot{m}_L$, как показано на рис. 6.35, получим состояние 2.

Если к влажному воздуху подмешивается жидкая вода с температурой t_w , то $h_w = c_w t_w$. В этом случае наклон кривой изменения состояния совпадает с наклоном изотермы насыщения, соответствующей температуре воды t_w . При низких температурах воды t_w наклон изотермы насыщения практически совпадает с

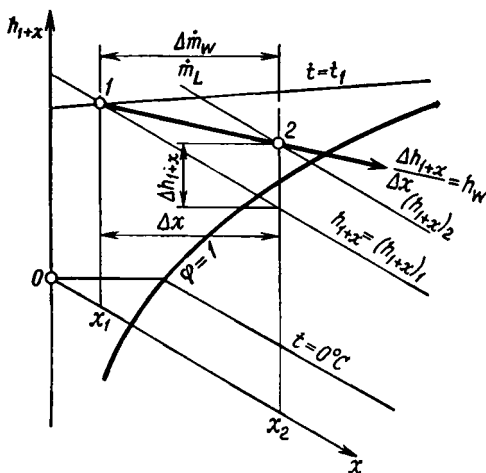


Рис. 6.35. Определение конечного состояния 2 при добавлении воды или водяного пара к воздуху.

наклоном изэнгалпы. Если воздух в начальном состоянии 1 относительно сухой, то подмешиванием воды можно получить температуру, даже более низкую, чем температура воды t_w .

6.4. РАБОЧИЕ ПРОЦЕССЫ

В следующих разделах рассмотрим машины, в которых рабочим телом является газ или жидкость. При этом течение предполагается стационарным, и мы ограничимся исследованием машины в целом, т. е. не будем рассматривать преобразование энергии в отдельных ступенях. Эти важные для расчета и проектирования лопаточных машин сведения излагаются в специальной литературе.

6.4.1. Адиабатное расширение в турбинах

Как указано в разд. 6.1.3, в турбине внутренняя энергия потока преобразуется в механическую энергию. Для собственной работы, т. е. для той части энтальпии, которая превращается в механическую энергию, справедливо выражение (см. стр. 285)

$$w_{12}^e = w_{t_{12}} - \frac{1}{2} (c_2^2 - c_1^2) = \int_1^2 v dp + \psi_{12}.$$

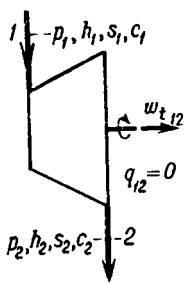


Рис. 6.36. Адиабатная турбина.

Так как в данном случае можно получить техническую работу, должно соблюдаться условие $w_{12}^e < 0$ и, следовательно, также и $dp < 0$, поскольку энергия диссипации ψ_{12} всегда положительна. Итак, в турбине всегда происходит расширение рабочего тела.

Рассмотрим теперь *адиабатную* турбину (рис. 6.36), в которую втекает рабочее тело со скоростью c_1 в состоянии 1 (p_1, h_1, s_1). Состояние рабочего тела на выходе из турбины характеризуется давлением $p_2 < p_1$ и (по Второму закону термодинамики) большей энтропией $s_2 \geq s_1$. Из Первого закона для стационарных течений находим выражение для полученной технической работы

$$-w_{t_{12}} = h_1 - h_2 + \frac{1}{2} (c_1^2 - c_2^2) = h_1^+ - h_2^+.$$

Она равна уменьшению полной энтальпии рабочего тела независимо от того, обратимо или необратимо протекает процесс. Обозначив через \dot{m} массовый расход, получим мощность, отдаваемую турбиной:

$$-P_{12} = \dot{m} (-w_{t_{12}}).$$

Это — мощность, которую рабочее тело отдает вращающемуся колесу (так называемая внутренняя мощность). Располагаемая мощность на валу турбины меньше из-за трения в подшипниках, что часто учитывают с помощью механического к.п.д. Здесь оно не принимается во внимание, так как при термодинамическом исследовании в первую очередь рассматривается передача энергии от рабочего тела колесу турбины.

На h, s -диаграмме (рис. 6.37) нанесены состояния 1 и 2 рабочего тела и отрезком изображено также уменьшение полной энтальпии. Из всех адиабатных процессов, ведущих от состояния 1 в состояние с давлением p_2 , обратимый процесс с изэнтропным изменением состояния 12' дает наибольшую работу

$$\begin{aligned} (-w_{12'})_{\text{обр}} &= h_1 + \frac{1}{2} c_1^2 - h_2' = -\Delta h_s + \\ &+ \frac{1}{2} c_1^2. \end{aligned}$$

Так как кинетическая энергия истекающего рабочего тела представляет собой потери технической работы, то стремится уменьшить c_2 до нуля; поэтому для идеального обратимого процесса полагаем $c_2' = 0$. Таким образом, наибольшая возможная техническая работа представляет собой сумму изэнтропного перепада энтальпий ($-\Delta h_s$) и кинетической энергии поступающего рабочего тела. Расчет изэнтропной разности энтальпий Δh_s подробно рассмотрен в разд. 4.3.4.

Внутренний к.п.д. турбины определяется отношением

$$\eta_{iT} = \frac{-w_{12}}{(-w_{12})_{\text{обр}}} = \frac{h_1^+ - h_2^+}{-\Delta h_s + c_1^2/2}.$$

Здесь сравнивается действительная техническая работа, отданная рабочим телом, с работой при обратимом изэнтропном расширении от того же начального состояния 1 до того же конечного давления p_2 . Заметим, что $\Delta h_s < 0$. В паровых турбинах массовый расход расширяющегося водяного пара часто не остается постоянным, так как в определенных местах пар отбирается для подогрева питающей воды. Здесь не рассматриваются трудности, связанные

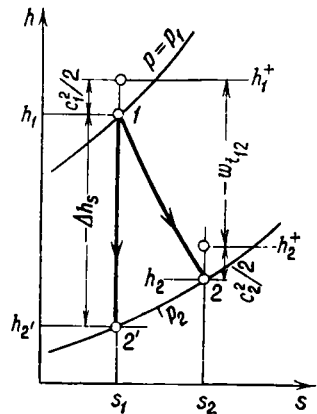


Рис. 6.37. Необратимое адиабатное расширение 12 и обратимое изэнтропное расширение 12' на h, s -диаграмме.

с рациональным определением к.п.д. для турбин с отбором пара этот вопрос подробно исследован Траупелем¹⁾.

Во многих исследованиях, в частности при расчете циклов нет необходимости в явном виде учитывать кинетическую энергию, которая очень мала по сравнению с перепадом энтальпий.

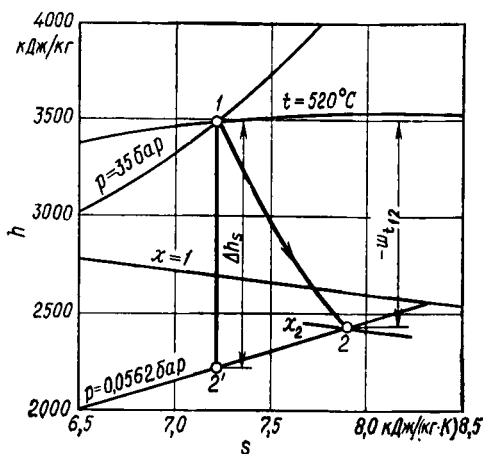


Рис. 6.38. Адиабатное расширение в паровой турбине, представленное на h, s -диаграмме водяного пара.

Тогда качество турбины характеризуют *из(о)энтропным²⁾ к.п.д. турбины*

$$\eta_{iT} \equiv \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_2'} = \frac{-\Delta h}{-\Delta h_s} \approx \frac{-w_{t12}}{(-w_{t12})_{\text{обр}}} = \eta_{iT},$$

который мало отличается от внутреннего к.п.д. Изэнтропный к.п.д. паровых турбин достигает 0,8. Для газовых турбин получены к.п.д. от 0,85 до 0,92; наиболее высокие значения относятся лишь к хорошо спроектированным большим машинам.

Пример 6.12. В адиабатной паровой турбине водяной пар расширяется от начального состояния 1 ($p_1 = 35,0$ бар, $t_1 = 520^\circ \text{C}$, $h_1 = 3495,6$ кДж/кг, $s_1 = 7,2155$ кДж/(кг·К)) до конечного давления $p_2 = 0,05622$ бар. Каков должен быть массовый расход \dot{m} водяного пара, чтобы турбина при изэнтропном к.п.д. $\eta_{iT} = 0,828$ отдавала мощность $-P_{12} = 32,5$ МВт? С каким паросодержанием x_2 отработанный пар покидает турбину?

¹⁾ Traupel W., Thermische Turbomaschinen, Bd. 1, 2. Aufl., Springer, Berlin—Heidelberg—New York, 1966, S. 31—34.

(Об оценке эффективности расширения в турбинах см. также Кинан Д., «Термодинамика», Госэнергоиздат, 1963, стр. 163—167.—Прим. ред.)

²⁾ Изэнтропный к.п.д. получается также как отношение собственных работ двух процессов — 12 и 12': $\eta_{iT} = (-w_{12}^e)/(-w_{12'}^e)_{\text{обр}}$. Если пренебречь кинетической энергией, собственная работа совпадает с технической работой.

Из определений мощности и изэнтропного к. п. д. получаем массовый расход

$$\dot{m} = \frac{-P_{12}}{-w_{t_{12}}} = \frac{-P_{12}}{\eta_{s_T} (-\Delta h_s)} = \frac{-P_{12}}{\eta_{s_T} (h_1 - h_2')}.$$

Конечное состояние 2' изэнтропного расширения лежит в области влажного насыщенного пара (рис. 6.38). Отсюда следует (см. стр. 207)

$$h_2' = h_2' + T_2 (s_2' - s_2') = h_2' + T_2 (s_1 - s_2').$$

Пользуясь значениями из табл. 10.10, получаем

$$h_2' = 146,6 \text{ (кДж/кг)} + 308,15 \text{ (К)} \cdot (7,2155 - 0,5049) \text{ [кДж/(кг}\cdot\text{К)]} = \\ = 2214,5 \text{ кДж/кг,}$$

и поэтому

$$\dot{m} = \frac{32,5 \text{ (МВт)}}{0,828 (3495,6 - 2214,5) \text{ (кДж/кг)}} = 30,6 \text{ кг/с.}$$

Состояние 2 водяного пара на выходе из турбины лежит на изобаре $p = p_2$, но при большей энтропии $s_2 > s_2' = s_1$ и большей энтальпии $h_2 > h_2'$. Искомое паросодержание в конце расширения можно рассчитать по уравнению

$$x_2 = \frac{h_2 - h_2'}{h_2'' - h_2'},$$

где

$$h_2 = h_1 + w_{t_{12}} = h_1 - \eta_{s_T} (h_1 - h_2') = 2437,8 \text{ кДж/кг;}$$

поэтому

$$x_2 = \frac{2437,8 - 146,6}{2565,4 - 146,6} = 0,947.$$

6.4.2. Адиабатное сжатие

Турбокомпрессор в отличие от поршневых компрессоров, которые мы будем обсуждать в разд. 6.4.4, не охлаждается¹⁾, и поэтому его можно рассматривать как адиабатную машину. Сжатие рабочего тела требует, согласно разд. 6.1.3, превращения механической энергии в энтальпию. К рабочему телу нужно подвести собственную работу в виде технической работы. Здесь пригодно уравнение (рис. 6.39 и 6.40)

$$w_{t_{12}} = h_2 - h_1 + \frac{1}{2} (c_2^2 - c_1^2) = h_2^+ - h_1^+.$$

¹⁾ Точнее, ступень турбокомпрессора не охлаждается. В целом турбокомпрессор обычно представляет собой охлаждаемую машину, так как он имеет промежуточные холодильники. — Прим. ред.

Мощность компрессора выражается так:

$$P_{12} = \dot{m} w_{t_{12}},$$

где \dot{m} — массовый расход рабочего тела. В противоположность турбине это — мощность, переданная рабочему телу колесом.

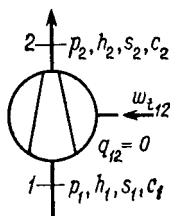


Рис. 6.39. Адиабатный компрессор.

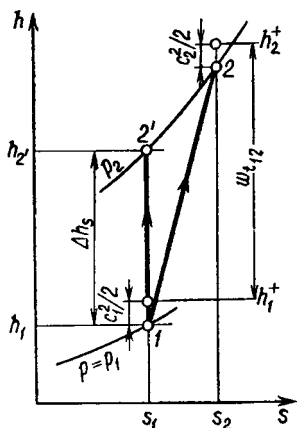


Рис. 6.40. Необратимое адиабатное сжатие 12 и обратимое изэнтропное сжатие 12' на h, s -диаграмме.

Мощность привода несколько больше из-за трения в подшипниках и других механических потерь.

Из всех адиабатных процессов сжатия, ведущих от состояния 1 к состоянию с давлением p_2 , наименьшая техническая работа соответствует обратимому процессу. Он изэнтропно переводит рабочее тело в состояние 2', для которого принимается $c_2 = 0$, так как кинетическая энергия истекающего сжатого рабочего тела, в большинстве случаев неиспользуемая, увеличивает требуемую работу компрессора. Поэтому наименьшая работа компрессора равна

$$(w_{t_{12'}})_{\text{обр}} = h_2 - h_1 - c_1^2/2 = \Delta h_s - c_1^2/2.$$

Здесь снова появляется изэнтропная разность энтальпий Δh_s , вычисление которой описано в разд. 4.3.4.

Для характеристики адиабатного компрессора пользуются внутренним к.п.д., определяемым в виде

$$\eta_{iV} \equiv \frac{(w_{t_{12'}})_{\text{обр}}}{w_{t_{12}}} = \frac{\Delta h_s - c_1^2/2}{h_2^+ - h_1^+}.$$

Поскольку $\eta_{iV} \ll 1$, техническая работа обратимого сжатия стоит в числителе этого отношения. В компрессорах также обычно можно пренебречь кинетической энергией. Поэтому почти для всех практических целей вместо η_{iV} можно применять *изэнтропный к.п.д. компрессора*

$$\eta_{sV} = \frac{h_2' - h_1}{h_2 - h_1} = \frac{\Delta h_s}{\Delta h} \approx \frac{(w_{t12'})_{\text{обр}}}{w_{t12}} = \eta_{iV}.$$

В турбокомпрессорах получены изэнтропные к.п.д. выше 0,8, а для больших хорошо спроектированных машин к.п.д. достигает почти 0,9¹⁾.

6.4.3. Энергия диссипации, потери работы и потери эксергии при адиабатном расширении и сжатии

Потери при необратимом расширении или сжатии в адиабатной лопаточной машине (турбина, компрессор) обусловлены в основном трением потока рабочего тела. Для их количественной характеристики имеются три величины: энергия диссипации, потери работы (т. е. дополнительные затраты работы по сравнению с обратимым процессом при изэнтропном изменении состояния) и потери эксергии необратимого процесса. В дальнейшем мы рассмотрим соотношения между этими величинами. При этом будем пренебрегать кинетической энергией²⁾.

Энергия, диссипируемая в адиабатной машине вследствие трения, выражается, согласно разд. 6.1.2, формулой

$$\Psi_{12} = \int_1^2 T ds_{\text{необр}} = \int_1^2 T ds, \quad (6.29)$$

так как в адиабатных процессах прирост энтропии рабочего тела происходит только в результате производства энтропии. Здесь через T обозначена осредненная по каждому поперечному сечению потока температура рабочего тела. Если представить это изменение состояния на T, s -диаграмме (рис. 6.41), то площадь под кривой изменения состояния 12 будет изображать энергию диссипации.

¹⁾ Точнее, в ступенях турбокомпрессоров. — *Прим. ред.*

²⁾ Следующие ниже рассуждения легко обобщить таким образом, чтобы учесть изменения кинетической энергии и даже охватить адиабатные процессы течения. Для этого нужно только в дальнейшем вместо технической работы w_{t12} подставить собственную работу w_{12}^e адиабатного процесса и под потерями работы понимать потери собственной работы.

Пренебрегая кинетической энергией, получаем выражение для технической работы, которую рабочее тело отдает в адиабатной турбине или получает в адиабатном компрессоре:

$$w_{l_{12}} = h_2 - h_1.$$

При изэнтропном расширении или сжатии до того же конечного давления p_2 имеем

$$(w_{l_{12}})_{\text{обр}} = h_2' - h_1 = \Delta h_s.$$

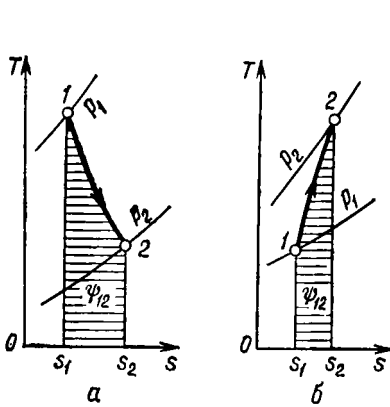


Рис. 6.41. Энергия диссипации Φ_{12} при адиабатном расширении (а) и при адиабатном сжатии (б).

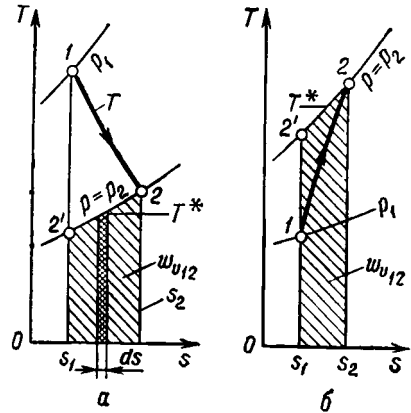


Рис. 6.42. Потери работы $w_{v_{12}}$ при адиабатном расширении (а) и дополнительные затраты работы $w_{v_{12}}$ при адиабатном сжатии (б).

Назовем теперь *потерями работы* адиабатного процесса разность энтальпий (всегда положительную)

$$\begin{aligned} w_{v_{12}} &\equiv h_2 - h_2' = h(p_2, s_2) - h(p_2, s_1) = \\ &= \int_{2'}^2 T(s, p_2) ds = \int_{2'}^2 T^* ds = \int_{s_1}^{s_2} T^* ds \end{aligned} \quad (6.30)$$

(рис. 6.42). Для адиабатного расширения получаем

$$w_{v_{12}} = (-w_{l_{12}'})_{\text{обр}} - (-w_{l_{12}}) = (1 - \tau_{l_{sT}}) (-\Delta h_s),$$

т. е. величина $w_{v_{12}}$ представляет собой *потери работы* по сравнению с максимальной работой, соответствующей случаю изэнтропного расширения. При необратимом адиабатном сжатии

$$w_{v_{12}} = w_{l_{12}} - (w_{l_{12}'})_{\text{обр}} = (1/\tau_{l_{sV}} - 1) \Delta h_s,$$

т. е. величина $w_{v_{12}}$ равна дополнительным затратам работы по сравнению с минимальной технической работой, которую нужно подвести в случае изотропного сжатия.

Сравним теперь энергию диссипации и потери работы адиабатного процесса. Разность этих величин получается из выражений (6.29) и (6.30)

$$\psi_{12} - w_{v_{12}} = \int_1^2 T ds - \int_{2'}^2 T^* ds = \int_{s_1}^{s_2} (T - T^*) ds,$$

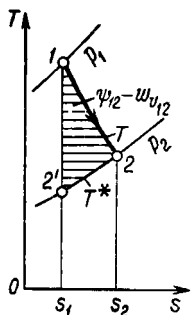


Рис. 6.43 Восстановление $\psi_{12} - w_{v_{12}}$ при адиабатном расширении.

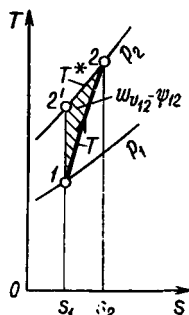


Рис. 6.44. Потери на разогрев $w_{v_{12}} - \psi_{12}$ при адиабатном сжатии.

где T — действительная температура рабочего тела, а T^* — температура для изобары $p = p_2$. При *адиабатном расширении* в турбине всегда $T \geq T^*$. Поэтому потери работы меньше диссипируемой энергии

$$w_{v_{12}} < \psi_{12}.$$

Разность $\psi_{12} - w_{v_{12}}$ называют *восстановлением*¹⁾ при адиабатном расширении. Оно возникает потому, что часть энергии, диссипированной к началу процесса, на последующих этапах процесса превращается в работу. Энергия диссипации повышает энтальпию рабочего тела, и эта «добавочная» энтальпия может быть использована при последующем расширении. Как показано на рис. 6.43, восстановление в начале процесса расширения велико, а в конце его обращается в нуль. Поэтому всякая необратимость, при которой производится энтропия и диссипирует

¹⁾ Иногда эту величину называют возвратом тепла (англ. reheat factor).
— Прим. ред.

энергия, например, связанная с дросселированием в регулирующем органе, оказывает в первых ступенях турбины менее вредное действие, чем в последних. Последние ступени должны быть спроектированы особенно тщательно, поскольку почти вся диссипируемая в них энергия не может быть превращена в работу.

При *адиабатном сжатии* $T^* \geq T$, поэтому дополнительные затраты работы $w_{v_{12}}$ превышают энергию диссипации

$$w_{v_{12}} > \psi_{12}.$$

Вместо восстановления здесь возникают *потери на разогрев* (рис. 6.44)

$$w_{v_{12}} - \psi_{12} = \int_{s_1}^{s_2} (T^* - T) ds.$$

Такая диссипация вызывает нежелательное добавочное повышение энтальпии, в результате чего происходит дополнительное увеличение объема и температуры. Это обуславливает на последующих этапах сжатия увеличение затрачиваемой работы¹⁾. Потери на разогрев наиболее велики в начале процесса. Поэтому нужно обращать особое внимание на проектирование первых ступеней компрессора. Производство энтропии вследствие трения или дросселирования влечет здесь за собой дополнительные затраты работы, которые значительно больше диссипируемой при этом энергии.

Вследствие восстановления изэнтропный к. п. д. турбины η_{s_T} всегда больше гидравлического к. п. д. расширения, который характеризует энергию диссипации (см. стр. 287). Наоборот, изэнтропный к. п. д. компрессора η_{s_V} из-за потерь на разогрев всегда ниже гидравлического к. п. д. сжатия. Выведем связанные с этим количественные соотношения для случая адиабатного сжатия.

Собственная работа адиабатного процесса в соответствии с разд. 6.1.3 и стр. 334 равна

$$w_{12}^e = w_{t_{12}} - \frac{1}{2} (c_2^2 - c_1^2) = h_2 - h_1 = \frac{1}{\eta_{s_V}} \Delta h_s.$$

С другой стороны, пользуясь средним гидравлическим к. п. д. сжатия $\bar{\eta}_{hk}$, имеем

$$w_{12}^e = \frac{1}{\eta_{hk}} \int_1^2 v dp = \frac{1}{\eta_{hk}} \left(h_2 - h_1 - \int_1^2 T ds \right).$$

С учетом равенства

$$h_2 - h_1 = \Delta h_s + w_{v_{12}}$$

¹⁾ Это положение относится только к машинам без промежуточного охлаждения. — Прим. ред.

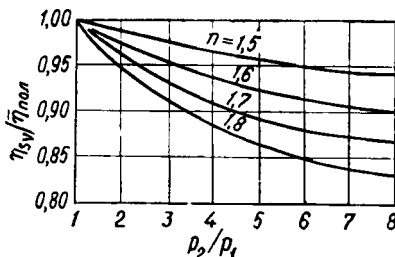
получим

$$w_{12}^e = \frac{1}{\bar{\eta}_{hk}} (\Delta h_s + w_{v12} - \psi_{12}).$$

Приравнявая оба выражения для w_{12}^e , находим искомое соотношение между двумя к. п. д.

$$\eta_{sV} = \bar{\eta}_{hk} \frac{\Delta h_s}{\Delta h_s + w_{v12} - \psi_{12}} < \bar{\eta}_{hk}.$$

Рис. 6.45. Отношение коэффициентов полезного действия $\eta_{sV}/\bar{\eta}_{пол}$ по формуле (6.31) для $k = 1.40$.



В знаменателе этого выражения Δh_s суммируется с потерями на разогрев ($w_{v12} - \psi_{12}$), величина которых положительна, поэтому действительно неравенство $\eta_{sV} < \bar{\eta}_{hk}$.

Если считать процесс изменения состояния 12 политропным с постоянным показателем n , то $\bar{\eta}_{hk}$ следует заменить политропным к. п. д. $\bar{\eta}_{пол}$ (см. пример 6.2). Кроме того, изэнтропное изменение состояния 12' можно считать процессом с постоянным показателем изэнтропии k и вычислить Δh_s по формуле (4.13). Тогда получим

$$\eta_{sV} = \bar{\eta}_{пол} \frac{k}{k-1} \frac{n-1}{n} \frac{(p_2/p_1)^{(k-1)/k} - 1}{(p_2/p_1)^{(n-1)/n} - 1}. \quad (6.31)$$

При сравнении компрессоров, работающих с различными отношениями давлений, часто бывает оправданным предположение о постоянстве политропного к. п. д., т. е. о независимости его от p_2/p_1 . Как показывает формула (6.31), изэнтропный к. п. д. η_{sV} уменьшается с ростом отношения давлений (рис. 6.45), что должно приводить к увеличению потерь на разогрев. Формула (6.31) при сделанных предположениях справедлива для любого рабочего тела. Если рабочее тело, подлежащее сжатю, представляет собой идеальный газ с постоянной удельной теплоемкостью c_p^0 , то между $\bar{\eta}_{пол}$, n и $k = \kappa$ существует связь, так как

$$(p_2/p_1)^{(n-1)/n} = T_2/T_1$$

и

$$(p_2/p_1)^{(\kappa-1)/\kappa} = T_2/T_1.$$

Поэтому из формулы (6.31) получаем

$$\eta_{sV} = \bar{\eta}_{пол} \frac{\kappa}{\kappa-1} \frac{n-1}{n} \frac{T_2 - T_1}{T_2 - T_1} = \bar{\eta}_{пол} \frac{\kappa}{\kappa-1} \frac{n-1}{n} \eta_{sV},$$

или

$$\frac{-}{\gamma_{\text{пол}}} = \frac{n}{n-1} \frac{x-1}{x}.$$

Следовательно, каждому показателю политропы отвечает определенный политропный к. п. д., и вместо формулы (6.31) имеем

$$\gamma_{s_V} = \frac{(p_2/p_1)^{(x-1)/x} - 1}{(p_2/p_1)^{(x-1)/x\gamma_{\text{пол}}} - 1}.$$

При рассмотрении турбины или компрессора как части некоторой энергетической установки и исследовании потерь в этих машинах в их взаимодействии со всей установкой имеет смысл привлечь к рассмотрению *потери эксергии*. При необратимом адиабатном сжатии сжатое рабочее тело покидает машину с большей энтальпией и с более высокой температурой, чем при обратимом сжатии. В установке, в которой рабочее тело проходит и через другие процессы, этот эффект не всегда нежелателен. Например, если сжатое рабочее тело необходимо разогреть до определенной температуры, то тепло, которое нужно для этого подвести, тем меньше, чем выше конечная температура после сжатия. Таким образом, необратимое сжатие может оказаться благоприятным для следующего за ним процесса. Чтобы правильно оценить эти соотношения с точки зрения термодинамики, каждому частному процессу ставят в соответствие связанные с ним потери эксергии, не сравнивая каждый процесс со специальным образом определенными обратимыми процессами.

Потеря эксергии при необратимом адиабатном расширении или сжатии, согласно разд. 3.3.6, записывается в виде

$$d_e = T_{o.c} (s_2 - s_1).$$

Она пропорциональна произведенной энтропии. Эта энтропия связывает между собой потерю эксергии, потерю работы и энергию диссипации. Для некоторого этапа адиабатного процесса, на котором энтропия рабочего тела возрастает на ds , имеем

$$d(d_e) = T_{o.c} ds = \frac{T_{o.c}}{T} d\psi = \frac{T_{o.c}}{T^*} dw_o$$

(рис. 6.46). Если температура окружающей среды $T_{o.c}$ ниже температуры рабочего тела T и температуры T^* на изобаре, соответствующей давлению p_2 на выходе, то потеря эксергии оказывается меньше энергии диссипации и также меньше потерь работы. Здесь нет никакого противоречия, поскольку это связано с различным определением величины потерь. Наоборот, в процессах, протекающих при температуре, более низкой, чем температура

окружающей среды, например в холодильных установках, диссипируемая энергия вследствие соотношения $T_{o.c}/T > 1$ приводит к большим потерям энергии. В общем случае обусловленные диссипацией потери эксергии тем больше, чем ниже температура рабочего тела, участвующего в необратимом процессе. Отсюда, так же как и из рассмотрения потерь работы, следует, что конструкция последних ступеней турбины и первых ступеней компрессора должна быть выполнена с особой тщательностью.

Пример 6.13. Для компрессора, рассмотренного в примере 6.2, вычислить дополнительные затраты работы, потери на разогрев и изэнтропный к. п. д. η_{sv} .

Чтобы получить дополнительные затраты работы w_{v12} по сравнению с изэнтропным сжатием, необходимо на изэнтропе $s_2' = s_1$ определить точку $2'$, соответствующую конечному давлению после сжатия $p_2 = 4,253$ бар. Так как рабочим телом служит воздух, исследуем изэнтропное изменение состояния с помощью табулированной в табл. 10.9 изэнтропной температурной функции (см. стр. 246). Тогда получим

$$\pi_s(t_2') = \frac{p_2}{p_1} \pi_s(t_1) = \frac{4,253 \text{ (бар)}}{0,96916 \text{ (бар)}} \cdot 1,3630 = 5,9814,$$

откуда с помощью обратной интерполяции по табл. 10.9 находим температуру $t_2' = 181,2^\circ \text{C}$. Таким образом, пользуясь средними удельными теплоемкостями, определяемыми с помощью табл. 10.7, получаем дополнительные затраты работы

$$\begin{aligned} (w_{v12}) &= h_2 - h_{2'} = [c_p^0]_0^{t_2} t_2 - [c_p^0]_0^{t_2'} t_2' = \\ &= 1,0112 \cdot 202,8 - 1,0099 \cdot 181,2 = 22,1 \text{ кДж/кг.} \end{aligned}$$

Дополнительные затраты работы больше, чем вычисленная в примере 6.2 энергия диссипации. Величину потерь на разогрев получаем так:

$$w_{v12} - \psi_{12} = 22,1 - 17,8 = 4,3 \text{ кДж/кг.}$$

Далее, изэнтропный к. п. д. равен

$$\eta_{sv} = \frac{h_2' - h_1}{h_2 - h_1} = 1 - \frac{w_{v12}}{w_{t12}} = 1 - \frac{22,1}{179,6} = 0,877.$$

Из-за потерь на разогрев он меньше, чем вычисленный в примере 6.2 изэнтропный к. п. д. $\bar{\eta}_{пол} = 0,901$.

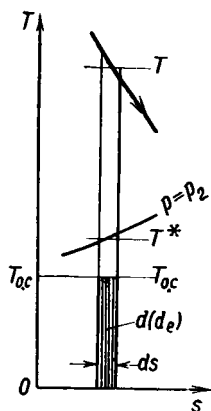


Рис. 6.46. Потери эксергии $d(d_e)$ при адиабатном расширении; температура T расширяющегося рабочего тела и температура T^* на изобаре $p = p_2$.

6.4.4. Неадиабатное сжатие

Минимальная техническая работа, которую нужно затратить для сжатия рабочего тела, равна

$$(w_{t_{12}})_{\text{обр}} = \int_1^2 v dp \quad (6.32)$$

(кинетическими энергиями пренебрегаем). Для заданного начального состояния 1 и определенного конечного давления $p_2 > p_1$

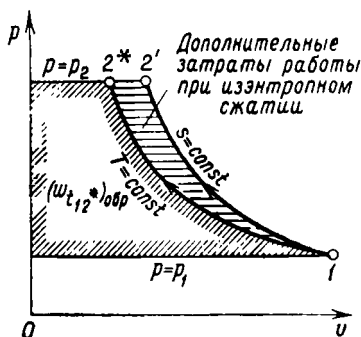


Рис. 6.47. Работа компрессора при обратимом изотермическом сжатии и обратимом адиабатном сжатии.

работу, которую нужно затратить, тем меньше, чем меньше подынтегральное выражение в формуле (6.32), т. е. чем меньше удельный объем сжимаемого рабочего тела. Поэтому изэнтропное сжатие, которое рассматривалось в разд. 6.4.2 как наимыгоднейший процесс адиабатного компрессора, вовсе не отвечает минимальной возможной работе компрессора. А именно если охлаждать рабочее тело во время сжатия, то v убывает быстрее, чем при изэнтропном сжатии; таким образом, путем охлаждения компрессора можно уменьшить затраты работы.

Поэтому наимыгоднейшим процессом в этом случае служит обратимое изотермическое сжатие, $T = T_1 = T_{2^*}$. Техническая работа, которую нужно при этом затратить, определяется выражением

$$(w_{t_{12}})_{\text{обр}} = \int_{p_1}^{p_2} v(p, T_1) dp = h_2 - h_1 - T_1 (s_2 - s_1).$$

Для этого нужно отвести тепло ($s_2 < s_1$)

$$(q_{12})_{\text{обр}} = T_1 (s_2 - s_1).$$

Конечное состояние 2^* определяется условиями $T_{2^*} = T_1$ и $p_{2^*} = p_2$ (рис. 6.47). Если рабочее тело, подлежащее сжатию, — идеальный газ, то $h_{2^*} = h_1$ и

$$(w_{t_{12}})_{\text{обр}} = RT_1 \ln (p_2/p_1) = - (q_{12})_{\text{обр}}.$$

Для технической работы необратимо работающего охлаждаемого компрессора из Первого закона термодинамики получаем выражение

$$w_{t_{12}} = h_2 - h_1 - q_{12} = h_2 - h_1 + |q_{12}|.$$

Сравним эти затраты работы с работой обратимого изотермического сжатия и введем *изотермический к.п.д. компрессора*

$$\gamma_{tV} \equiv \frac{(w_{t12^*})_{обр}}{w_{t12}}.$$

Это отношение не является непосредственной мерой гидродинамического совершенства конструкции охлаждаемых компрессоров, поскольку w_{t12} и γ_{tV} существенно зависят также от эффективности охлаждения.

Изотермический к.п.д. применяется главным образом для оценки охлаждаемых *поршневых компрессоров*¹⁾. Процессы, протекающие в поршневых компрессорах, можно с хорошим приближением рассматривать как стационарные поточные процессы, что позволяет применять соотношения настоящего и предыдущих разделов. При этом входящие в уравнения определяющие состояния на входе 1 и на выходе 2 нужно выбирать так далеко от машины, чтобы периодические колебания давления и расхода, возникающие вследствие движения поршня, в достаточной мере затухали. Например, если компрессор засасывает воздух из атмосферы, то контрольную поверхность нужно расположить так, чтобы входное сечение было не у всасывающего патрубка, а в атмосфере перед ним.

В многоступенчатых поршневых компрессорах газ охлаждают после каждой ступени как можно сильнее в специальных *промежуточных холодильниках* и лишь после этого сжимают его в следующих ступенях при более низкой начальной температуре и соответственно меньшем удельном объеме. Таким способом приближаются к идеальному случаю изотермического сжатия и достигают уменьшения затрат работы. В турбокомпрессорах практически нельзя осуществить непосредственное охлаждение газа внутри машины. Здесь важным способом снижения затрат работы является адиабатное сжатие на отдельных этапах процесса с промежуточным охлаждением. На рис. 6.48 показана экономия работы сжатия по сравнению с изэнтропным сжатием при использовании многоступенчатого обратимого адиабатного сжатия с изобарным промежуточным охлаждением до начальной температуры T_1 . Реальный компрессор работает, разумеется, необратимо; при промежуточном охлаждении происходит падение давления в каждом промежуточном холодильнике, а начальная температура T_1 не достигается в точности. Эти необратимости уменьшают показанную на рис. 6.48 экономию работы, достижимую при идеальных условиях. При многоступенчатом сжатии с промежуточным охлажде-

¹⁾ См. также Fröhlich F., Kolbenverdichter, Springer, Berlin—Göttingen—Heidelberg, 1961.

нием число ступеней и промежуточных холодильников, а также промежуточные давления можно в принципе выбирать произвольно. С увеличением числа ступеней возрастают производственные затраты, а выигрыш в работе, который приносит добавленная ступень, тем меньше, чем больше число уже имеющихся ступеней.

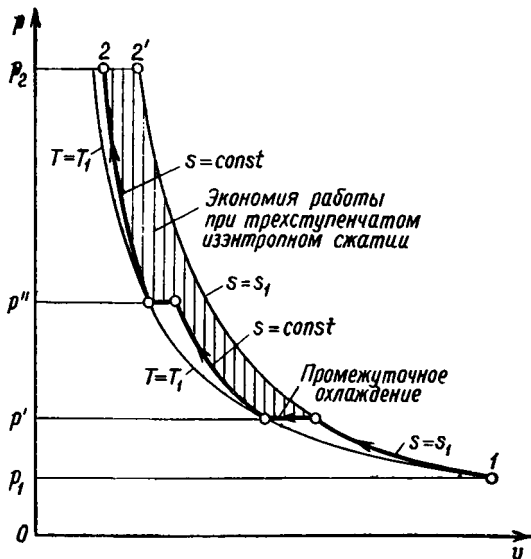


Рис. 6.48. Экономия работы при трехступенчатом изэнтропном сжатии с промежуточным охлаждением (изменение состояния 12) в сравнении с одноступенчатым изэнтропным сжатием 12' на p, v -диаграмме.

Поэтому редко предусматривают больше четырех-пяти ступеней. Промежуточные давления нужно выбирать так, чтобы суммарная техническая работа всего компрессора была как можно меньше. В случае идеального газа это приводит к требованию одинаковых степеней повышения давления для каждой ступени.

Пример 6.14. В установке для охлаждения воздуха работает пятиступенчатый охлаждаемый поршневой компрессор мощностью $P_{12} = 373$ кВт, определенной по индикаторным диаграммам пяти ступеней. Воздух засасывается из атмосферы при нормальных условиях ($p_1 = 1,0$ бар, $t_1 = 15,0^\circ\text{C}$) с объемным расходом $\dot{V}_n = 1500$ м³/ч и сжимается до $p_2 = 240$ бар, причем на выходе из последнего холодильника температура воздуха t_2 равна $30,0^\circ\text{C}$. Определить изотермический к. п. д. компрессора η_{tV} и массовый расход охлаждающей воды m_w , которая нагревается на $\Delta t_w = 11,5$ К.

При возникающих здесь высоких давлениях воздух уже нельзя считать идеальным газом. Поэтому определим работу обратимого изотермического сжатия из общего соотношения

$$(w_{t_{12^*}})_{\text{обр}} = h_{2^*} - h_1 - T_1 (s_{2^*} - s_1).$$

Подставляя значения энтальпий и энтропий *реального* воздуха¹⁾, получим

$$(w_{t_{12^*}})_{\text{обр}} = (246,68 - 288,50) \text{ (кДж/кг)} - 288,15 \text{ (К)} \cdot (5,1190 - 6,8312) \text{ [кДж/(кг} \cdot \text{К)]} = 451,6 \text{ кДж/кг.}$$

Удельная техническая работа действительного сжатия получается из индикаторной мощности P_{12}

$$w_{t_{12}} = P_{12} / \dot{m} = (\dot{v}_n / \dot{V}_n) P_{12}.$$

Здесь $v_n = 0,7783 \text{ м}^3/\text{кг}$ — удельный объем воздуха в нормальном состоянии (разд. 10.13); поэтому

$$w_{t_{12}} = \frac{0,7783 \text{ (м}^3/\text{кг)}}{1500 \text{ (м}^3/\text{ч)}} \cdot 373 \text{ (кВт)} = 693 \text{ кДж/кг,}$$

откуда получаем изотермический к. п. д.

$$\eta_{t_V} = \frac{(w_{t_{12^*}})_{\text{обр}}}{w_{t_{12}}} = \frac{451,6}{693} = 0,652.$$

По Первому закону термодинамики для стационарных потоков в применении к воздушному компрессору получаем тепловой поток, который нужно отвести при охлаждении:

$$\dot{Q}_{12} = \dot{m} (h_2 - h_1) - P_{12} = (\dot{V}_n / v_n) (h_2 - h_1) - P_{12}.$$

Здесь $h_2 = 266,50 \text{ кДж/кг}$ — удельная энтальпия воздуха на выходе (при $p_2 = 240 \text{ бар}$ и $t_2 = 30^\circ \text{ С}$). Имеем

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{12} &= \frac{1500 \text{ (м}^3/\text{ч)}}{0,7783 \text{ (м}^3/\text{кг)}} (266,50 - 288,50) \text{ (кДж/кг)} - 373 \text{ (кВт)} = \\ &= - (11,8 + 373) \text{ (кВт)} = - 385 \text{ кВт.} \end{aligned}$$

Так как энтальпия воздуха с ростом давления уменьшается, то тепловой поток, который нужно отвести, на указанную величину больше подведенной мощности компрессора. Наконец, находим массовый расход охлаждающей воды

$$\dot{m}_W = \frac{|\dot{Q}_{12}|}{c_W \Delta t_W} = \frac{385 \text{ (кВт)}}{4,19 \text{ [кДж/(кг} \cdot \text{К)]} \cdot 11,5 \text{ (К)}} = 7,99 \text{ кг/с.}$$

При обратимом изотермическом сжатии нужно было бы отвести в окружающую среду путем охлаждения меньшей тепловой поток

$$(\dot{Q}_{12^*})_{\text{обр}} = (\dot{V}_n / v_n) (q_{12^*})_{\text{обр}} = (\dot{V}_n / v_n) T_1 (s_{2^*} - s_1) = - 266 \text{ кВт.}$$

Разность $385 - 266 = 119 \text{ кВт}$ соответствует полученной в компрессорной установке энергии, т. е. потоку потерь эксергии, которые обусловлены сжатием при наличии трения и необратимости при теплопередаче.

¹⁾ См. Baehr H. D., Schwier K., Die thermodynamischen Eigenschaften der Luft, Springer, Berlin—Göttingen—Heidelberg, 1961, S. 42, 60.

7. ТЕРМОДИНАМИКА ПОЛУЧЕНИЯ ХОЛОДА

7.1. НАГРЕВ И ОХЛАЖДЕНИЕ КАК ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ЗАДАЧИ

Нагрев и охлаждение — это процессы, в которых к системе подводится или от системы отводится энергия в виде тепла для того, чтобы повысить или понизить ее температуру, или для того, чтобы поддерживать температуру постоянной. Эти процессы лежат в основе теплотехники, холодильной техники и техники кондиционирования. Для исследования указанных процессов обратимся ко Второму закону термодинамики, чтобы понять термодинамические основы теплотехники, техники кондиционирования и холодильной техники. При этом положения Второго закона могут быть особенно четко сформулированы, если применить величины эксергии и анергии, введенные в разд. 3.3.3¹⁾.

7.1.1. Эксергия и анергия при теплопередаче

Исследуем поведение эксергии и анергии при теплопередаче. Если между двумя системами с температурами T_A и $T_B < T_A$ передается энергия в виде тепла, то вместе с тепловым потоком

$$\dot{Q} = \dot{E}_Q + \dot{B}_Q$$

текут поток эксергии

$$\dot{E}_Q = \left(1 - \frac{T_{o,c}}{T}\right) \dot{Q} = \eta_c \dot{Q}$$

и поток анергии

$$\dot{B}_Q = \frac{T_{o,c}}{T} \dot{Q}.$$

Будем считать эти потоки положительными, если они текут от системы A к системе B . Различают два случая (рис. 7.1).

При температурах T_A и T_B , лежащих *выше* температуры окружающей среды $T_{o,c}$, эксергия и анергия текут в одном на-

¹⁾ См. Rant Z., Die Heiztechnik und der zweite Hauptsatz der Thermodynamik, *Gaswärme*, 12, 297—304 (1963); Baehr H. D., Exergie und Anergie und ihre Anwendung in der Kältetechnik, *Kältetechnik*, 17, 14—22 (1965).

правлении, а именно с тепловым потоком \dot{Q} в направлении понижающейся температуры от системы A к системе B (рис. 7.1, а). При этом часть потока эксергии, выходящего из системы A , превращается в анергию; это уже вычисленная в разд. 3.3.6 потеря потока эксергии

$$\dot{D}_e = T_{c.c} \frac{T_A - T_B}{T_A T_B} \dot{Q}.$$

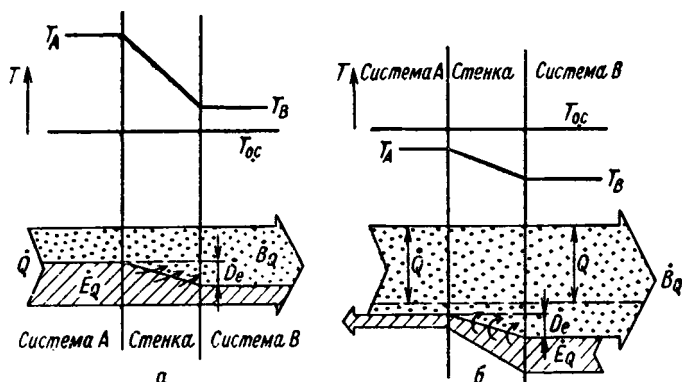


Рис. 7.1. Потoki эксергии и анергии при теплопередаче. а — теплопередача при температурах выше температуры окружающей среды $T_{0,c}$; б — теплопередача при температурах ниже $T_{0,c}$.

Если температуры T_A и T_B лежат ниже температуры окружающей среды, то фактор Карно η_c , а также \dot{E}_Q становятся отрицательными. Это означает, что эксергия передается в противоположном тепловому потоку направлении — от холодной системы к теплой, причем она частично превращается в анергию (рис. 7.1, б).

Поток анергии \dot{B}_Q вследствие того, что $T < T_{0,c}$, больше теплового потока, но он течет в том же направлении. Здесь справедлив, как при температурах выше $T_{0,c}$, баланс

$$\dot{Q} = \dot{E}_Q + \dot{B}_Q = \dot{B}_Q - |\dot{E}_Q|.$$

Это необычное поведение (при температурах ниже температуры окружающей среды) эксергии и анергии в процессе теплопередачи сформулируем следующим образом:

В процессе теплопередачи анергия тепла постоянно переносится в направлении понижающейся температуры. Эксергия тепла непрерывно переносится в направлении

температуры окружающей среды и при этом частично превращается в анергию.

Это следствие Второго закона может быть приравнено к известной формулировке Клаузиуса (см. стр. 49). Оно дает ключ к пониманию основных задач теплотехники и холодильной техники.

7.1.2. Основные задачи теплотехники и холодильной техники

Для того чтобы показать главное, ограничимся рассмотрением специального случая. Система должна поддерживаться при постоянной температуре, которая отличается от температуры окружающей среды $T_{o.c.}$. Рассматриваемая нагретая или охлажденная система имеет диатермические стенки, так что энергия в виде тепла самопроизвольно переносится от системы к окружающей среде или наоборот. Нагреванием или охлаждением системы эта необратимая теплоотдача должна быть скомпенсирована, т. е. температура системы должна поддерживаться постоянной путем подвода или отвода тепла (соответственно нагревом или охлаждением).

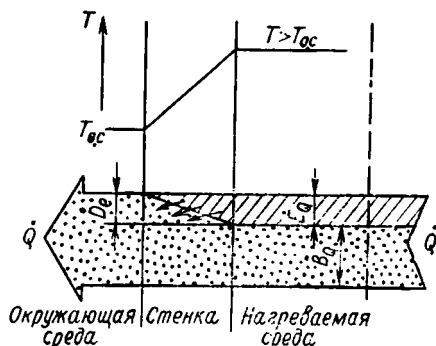


Рис. 7.2. Греющий тепловой поток \dot{Q} , состоящий из потока эксергии \dot{E}_Q и потока анергии \dot{B}_Q .

Тепловой поток \dot{Q} должен подводиться к нагреваемой среде для того, чтобы компенсировать потоком эксергии потери тепла в окружающую среду.

«Тепловые потери» и должен постоянно компенсироваться тепловой нагрузкой \dot{Q} (рис. 7.2). В процессе необратимой теплопередачи через стенку эксергия превращается в анергию. Возникающие при этом потери потока эксергии

$$\dot{E}_e = T_{o.c.} \frac{T - T_{o.c.}}{T T_{o.c.}} \dot{Q} = \left(1 - \frac{T_{o.c.}}{T}\right) \dot{Q}$$

должны компенсироваться потоком эксергии, подводимым с тепловой нагрузкой:

$$\dot{E}_Q = \left(1 - \frac{T_{o.c.}}{T}\right) \dot{Q}.$$

Итак, при нагревании требуется эксергия, потому что она вследствие необратимой теплопередачи превращается в анергию. Так как анергия, кроме того, уходит в окружающую среду, то при нагревании наряду с потоком эксергии требуется и поток анергии

$$\dot{B}_Q = \frac{T_{0,c}}{T} \dot{Q}.$$

Тепловая нагрузка \dot{Q} , подводимая к нагреваемому веществу, должна состоять из эксергии и анергии, находящихся в опреде-

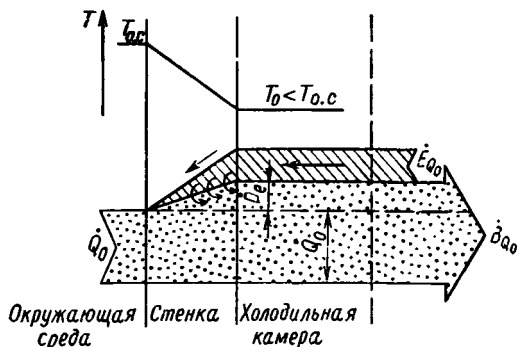


Рис. 7.3. Холодильная нагрузка \dot{Q}_0 , состоящая из отводимого потока анергии \dot{B}_{Q_0} и подводимого потока эксергии \dot{E}_{Q_0} .

Нагрузка \dot{Q}_0 должна отводиться от холодильной камеры. При теплопередаче происходит потеря потока эксергии \dot{B}_e в стенке.

ленном соотношении. Это соотношение однозначно определено соотношением между температурой окружающей среды и температурой рассматриваемой системы.

При *охлаждении* температура охлажденной системы T_0 (например, холодильной камеры) меньше, чем температура окружающей среды $T_{0,c}$. Вследствие разности температур $T_{0,c} - T_0$ тепловой поток \dot{Q}_0 проникает через неадиабатную стенку в холодильную камеру; он должен постоянно отводиться для того, чтобы температура T_0 оставалась постоянной (рис. 7.3). Этот отводимый тепловой поток \dot{Q}_0 называют *холодильной нагрузкой* по аналогии с подводимой тепловой нагрузкой \dot{Q} . Для холодильной камеры как системы \dot{Q}_0 будет отводимым тепловым потоком и, следовательно, характеризоваться знаком минус. Тепловой поток, проникающий из окружающей среды через стенки холодильной камеры, состоит при $T = T_{0,c}$ только из анергии. Этот поток анергии при

необратимом теплообмене увеличивается вследствие потерь потока эксергии в стенке

$$\dot{D}_e = T_{o.c} \frac{T_{o.c} - T_0}{T_{o.c} T_0} |\dot{Q}_0| = \left(\frac{T_{o.c}}{T_0} - 1 \right) |\dot{Q}_0|.$$

Итак, в холодильную камеру проникает поток анергии

$$|\dot{Q}_0| + \dot{D}_e = \frac{T_{o.c}}{T_0} |\dot{Q}_0|,$$

который должен непрерывно отводиться. Кроме того, должен быть подведен поток эксергии для компенсации потерь \dot{D}_e в стенке, из-за которых от холодильной камеры непрерывно отводится эксергия. Таким образом, *отводимая* при охлаждении холодильная нагрузка \dot{Q}_0 состоит из *подводимого* потока эксергии

$$\dot{E}_{Q_0} = \left(\frac{T_{o.c}}{T_0} - 1 \right) |\dot{Q}_0| = \left(1 - \frac{T_{o.c}}{T_0} \right) \dot{Q}_0$$

и *отводимого* потока анергии

$$\dot{B}_{Q_0} = \frac{T_{o.c}}{T_0} \dot{Q}_0.$$

Хотя энергия из холодильной камеры отводится, эксергия должна быть к ней подведена. Этот кажущийся на первый взгляд парадоксальным вывод, который не может быть понят только из Первого закона термодинамики, становится понятным при анализе на основе Второго закона. Поток эксергии, подводимый при производстве холода, точно так же, как и поток эксергии при нагреве, служит для того, чтобы покрыть потери при теплопередаче через стенку¹⁾.

Итак, для нагрева, как и для охлаждения, необходима эксергия. Эта потребность в эксергии зависит от температуры нагреваемой или охлаждаемой системы; она тем больше, чем больше отличается температура системы от температуры окружающей среды. Подводимый поток эксергии показан на рис. 7.4. Поток эксергии \dot{E}_Q , необходимый для нагрева, всегда меньше, чем греющий тепловой поток. Потребность в эксергии при производстве холода растет очень быстро с понижением температуры холодиль-

¹⁾ Как показывают эти рассуждения, неспециалист, для которого производство холода связано с представлением, что к системе что-то подводится, а именно «холод», не совсем неправ, хотя по Первому закону термодинамики происходит отвод тепла.

ной камеры t_0 ; при очень низких температурах она превышает величину холодопроизводительности \dot{Q}_0 .

Для нагрева требуется также определенный поток анергии. Эта анергия точно так же необходима для осуществления процесса нагрева и имеет такое же значение, как и подводимая эксергия тепла. И при охлаждении анергия имеет решающее значение:

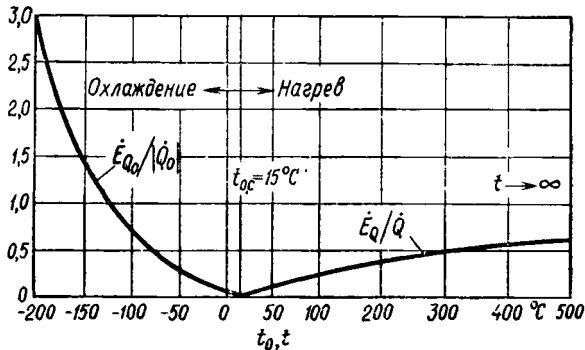


Рис. 7.4. Зависимость подводимого потока эксергии от температуры нагреваемого вещества t и температуры холодильной камеры t_0 при $t_{0,c} = 15^\circ\text{C}$.

поток анергии, однозначно определяемый температурой холодильной камеры, должен быть удален из нее и отведен в окружающую среду. Для этой цели необходимы соответствующие аппараты и машины.

7.1.3. Обратимый и необратимый нагрев. Тепловой насос

Существуют две принципиально различные возможности получения необходимой для нагрева «смеси» эксергии и анергии.

Греющий тепловой поток можно обратимо получить «смешением», при котором к анергии, отбираемой без затрат из окружающей среды, добавляют необходимое количество эксергии в виде механической или электрической энергии.

Другая возможность заключается в том, что берут поток энергии, содержащий больше эксергии, чем это требуется для нагрева; лишняя эксергия превращается в необратимом процессе в анергию, так что необходимая для нагрева анергия «производится» из эксергии. Возможность обратимого нагрева можно осуществить с помощью *теплого насоса*, схема которого была дана Томсоном. В обратимо работающем тепловом насосе рабочее тело использу-

ется в «левонаправленном» (обратном) круговом процессе, к которому подводится необходимая мощность $P_{\text{обр}}$ (рис. 7.5).

Тепловой насос воспринимает из окружающей среды тепловой поток $(\dot{Q}_{\text{о.с}})_{\text{обр}}$ и отдает нагреваемой среде тепловой поток

$$\dot{Q} = (\dot{Q}_{\text{о.с}})_{\text{обр}} + P_{\text{обр}}.$$

Тепловой поток $(\dot{Q}_{\text{о.с}})_{\text{обр}}$, отводимый из окружающей среды, состоит только из анергии и определяется выражением

$$(\dot{Q}_{\text{о.с}})_{\text{обр}} = \dot{B}_Q = \frac{T_{\text{о.с}}}{T} \dot{Q}.$$

Поток эксергии \dot{E}_Q , необходимый для нагрева, поступает с подводимой мощностью привода

$$P_{\text{обр}} = \dot{E}_Q = \left(1 - \frac{T_{\text{о.с}}}{T}\right) \dot{Q}.$$

При этом греющий тепловой поток \dot{Q} , подаваемый тепловым насосом, представляет собой

смесь \dot{E}_Q и \dot{B}_Q определенного состава (рис. 7.6, а).

Тепловой насос можно рассматривать как обращенный тепловой двигатель. Тепловой двигатель *отделяет* поступающую с подведенным теплом эксергию от анергии, содержащейся в тепле. Он отдает эксергию тепла в виде полезной работы; анергия тепла отводится в окружающую среду в виде отходящего тепла. Тепловой насос *объединяет* эксергию, подведенную в качестве необходимой работы, с забираемой из окружающей среды в виде тепла анергией в тепло, которое подводится к нагреваемой среде при $T > T_{\text{о.с}}$. В тепловом насосе рабочее тело также совершает круговой процесс. В то время как процесс в тепловом двигателе может быть назван «правосторонним» (см., например, рис. 2.35, стр. 109), в тепловом насосе он проходит в противоположном направлении. И в этом смысле тепловой насос можно рассматривать как обращенный тепловой двигатель.

Нагрев с помощью обратимо работающего теплового насоса — термодинамически выгодное решение проблемы, так как только греющая эксергия должна подводиться в виде механической или электрической энергии, тогда как большая величина анергии, особенно при низких температурах греющего потока, отбирается из окружающей среды без затрат. Реальные тепловые насосы работают необратимо (рис. 7.6, б). Для того чтобы покрыть потери

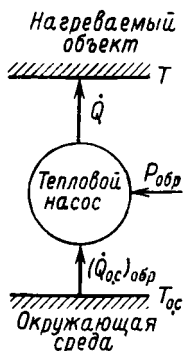


Рис. 7.5. Схема обратимо работающего теплового насоса.

потока эксергии \dot{D}_e , в тепловом насосе должна быть подведена большая электрическая или механическая мощность привода, $P > \dot{E}_Q$. Необходимая дополнительная мощность привода

$$P - P_{\text{обр}} = P - \dot{E}_Q = \dot{D}_e$$

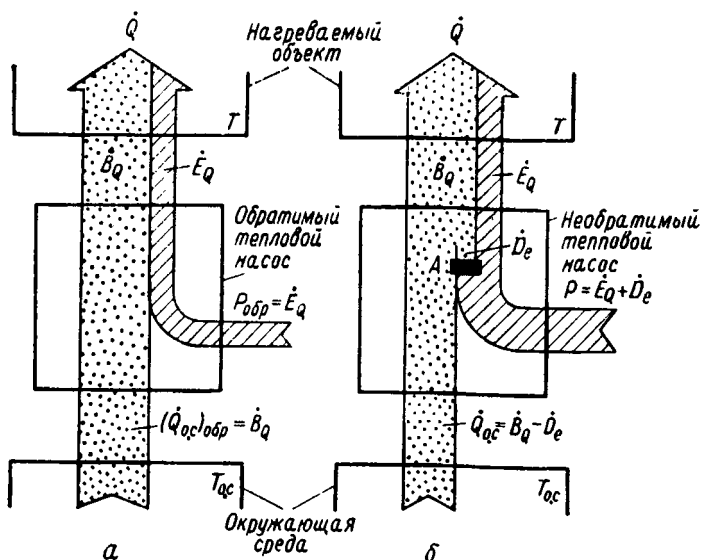


Рис. 7.6. Картины потоков эксергии и анергии в работающих обратимо (а) и необратимо (б) тепловых насосах.

превращается в анергию. Отведенный из окружающей среды в виде тепла поток энергии

$$\dot{Q}_{o.c} = (\dot{Q}_{o.c})_{\text{обр}} - \dot{D}_e = \dot{B}_Q - \dot{D}_e$$

в этом случае будет меньше; таким образом, часть анергии, необходимой для нагрева среды, производится необратимо из эксергии,

$$\dot{B}_Q = \dot{Q}_{o.c} + \dot{D}_e = \dot{Q}_{o.c} + P - P_{\text{обр}}.$$

Эксергетический к.п.д. необратимого теплового насоса

$$\eta_{\text{те}} = \frac{\dot{E}_Q}{P} = \frac{\dot{E}_Q}{P_{\text{обр}} + \dot{D}_e} = \frac{\dot{E}_Q}{\dot{E}_Q + \dot{D}_e}$$

меньше единицы и на практике достигает величины $\eta_e \approx 0,45$.

Поскольку использование теплового насоса связано, кроме того, с довольно высокими капитальными затратами, из экономических соображений он может применяться для целей нагрева только в ограниченных масштабах¹⁾.

Электрический нагреватель на основе электросопротивления служит типичным примером реализации второй возможности (необратимого нагрева). В этом случае используется чистая эксергия, из которой производится в необратимом процессе вся греющая анергия (рис. 7.7). Этот метод нагрева термодинамически невыгоден. Его эксергетический к.п.д.

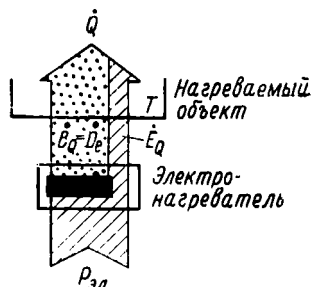


Рис. 7.7. Карта потоков эксергии и анергии в электрическом нагревателе.

$$\eta_e = \frac{\dot{E}_Q}{P_{эл}} = \frac{\dot{E}_Q}{\dot{Q}} = 1 - \frac{T_{о.с}}{T}$$

тем ниже, чем ближе лежит температура нагрева T к температуре окружающей среды $T_{о.с}$. Такой нагрев с термодинамической точки зрения был бы оправдан только при высоких температурах нагрева.

И все-таки электрический нагреватель имеет практические преимущества: его конструкция проста, а стоимость намного меньше, чем теплового насоса. Преобразование эксергии в анергию при необратимых процессах вообще не требует специальных технических затрат, так как необратимые процессы протекают самопроизвольно. Наоборот, с экономичным использованием эксергии дело обстоит намного труднее.

Эксергетический к.п.д. нагревателя с непосредственным обогревом пламенем (печи) не выше, чем к.п.д. электрического нагревателя с электросопротивлением. Химическая энергия, которая превращается в процессе горения в тепло, состоит, собственно, почти вся из эксергии (разд. 8.4.4). И при обогреве в печи (существенно необратимом процессе) вся греющая энергия получается из эксергии. Этот процесс подробно исследовал Рант²⁾, который дал количественную сравнительную оценку разных методов нагрева с точки зрения их потребности в эксергии. Нагреватели непосредственного обогрева (электронагреватели или печи) термодинамически чрезвычайно невыгодны, но они просты в изготовлении и поэтому не вытесняются сложными и соответственно более дорогими тепловыми насосами.

¹⁾ См. также Cube H. L., Die Wärmepumpe, In Handb. d. Kältetechnik, Bd. 6A, Springer, Berlin—Heidelberg—New York, 1969, S. 467—553.

²⁾ См. примечание на стр. 346.

Пример 7.1. Рассматривается тепловой насос, который служит для обогрева здания. Для его привода используется электрическая энергия, получаемая из химической энергии топлива на тепловой электростанции. Вычислить минимальный эксергетический к. п. д. теплового насоса η_e , при котором для его эксплуатации использовалось бы не больше топлива, чем при прямом (печном) обогреве тем же топливом. Обозначим массовый поток используемого топлива через \dot{m}_B , а освобождающееся при сгорании единицы массы топлива тепло (теплоту сгорания, см. разд. 8.3.2) через Δh . При непосредственном печном отоплении можно использовать для обогрева только часть теплоты сгорания, поскольку неизбежны потери с дымовыми газами; следовательно, для греющего теплового потока при к. п. д. сжигания топлива $\eta_F < 1$ справедливо соотношение

$$\dot{Q} = \eta_F \dot{m}_B \Delta h.$$

Таким образом, при непосредственном обогреве требуется поток массы топлива

$$(\dot{m}_B)_{FH} = \frac{\dot{Q}}{\eta_F \Delta h}.$$

В тепловой электростанции можно превратить только часть теплоты сгорания в электрическую энергию (см. рис. 9.2). Отсюда электрическая мощность тепловой электростанции с к. п. д. $\eta < 1$ равна

$$P = \eta \dot{m}_B \Delta h.$$

Чтобы подавать греющий тепловой поток \dot{Q} с температурой T к тепловому насосу, требуется подвести мощность привода

$$P = \frac{\dot{E}_Q}{\eta_e} = \frac{\dot{Q}}{\eta_e} \left(1 - \frac{T_{o.c}}{T} \right).$$

Если эта мощность привода подводится в виде электрической нагрузки от тепловой электростанции, то она определяется выражением

$$\frac{\dot{Q}}{\eta_e} \left(1 - \frac{T_{o.c}}{T} \right) = \eta \dot{m}_B \Delta h.$$

Следовательно, для работы теплового насоса требуется расход топлива

$$(\dot{m}_B)_{WP} = \left(1 - \frac{T_{o.c}}{T} \right) \frac{\dot{Q}}{\eta_e \eta \Delta h}.$$

Теперь должно выполняться условие $(\dot{m}_B)_{WP} \leq (\dot{m}_B)_{FH}$, или

$$\left(1 - \frac{T_{o.c}}{T} \right) \frac{\dot{Q}}{\eta_e \eta \Delta h} < \frac{\dot{Q}}{\eta_F \Delta h}.$$

Отсюда для эксергетического к. п. д. теплового насоса получаем

$$\eta_e \geq \left(1 - \frac{T_{0,c}}{T}\right) \frac{\eta_F}{\eta}.$$

Это условие должно выполняться для теплового насоса, если требуется, чтобы он был конкурентоспособен по отношению к непосредственному нагреву в смысле расхода энергии. Оно выполняется тем легче, чем меньше отличается температура нагревателя от температуры окружающей среды, чем больше к. п. д. электростанции и чем хуже к. п. д. точки η_F . Типичными значениями к. п. д. являются $\eta = 0,35$ и $\eta_F = 0,75$. Далее примем для нагреваемого помещения $t = 20^\circ \text{C}$ ($T = 293\text{K}$) и $t_{0,c} = -15^\circ \text{C}$ ($T_{0,c} = 258\text{K}$); тогда

$$\eta_e \geq \left(1 - \frac{258}{293}\right) \frac{0,75}{0,35} = 0,26.$$

Это граничное значение относительно низко. К. п. д. реальных тепловых насосов достигают величины $\eta_e \approx 0,45$. Следовательно, при непосредственном обогреве расходуется примерно вдвое большее количество топлива по сравнению с обогревом тепловым насосом. Несмотря на это, тепловой насос экономически целесообразно использовать для обогрева только в случае особенно высоких цен на топливо, так как капитальные затраты при использовании теплового насоса значительно больше, чем при печном обогреве.

7.1.4. Холодильная установка

Основная задача холодильной техники решается также с помощью теплового насоса. Он работает на переносе между температурой холодильной камеры T_0 и температурой окружающей среды $T_{0,c}$. Тепловой насос, действующий таким образом, называется *холодильной машиной* или *холодильной установкой*¹⁾. Его задача состоит в том, чтобы снабжать камеру необходимым потоком эксергии и передавать поток энергии из холодильной камеры в окружающую среду (рис. 7.8).

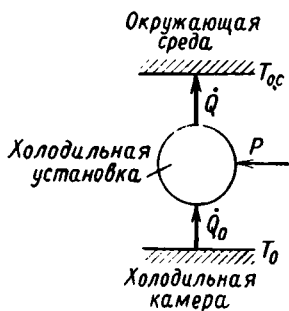


Рис. 7.8. Схема холодильной установки.

Рабочее тело холодильной установки используется в «левонаправленном» круговом процессе, при котором оно принимает из холодильной камеры холодильную нагрузку \dot{Q}_0 .

Холодильная машина воспринимает мощность привода P , а отдает окружающей среде тепловой поток $\dot{Q} < 0$, который по

¹⁾ В отечественной литературе принято называть тепловым насосом систему с обратным циклом, работающую только в области температур выше $T_{0,c}$. — *Прим. ред.*

Первому закону термодинамики равен

$$|\dot{Q}| = \dot{Q}_0 + P.$$

Поскольку холодильная нагрузка \dot{Q}_0 подводится к установке, этот тепловой поток рассматривается как положительный. На рис. 7.9 схематично показаны потоки эксергии и анергии в обратимо и необратимо работающей холодильной установке¹⁾.

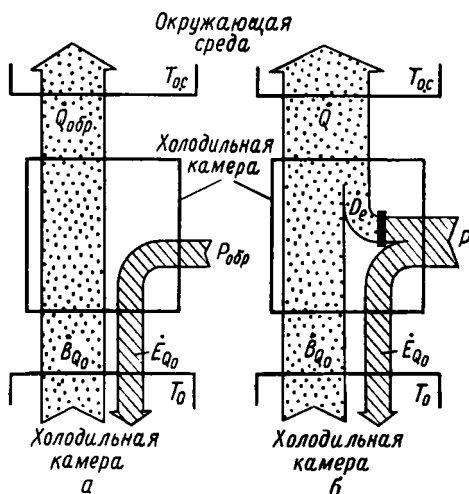


Рис. 7.9. Схематичное изображение потоков эксергии и анергии в работающих обратимо (а) и необратимо (б) холодильных установках.

Поток эксергии \dot{E}_{Q_0} , который должен быть введен в холодильную камеру, и поток анергии \dot{B}_{Q_0} , который должен быть выведен из холодильной камеры, равны друг другу.

К обратимо работающей холодильной установке подводится мощность привода

$$P_{обр} = \dot{E}_{Q_0} = \left(\frac{T_{o.c}}{T_0} - 1 \right) \dot{Q}_0,$$

которая точно покрывает потребность холодильной камеры в эксергии.

¹⁾ Рис. 7.9, а также картина потоков эксергии и анергии (рис. 7.11) даны только как общие схематичные балансы; они не воспроизводят сложных потоков эксергии и анергии внутри холодильной машины (см. также разд. 7.1.7, стр. 370).

К необратимо работающей холодильной установке должна подводится ббльшая мощность привода

$$P = \dot{E}_{Q_0} + \dot{D}_e = P_{\text{обр}} + \dot{D}_e$$

для того, чтобы покрыть также потерю мощности вследствие необратимости. Эта дополнительно подведенная мощность $P - P_{\text{обр}}$ превращается в анергию. Она увеличивает поток анергии, который должен отводиться в окружающую среду в виде тепла:

$$|\dot{Q}| = \dot{B}_{Q_0} + \dot{D}_e = |\dot{Q}_{\text{обр}}| + \dot{D}_e.$$

Необратимость холодильной установки проявляется неблагоприятно в двух отношениях: увеличивается затрата мощности по сравнению с обратимым идеальным случаем и, кроме того, увеличивается отводимый поток анергии, что приводит к увеличению стоимости установки, так как, например, теплообменные аппараты должны иметь большие размеры.

Оценим термодинамическое совершенство холодильной установки с помощью *эксергетического к.п.д.*

$$\gamma_{\text{е}} \equiv \frac{\dot{E}_{Q_0}}{P} = \frac{\dot{E}_{Q_0}}{\dot{E}_{Q_0} + \dot{D}_e} \ll 1.$$

Он принимает в обратимом идеальном процессе значение, равное единице. Отклонения от этого предельного значения служат мерой потерь эксергии, которых можно в принципе избежать и которые могут быть уменьшены путем более выгодного проведения процесса и лучшей конструкции установки.

Для оценки установки в холодильной технике часто используется *холодильный коэффициент*

$$\varepsilon \equiv \dot{Q}_0 / P.$$

Этот коэффициент определен без учета Второго закона термодинамики; он может принимать значения как больше, так и меньше единицы. Холодильный коэффициент, как и термический к.п.д. теплосиловой машины, не имеет смысла оценочной величины, так как он не позволяет определить термодинамические потери.

Между эксергетическим к.п.д. $\gamma_{\text{е}}$ и холодильным коэффициентом ε существует связь

$$\varepsilon = \frac{\dot{Q}_0}{P} = \frac{\dot{Q}_0}{\dot{E}} \frac{\dot{E}_{Q_0}}{P} = \frac{T_0}{T_{0,c} - T_0} \gamma_{\text{е}}.$$

При заданных температурах T_0 и $T_{0.c}$ холодильный коэффициент может достичь наибольшего значения

$$\epsilon_{обр} = \frac{T_0}{T_{0.c} - T_0},$$

а именно значения, соответствующего обратимой холодильной установке с $\eta_e = 1$. Отсюда можно сделать вывод, что мерой качества холодильной установки является не величина ϵ , а отношение $\epsilon/\epsilon_{обр} = \eta_e$.

До сих пор мы принимали, что эксергия, которая требуется в холодильной камере для покрытия потерь, подводится в чистой форме к холодильной машине как механическая или электрическая мощность привода. Это справедливо для большинства холодильных установок, и прежде всего для компрессионных холодильных установок, на которых мы остановимся подробнее в разд. 7.2.1 и 7.2.2. При термоэлектрическом способе охлаждения, основанном на открытом в 1834 г. эффекте Пельтье, также подводится чистая эксергия в виде электрической энергии. В этом случае через замкнутый контур, состоящий из двух различных материалов, пропускается электрический ток; при этом оба спая принимают различные температуры, что позволяет подводить тепло к холодному спаю в холодильной камере и передавать его к теплому спаю (окружающей среде). Приведенные выше соображения справедливы также и в отношении такой чисто электрически (без движущихся частей) работающей холодильной системы¹).

Вместо того чтобы подводить к холодильной установке чистую эксергию в форме механической или электрической мощности привода, можно подводить также и эксергию в виде тепла; в этом случае она оказывается смешанной с анергией. Имеются два различных типа холодильных установок, в которых подводится греющий тепловой поток: парозжекторные (пароструйные) холодильные установки и абсорбционные холодильные установки. Работа и конструкция этих установок здесь не описывается, а дается лишь общее рассмотрение потоков эксергии и анергии в них²). К парозжекторной или абсорбционной холодильной установке подводится от энергоносителя греющий тепловой поток \dot{Q}_h , температуру $T_h > T_{0.c}$

¹ Подробности здесь не рассматриваются. См. Plank R., Die Verfahren der Kälteerzeugung, Bd. 3, Handb. d. Kältetechnik, Springer, Berlin—Göttingen—Heidelberg, 1959, S. 52—81.

² Парозжекторные холодильные машины рассмотрены в работе Váhl L., Handb. d. Kältetechnik, Bd. 5, Springer Verlag, Berlin—Heidelberg—New York, 1966. Подробное рассмотрение всех вопросов, связанных с абсорбционной холодильной машиной, приведено в работе Niebergall W., Sorptions-Kältemaschinen, Handb. d. Kältetechnik, Bd. 7, Springer Verlag, Berlin—Göttingen—Heidelberg, 1960.

которого принимаем постоянной (рис. 7.10). При этом в окружающую среду отводится тепловой поток

$$|\dot{Q}| = \dot{Q}_0 + \dot{Q}_h,$$

который складывается из холодильной нагрузки и греющего теплового потока.

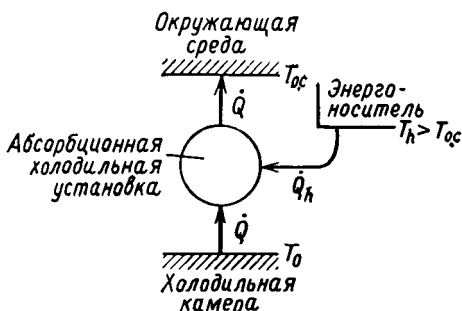


Рис. 7.10. Схема абсорбционной холодильной установки.

Греющий тепловой поток состоит из эксергии и анергии

$$\dot{Q}_h = \dot{E}_h + \dot{B}_h.$$

Содержащийся в нем поток эксергии

$$\dot{E}_h = \left(1 - \frac{T_{o.c.}}{T_h}\right) \dot{Q}_h = \dot{E}_{Q_0} + \dot{D}_e$$

должен быть равен сумме требуемого в холодильной камере потока эксергии \dot{E}_{Q_0} и потока эксергетических потерь \dot{D}_e . Для этого температура греющего потока T_h должна быть соответственно высокой или при заданной T_h величина \dot{Q}_h должна быть выбрана достаточно большой.

Как показывает картина потоков эксергии и анергии (рис. 7.11), через абсорбционную холодильную установку протекает существенно больший поток анергии, чем через холодильную машину с электрическим или механическим приводом. Этот недостаток абсорбционной и пароструйной холодильных установок, который проявляется в большем энергопотреблении установки и большей потребности в охлаждающей воде, компенсируется тем, что требуемая эксергия может отбираться от экономически менее ценного теплоносителя.

Используем снова для термодинамической оценки абсорбционной и пароструйной холодильных установок эксергетический к.п.д.

$$\eta_e \equiv \frac{\dot{E}_{Q_0}}{\dot{E}_h} = \frac{\dot{E}_{Q_0}}{\dot{E}_{Q_0} + \dot{D}_e} \leq 1.$$

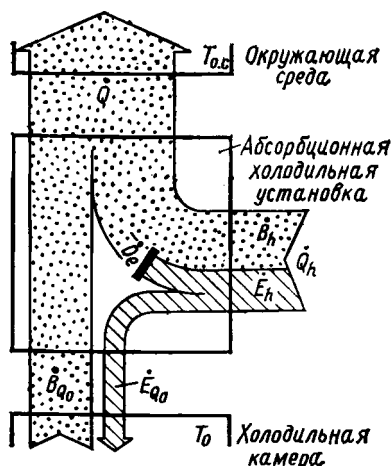


Рис. 7.11. Схематическое изображение потоков эксергии и апергии в абсорбционной холодильной установке.

Он аналогичен эксергетическому к.п.д. компрессионной холодильной установки, определяемому как отношение двух эксергетических потоков: потока эксергии \dot{E}_{Q_0} , поступающего в холодильную камеру, и потребляемого потока эксергии \dot{E}_h .

Определяемый только Первым законом термодинамики *тепловой коэффициент*

$$\xi \equiv \dot{Q}_0 / \dot{Q}_h$$

не учитывает термодинамической ценности энергии. Этот тепловой коэффициент, так же как и холодильный коэффициент, может принимать значения больше или меньше единицы. Он может быть записан в виде

$$\xi = \frac{\dot{Q}_0}{\dot{Q}_h} = \frac{\dot{Q}_0}{\dot{E}_{Q_0}} \frac{\dot{E}_h}{\dot{Q}_h} \frac{\dot{E}_{Q_0}}{\dot{E}_h} = \frac{T_0}{T_{o,c} - T_0} \frac{T_h - T_{o,c}}{T_h} \eta_e.$$

Однако для заданных температур T_0 , T_h и $T_{o,c}$ величина ξ может достичь максимального значения

$$\xi_{\text{обр}} = \frac{T_0}{T_{o,c} - T_0} \frac{T_h - T_{o,c}}{T_h},$$

соответствующего обратимому граничному случаю ($\eta_e = 1$).

Пример 7.2. Абсорбционная холодильная установка должна отвести от холодильной камеры при температуре $t_0 = -15,0^\circ \text{C}$ холодильную нагрузку $\dot{Q}_0 = 365 \text{ кВт}$. В качестве источника тепла используется конденсирующийся водяной пар при температуре $t_h = 100,0^\circ \text{C}$. Тепловой коэффициент ξ равен 0,395; температура окружающей среды $t_{o.c} = 15,0^\circ \text{C}$. Определить величину греющего теплового потока Q_h и его эксергию, эксергетический к. п. д. η_e , потери потока эксергии \dot{D}_e в установке, а также тепловой поток \dot{Q} , отводимый в окружающую среду.

Греющий тепловой поток \dot{Q}_h получается по определению теплового коэффициента

$$\dot{Q}_h = \dot{Q}_0 / \xi = 365 \text{ (кВт)} / 0,395 = 924 \text{ кВт.}$$

Его эксергия определяется с помощью фактора Карно

$$\dot{E}_{Q_h} = \left(1 - \frac{T_{o.c}}{T_h} \right) \dot{Q}_h = 0,228 \dot{Q}_h = 210 \text{ кВт.}$$

Вследствие низкой температуры греющий поток состоит в основном из анергии.

Для производства холода при температуре $T_0 = 258,15 \text{ К}$ к холодильной камере подводится поток эксергии

$$\dot{E}_{Q_0} = \left(\frac{T_{o.c}}{T_0} - 1 \right) \dot{Q}_0 = 0,116 \dot{Q}_0 = 42,4 \text{ кВт.}$$

Таким образом, эксергетический к. п. д. абсорбционной холодильной установки равен

$$\eta_e = \dot{E}_{Q_0} / \dot{E}_{Q_h} = 42,4 / 210 = 0,202.$$

Почти 80% подведенной с греющим потоком эксергии, а именно

$$\dot{D}_e = \dot{E}_{Q_h} - \dot{E}_{Q_0} = 210 - 42,4 = 168 \text{ кВт,}$$

превращается в анергию в необратимо работающей установке.

Эта потеря потока эксергии увеличивает отводимый в окружающую среду поток анергии $\dot{Q}_{ан}$ обратно работающей при тех же внешних условиях абсорбционной холодильной установки. Для этого случая получаем

$$|\dot{Q}_{ан}| = B_{Q_0} + B_{Q_h} = \frac{T_{o.c}}{T_0} \dot{Q}_0 + \frac{T_{o.c}}{T_h} \dot{Q}_h = 407 + 714 = 1121 \text{ кВт.}$$

Так что действительно отводимый тепловой поток

$$|\dot{Q}| = |\dot{Q}_{ан}| + \dot{D}_e = 1121 + 168 = 1289 \text{ кВт}$$

согласуется с результатом расчета по балансовому уравнению Первого закона термодинамики

$$|\dot{Q}| = \dot{Q}_0 + Q_h = 365 + 924 = 1289 \text{ кВт.}$$

7.2. НЕКОТОРЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ХОЛОДА

В холодильных установках, так же как и в теплосиловых, в качестве рабочих тел применяются газы или пары. Их обычно называют *холодильными агентами*¹⁾.

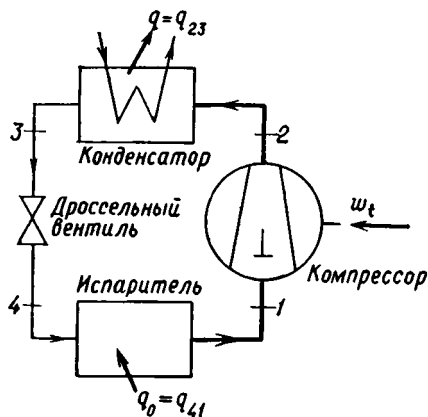


Рис. 7.12. Схема парокомпрессионной холодильной установки.

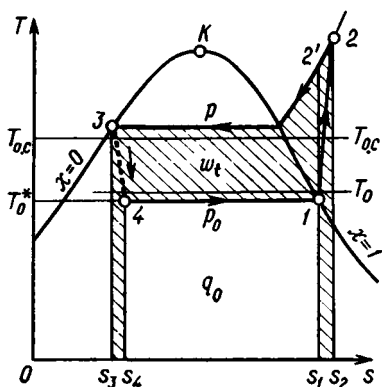


Рис. 7.13. Круговой процесс холодильного агента парокомпрессионной холодильной установки на T, s -диаграмме.

Чтобы произвести холод при умеренно низких температурах (до температур примерно -100°C), используют в основном *паровые компрессионные холодильные установки*. Изменение состояния холодильного агента таких установок происходит в области влажного пара или вблизи нее.

Газовые холодильные установки применяются для специальных целей, например для кондиционирования воздуха в скоростных самолетах. Они служат также для получения низких температур, которое будет рассматриваться в разд. 7.2.3.

7.2.1. Паровые компрессионные холодильные установки

Принципиальная схема паровой компрессионной (парокомпрессионной) холодильной установки изображена на рис. 7.12. Изменение состояния холодильного агента показано на T, s -диаграмме (рис. 7.13).

Компрессор всасывает насыщенный пар при давлении испарения p_0 и сжимает его адиабатно до давления конденсации p . Пе-

¹⁾ Свойства хладагентов приведены в кн. Kuprianoff J., Plank R., Steirle H., Handbuch der Kältetechnik, Bd. 4, Springer, Berlin—Göttingen—Heidelberg, 1956.

регретный пар от состояния 2 охлаждается изобарно в конденсаторе и затем полностью конденсируется. Кипящая жидкость (состояние 3) дросселируется до давления испарения p_0 . Влажный пар, образующийся при дросселировании, переходит в сухой насыщенный в испарителе в процессе отвода холодильной нагрузки от холодильной камеры. Поскольку для передачи тепла требуется конечная разность температур, температура T , соответствующая

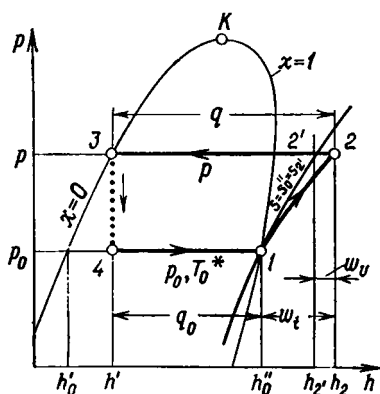


Рис. 7.14. Круговой процесс холодильного агента парокompрессионной холодильной установки на p, h -диаграмме.

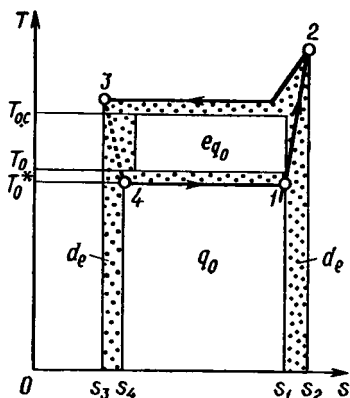


Рис. 7.15. Произведенный холод q_0 , эксергия холода e_{q_0} и суммарные потери эксергии d_e в парокompрессионной холодильной установке.

давлению конденсации p , всегда должна быть больше, чем температура окружающей среды $T_{0.c}$. Температуру испарения, соответствующую давлению в испарителе p_0 , обозначим через T_{0}^* ; она должна быть ниже температуры холодильной камеры T_0 .

Для потока массы \dot{m} циркулирующего холодильного агента холодопроизводительность определяется выражением

$$\dot{Q}_0 = \dot{m}q_0 = \dot{m}(h_1 - h_4) = \dot{m}(h_0'' - h'),$$

так как $h_4 = h_3 = h'$ (дросселирование!). Мощность привода компрессора равна

$$P = \dot{m}w_t = \dot{m}(h_2 - h_1) = \frac{\dot{m}}{\eta_{sv}}(h_2 - h_0''),$$

где η_{sv} — изэнтропный к.п.д. сжатия. Содержащиеся в этом уравнении энтальпии должны быть взяты из таблицы для пара

или с p, h -диаграммы холодильного агента. Особенно наглядно можно проследить цикл по p, h -диаграмме (рис. 7.14).

Для теплового потока, отводимого к охлаждающей воде (охлаждающей среде), получим

$$|\dot{Q}| = \dot{m} |q| = \dot{m} (h_2 - h_3) = \dot{m} (h_2 - h').$$

Далее, справедливо равенство

$$w_t = |q| - q_0.$$

Отводимое тепло q на T, s -диаграмме (рис. 7.13) характеризуется площадью под изобарой давления конденсации, а техническая работа w_t представлена на рис. 7.13 заштрихованной площадью.

Так как цикл внутренне (дросселирование и неизэнтропное сжатие) и внешне (теплопередача) необратим, появляются потери эксергии, и эксергетический к.п.д. паровой холодильной установки оказывается существенно меньше единицы. Для этих условий справедливо равенство

$$\eta_a = \frac{\dot{E}Q_0}{P} = \frac{e_{q_0}}{w_t} = \frac{e_{a_0}}{q_0} \frac{q_0}{w_t} = \frac{T_{o.c} - T_0}{T_0} \varepsilon$$

с холодильным коэффициентом

$$\varepsilon = \frac{q_0}{w_t} = \eta_{sv} \frac{h_0'' - h'}{h_2' - h_0''} = \eta_{sv} f(p, p_0).$$

Кроме η_{sv} , он зависит еще от давлений p и p_0 .

Суммарные потери эксергии холодильной установки равны

$$d_e = w_t - e_{q_0} = w_t - \frac{T_{o.c} - T_0}{T_0} q_0.$$

Они изображаются площадью на T, s -диаграмме (рис. 7.15).

Потери эксергии d_e слагаются из потерь в четырех частях установки. Рассчитаем каждую из них и представим их как площади на T, s -диаграмме, что позволит сравнить величины этих потерь и определить пути их уменьшения.

При необратимом адиабатном сжатии энтропия холодильного агента возрастает от s_1 до s_2 . Отсюда потеря эксергии в компрессоре равна

$$d_{e_{12}} = T_{o.c} (s_2 - s_1)$$

(рис. 7.16).

В конденсаторе происходит дальнейшая потеря эксергии в процессе передачи тепла к охлаждающей воде. Вода нагревается

так незначительно, что ее эксергия не может быть использована. Поэтому уменьшение эксергии $e_2 - e_3$ холодильного агента рассматривается как полная потеря эксергии

$$d_{e_{23}} = e_2 - e_3 = h_2 - h_3 - T_{0.c} (s_2 - s_3) = |q| - T_{0.c} (s_2 - s_3).$$

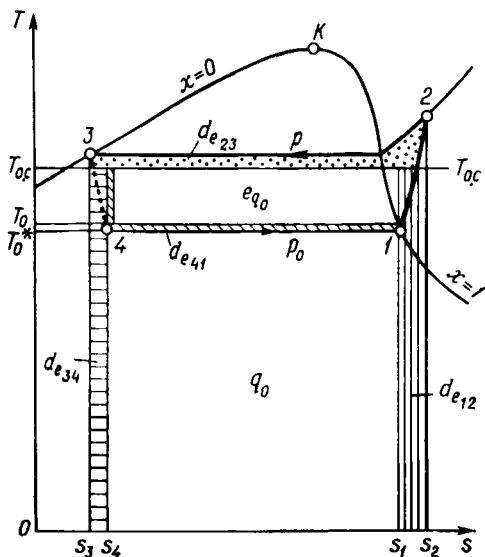


Рис. 7.16. Круговой процесс холодильного агента и потери эксергии в четырех частных процессах.

Эта потеря эксергии представлена на T, s -диаграмме (рис. 7.16) площадью между изобарой давления p в конденсаторе и изотермой $T = T_{0.c}$, ограниченной абсциссами s_2 и s_3 .

При адиабатном *дресселировании* энтропия увеличивается от s_3 до s_4 . В соответствии с этим для потери эксергии при дросселировании справедливо выражение

$$d_{e_{34}} = T_{0.c} (s_4 - s_3).$$

В *испарителе* эксергия также превращается в энергию в результате необратимого перехода тепла q_0 от температуры T_0 холодильной камеры к температуре испарения T_0^* .

Для этого процесса получаем

$$d_{e_{41}} = e_4 - e_1 - e_{q_0},$$

так как уменьшение эксергии испаряющегося холодильного агента больше, чем эксергия e_{q_0} , которую принимает холодильная камера.

Поскольку уменьшение эксергии выражается в виде

$$e_4 - e_1 = h_4 - h_1 - T_{0.c}(s_4 - s_1) = T_{0.c}(s_1 - s_4) - q_0,$$

величина $d_{e_{41}}$ может быть представлена на рис. 7.16 площадью, заштрихованной косыми линиями. Потери эксергии можно наглядно рассмотреть и сравнить с помощью T, s -диаграммы. При этом легко определить, какая часть холодильной установки вызывает особенно большие потери, с тем, чтобы попытаться эти потери уменьшить. К этому вопросу мы подойдем в следующем разделе.

Пример 7.3. При температуре холодильной камеры $t_0 = -30^\circ \text{C}$ должна быть получена холодопроизводительность $\dot{Q}_0 = 100 \text{ кВт}$.

Определить мощность привода компрессора ($\eta_{sv} = 0,73$) и отводимый в конденсаторе тепловой поток от холодильной установки, работающей на холодильном агенте CF_2Cl_2 . Температура испарения холодильного агента $t_0^* = -35^\circ \text{C}$, а температура конденсации $t = +25^\circ \text{C}$.

Далее, определить холодильный коэффициент ε и эксергетический к. п. д. η_e для температуры окружающей среды $t_{0.c} = 15^\circ \text{C}$. Для расчета имеется табл. 7.1, данные которой выписаны из таблицы паров CF_2Cl_2^1 .

Таблица 7.1

Состояние хладагента CF_2Cl_2

В области влажного пара

$t, ^\circ\text{C}$	$p, \text{ бар}$	$h', \text{ кДж/кг}$	$h'', \text{ кДж/кг}$	$s', \text{ кДж/(кг}\cdot\text{К)}$	$s'', \text{ кДж/(кг}\cdot\text{К)}$
-35	0,8080	104,29	272,19	1,6636	2,3686
+25	6,5406	158,64	298,75	1,8651	2,3350

В области газовой фазы при $p = 6,5406 \text{ бар}$

$t, ^\circ\text{C}$	35	40	45	50	55	60
$h, \text{ кДж/кг}$	305,64	309,07	312,51	315,94	319,38	322,82
$s, \text{ кДж/(кг}\cdot\text{К)}$	2,3577	2,3688	2,3797	2,3904	2,4009	2,4113

¹) Baehr H. D., Hicken E., Die thermodynamischen Eigenschaften, von CF_2Cl_2 (R12) im kältetechnisch wichtigen Zustandsbereich, *Kältetechnik*, 17, 143—150 (1965).

Рассчитаем сначала поток массы циркулирующего холодильного агента, для которого из выражения

$$\dot{Q}_0 = \dot{m} (h_1 - h_4) = \dot{m} (h_0'' - h')$$

получаем

$$\dot{m} = \frac{\dot{Q}_0}{h_0'' - h'} = \frac{100 \text{ (кВт)}}{(272,19 - 158,64) \text{ (кДж/кг)}} = 0,8807 \text{ кг/с.}$$

Мощность привода компрессора определяется из уравнения

$$P = \dot{m} (h_2 - h_1) = \frac{\dot{m}}{\eta_{\text{св}}} (h_2' - h_0'').$$

В этом уравнении пока не известна энтальпия h_2' в конце изэнтропного ($s_2' = s_1 = s_0''$) сжатия.

Состояние 2' устанавливается при условии $p_2 = p = 6,5406$ бар и $s_2' = s_0'' = 2,3686$ кДж/(кг·К). Из табл. 7.1 с помощью линейной интерполяции найдем $t_2' = 39,9^\circ \text{C}$ и $h_2' = 309,01$ кДж/кг. Используя эти данные, получим

$$P = \frac{0,8807 \text{ (кг/с)}}{0,73} \cdot (309,01 - 272,19) \text{ (кДж/кг)} = 44,4 \text{ кВт.}$$

Тепловой поток, отводимый в конденсаторе, проще всего определяется из уравнения баланса мощности всей установки

$$\dot{Q} = -P - \dot{Q}_0 = -44,4 - 100 = -144,4 \text{ кВт.}$$

Для холодильного коэффициента установки находим

$$\varepsilon = \frac{\dot{Q}_0}{P} = \frac{100 \text{ (кВт)}}{44,4 \text{ (кВт)}} = 2,25.$$

Эксергетический коэффициент полезного действия состава.

$$\eta_e = \frac{T_{\text{о.с}} - T_0}{T_0} \varepsilon = \frac{45 \text{ (К)}}{243,15 \text{ (К)}} \cdot 2,251 = 0,4165.$$

В обратимо работающей холодильной установке требуемая холодильная нагрузка могла бы быть произведена с существенно меньшей потребляемой мощностью

$$P_{\text{обр}} = \dot{E}_{Q_0} = \frac{T_{\text{о.с}} - T_0}{T_0} \dot{Q}_0 = \eta_e P = 18,5 \text{ кВт.}$$

Дополнительная мощность, потребляемая рассматриваемой установкой

$$\dot{D}_e = P - P_{\text{обр}} = 25,9 \text{ кВт,}$$

превращается вследствие необратимости в анергию. Она могла бы быть уменьшена с помощью установки с более сложной схемой.

Пример 7.4. Холодильная установка, рассмотренная в примере 7.3, должна быть исследована эксергетическим методом.

Для этого необходимо начертить диаграмму потоков эксергии и анергии и определить потери эксергии в отдельных частях установки.

Определим сначала величину эксергии

$$e = h - h_{o,c} - T_{o,c} (s - s_{o,c})$$

и величину анергии

$$b = T_{o,c} (s - s_{o,c}) + h_{o,c}$$

холодильного агента в четырех состояниях 1, 2, 3, 4. Для этого пужно еще определить энтальпию и энтропию в состояниях 2 и 4.

Для конечного состояния 2 неизэнтропного сжатия из определения изэнтропного коэффициента полезного действия получаем

$$h_2 = h_0'' + \frac{h_2' - h_0''}{\eta_{sv}} = 272,19 + \frac{309,01 - 272,19}{0,73} = 322,63 \text{ кДж/кг.}$$

Из табл. 7.1 путем интерполяции определяем конечную температуру сжатия $t_2 = 59,7^\circ \text{C}$, а также $s_2 = 2,4107 \text{ кДж/(кг} \cdot \text{K)}$.

Величина энтальпии h_4 после дросселирования равна $h_4 = h' = 158,64 \text{ кДж/кг}$.

Значение энтропии определяется следующим образом:

$$\begin{aligned} s_4 &= s_0' + x_4 (s_0'' - s_0') = s_0' + \frac{h' - h_0'}{h_0'' - h_0'} (s_0'' - s_0') = s_0' + \frac{h' - h_0'}{T_0^*} = \\ &= 1,6636 + \frac{158,64 - 104,29}{238,15} = 1,8918 \text{ кДж/(кг} \cdot \text{K)}. \end{aligned}$$

Поскольку для дальнейших расчетов требуются только разности эксергий и анергий, воспользуемся величинами $h_{o,c}$ и $s_{o,c}$ так, чтобы получить $e_1 = 0$ и $b_3 = 0$.

Теперь можно рассчитать все эксергии и анергии и свести их в табл. 7.2.

Таблица 7.2

Значения эксергии e и анергии b холодильного агента в четырех состояниях

Состояние	p , бар	t , °C	e , кДж/кг	b , кДж/кг
1	0,8080	-35,0	0	145,08
2	6,5406	+59,7	38,31	157,21
3	6,5406	+25,0	31,53	0
4	0,8080	-35,0	23,84	7,69

К холодильной камере подводится от массы холодильного агента эксергия

$$e_{q_0} = \left(\frac{T_{o,c}}{T_0} - 1 \right) \frac{\dot{Q}_0}{\dot{m}} \left(\frac{288,15}{243,15} - 1 \right) = \frac{100 \text{ (кВт)}}{0,8807 \text{ (кг/с)}} = 21,01 \text{ кДж/кг}$$

и отводится энергия

$$b_{q_0} = \frac{T_{0.c}}{T_0} \frac{\dot{Q}_0}{\dot{m}} = 134,56 \text{ кДж/кг.}$$

К компрессору подводится эксергия в виде технической работы

$$w_t = h_2 - h_0^* = 50,44 \text{ кДж/кг,}$$

а в окружающую среду отдается энергия в виде тепла

$$|q| = q_0 + w_t = 163,99 \text{ кДж/кг.}$$

Общая потеря эксергии составляет

$$d_e = |q| - b_{q_0} = 29,43 \text{ кДж/кг.}$$

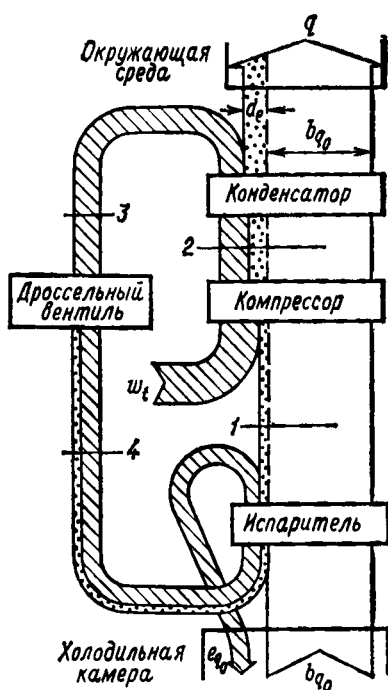


Рис. 7.17. Диаграмма потоков эксергии и энергии в парокомпрессионной холодильной установке.

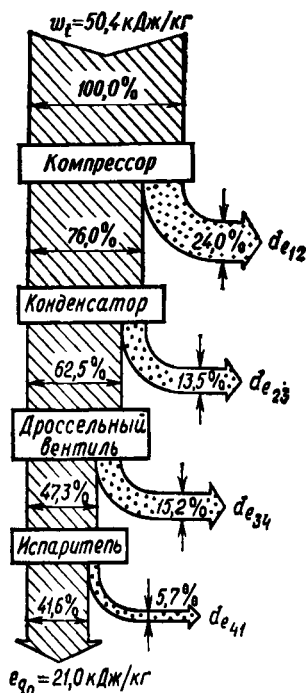


рис. 7.18. Диаграмма потоков эксергии в парокомпрессионной холодильной установке с изображением потерь эксергии в отдельных узлах установки.

Эти данные позволяют начертить диаграмму потоков эксергии и энергии (рис. 7.17). Она наглядно поясняет термодинамические связи и отчетливо пока-

зывает задачу холодильной установки: подводить эксергию в холодильную камеру и отводить аэнергию из холодильной камеры в окружающую среду. Поток аэнергии в условиях данной задачи весьма существен, и потери эксергии в отдельных частях установки проявляются не особенно четко. Поэтому на рис. 7.18 представлена диаграмма потоков эксергии холодильной установки.

Наибольшая потеря эксергии происходит в компрессоре. Она могла бы быть уменьшена с помощью более дорогой машины. В связи с большим отношением давлений $p/p_0 = 6,54/0,808 = 8,09$ целесообразно было бы обсудить применение двухступенчатого компрессора, чтобы таким путем уменьшить потери эксергии $de_{1,2}$ (рис. 7.22).

Потеря эксергии $de_{2,3}$ в конденсаторе могла бы быть уменьшена посредством уменьшения давления p конденсации и тем самым понижения температуры t конденсации. Но для этого необходимо было бы увеличить конденсатор, так как теплообмен между холодильным агентом и охлаждающей водой в этом случае происходил бы при меньшей разности температур. К возможностям снижения потерь эксергии $de_{2,3}$ при дросселировании перейдем в следующем разделе.

7.2.2. Улучшения процесса.

Многоступенчатые компрессионные холодильные установки

Потери эксергии в пароконпрессионной холодильной установке, рассмотренной в предыдущем разделе, можно было бы уменьшить в случае применения компрессора с более высоким изэнтроп-

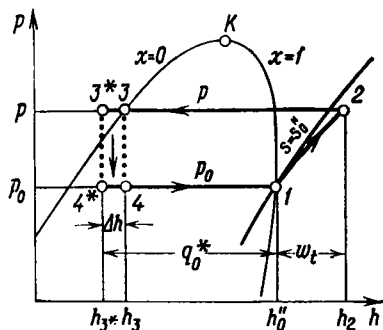


Рис. 7.19. Круговой процесс с охлаждением сконденсированного холодильного агента.

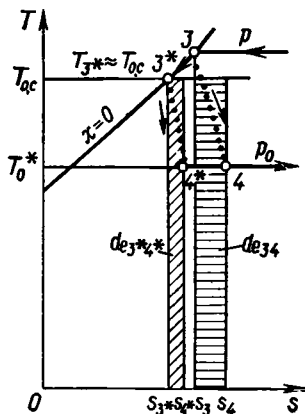


Рис. 7.20. Уменьшение потерь эксергии при дросселировании с помощью охлаждения сконденсированного холодильного агента.

ным к.п.д. η_{sv} и теплообменных аппаратов с большими поверхностями теплообмена.

Однако уменьшить потери эксергии при дросселировании путем усовершенствования конструкции не удастся; в этом случае к улучшению приводит только изменение процесса.

Если охлаждающая вода имеется в достаточном количестве, то можно продолжать охлаждать холодильный агент, ожиженный в конденсаторе. Он покинет конденсатор с температурой t_{3^*} , которая будет ниже температуры конденсации $t_3 = t(p)$. В предельном случае t_{3^*} могла бы достичь температуры окружающей среды $t_{0,c}$. Как показывает p, h -диаграмма (рис. 7.19), холодопроизводительность q_0 увеличивается благодаря охлаждению жидкого рабочего тела на $\Delta h = h_3 - h_{3^*}$ без увеличения работы сжатия.

Это улучшение процесса происходит с уменьшением потерь эксергии

$$d_{e_{44}} = T_{0,c} (s_4 - s_3).$$

Если дросселирование начинается при более низкой температуре $t_{3^*} < t_3$ от изобары давления p в конденсаторе, которая на T, s -диаграмме (рис. 7.20) практически совпадает с линией кипения, то увеличение энтропии при дросселировании будет тем меньше, чем ниже t_{3^*} . При этом уменьшается потеря эксергии, что ведет к соответствующему увеличению эксергии e_{q_0} , отдаваемой в холодильной камере.

Однако необходимо проверить, не выгоднее ли при заданных параметрах охлаждающей воды понизить давление p в конденсаторе и отказаться от охлаждения жидкости.

Понижение давления в конденсаторе уменьшает работу сжатия (а также потери эксергии при сжатии) и конденсации. Это определяют из T, s -диаграммы (рис. 7.16), на которой давление p в конденсаторе подходит ближе к изотерме $T = T_{0,c}$.

Значительное уменьшение потерь эксергии при дросселировании достигается введением дополнительного теплообменника, в котором сконденсированный холодильный агент охлаждается паром, поступающим из испарителя. На рис. 7.21 показана схема такой холодильной установки, а на рис. 7.22 — T, s -диаграмма для соответствующего процесса. С помощью этого внутреннего, или *регенеративного, теплообмена* между жидким холодильным агентом и перегретым паром холодильный агент теперь может быть охлажден существенно ниже температуры окружающей среды. Благодаря этому холодопроизводительность возрастает на величину

$$\Delta q_0 = h_4 - h_{4^*} = h_3 - h_{3^*} = h_{1^*} - h_0^*,$$

т.е. как раз на величину энергии, которая передается в форме тепла от жидкого холодильного агента к пару при регенеративном теплообмене. Но так как компрессор теперь всасывает перегретый пар в состоянии 1*, то увеличивается затрата работы на сжатие, поскольку объем v_1^* поступающего пара больше, чем объем $v_1 = v_0''$ при всасывании насыщенного пара.

Как показал Линге¹⁾, отнюдь не для всех холодильных агентов внутренний теплообмен приводит к улучшению процесса. Для аммиака NH_3 холодиль-

¹⁾ Linge K., Der Einfluss des Ansaugezustandes auf die volumetrische und die spezifische Kälteleistung, *Kältetechnik*, 8, 75—79 (1956)

ный коэффициент и эксергетический коэффициент полезного действия уменьшаются, так как в этом случае дополнительные потери эксергии при сжатии и передаче тепла в окружающую среду ($T_2^* > T_2$) превышают выигрыш в эксергии при дросселировании. В случае некоторых галоидопроизводных метана и этана, например дифтордихлорметана CF_2Cl_2 , которые часто используются в качестве холодильных агентов, получается незначительное улучшение эксергетического к. п. д. по сравнению с процессом без внутреннего теплообмена. Кроме того, в указанных холодильных агентах легко растворяется масло, используемое для смазки компрессора, так что в этом случае предъявляются пониженные требования к отделению масла для того, чтобы повысить к. п. д. внутреннего теплообмена и процесса всасывания перегретого пара.

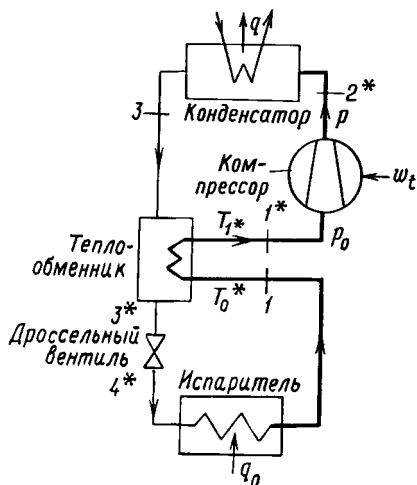


Рис. 7.21. Схема пароконденсационной холодильной установки с внутренним теплообменом между сконденсированным холодильным агентом и его паром.

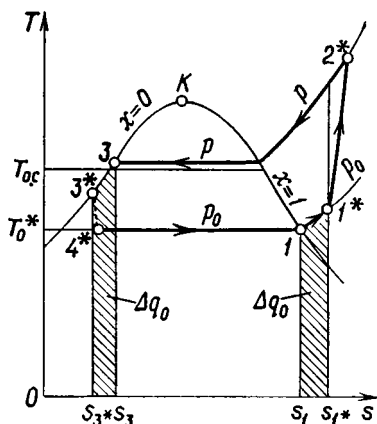


Рис. 7.22. Изменение состояния холодильного агента в круговом процессе с внутренним теплообменом.

Для выработки паровой машиной холода при низкой температуре T_0 требуется большое отношение давлений p/p_0 , что приводит также к увеличению потерь эксергии в компрессоре, при отводе тепла и дросселировании. В этом случае рекомендуется использовать холодильную машину с двумя или большим числом ступеней, благодаря чему уменьшается подводимая работа сжатия по сравнению с одноступенчатым сжатием.

Схема двухступенчатой пароконденсационной холодильной установки показана на рис. 7.23, а соответствующее изменение состояния холодильного агента — на рис. 7.24. Компрессор низкого давления подает пар в промежуточный сосуд, в котором он смешивается с паром холодильного агента, поступающим из контура высокого давления. Компрессор высокого давления вса-

сывает насыщенный пар холодильного агента при промежуточном давлении p_z и сжимает его до давления в конденсаторе p . В конденсаторе пар почти изобарно охлаждается, конденсируется и, насколько это возможно, жидкость охлаждается. Жидкий хо-

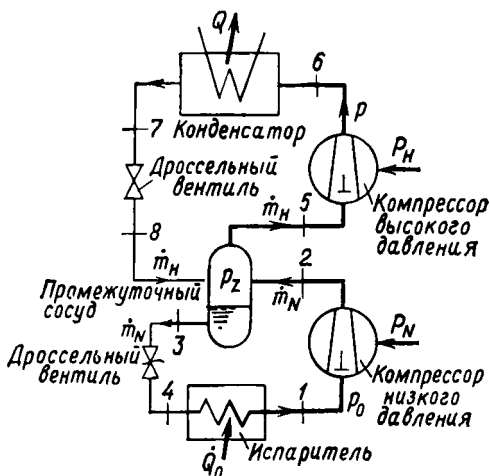


Рис. 7.23. Схема двухступенчатой парокомпрессионной холодильной установки с промежуточным сосудом.

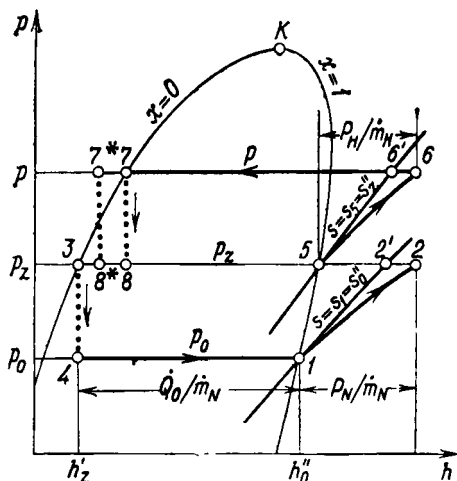


Рис. 7.24. Изменение состояния холодильного агента в двухступенчатой парокомпрессионной холодильной установке, изображенное на p, h -диаграмме. В случае охлаждения жидкого холодильного агента дросселирование начинается в цикле высокого давления с состояния 7^* (вместо состояния 7) и заканчивается в состоянии 8^* (вместо 8).

лодильный агент дросселируется в первом дроссельном венти́ле до промежуточного давления p_z , так что в промежуточный сосуд попадает влажный пар холодильного агента. Из промежуточного сосуда через второй дроссельный венти́ль жидкий холодильный агент (состояние 3) поступает в испаритель, где он воспринимает холодильную нагрузку из холодильной камеры. Двухступенчатую холодильную установку можно рассматривать как комбинацию двух одноступенчатых установок, соединенных с помощью общего конденсатора и промежуточного сосуда.

Холодопроизводительность двухступенчатой установки при известных давлениях p_0 , p_z и p определяется по уравнению

$$\dot{Q}_0 = \dot{m}_N (h_1 - h_4) = \dot{m}_N (h_0'' - h_2').$$

Здесь \dot{m}_N — поток массы холодильного агента в контуре низкого давления, индексом 0 обозначено давление в испарителе, индексом z — промежуточное давление. Затрата мощности на сжатие при изэнтропных коэффициентах η_{sV}^N компрессора низкого давления и η_{sV}^H компрессора высокого давления (рис. 7.24) определяется выражением

$$P = \dot{m}_N (h_2 - h_1) + \dot{m}_H (h_6 - h_5) = \frac{\dot{m}_N}{\eta_{sV}^N} (h_2' - h_0'') + \\ + \frac{\dot{m}_H}{\eta_{sV}^H} (h_6' - h_2').$$

Поток массы \dot{m}_H в контуре высокого давления не может быть выбран произвольно.

Из энергетического баланса для промежуточного сосуда в адиабатных условиях получаем

$$\dot{m}_H (h_3 - h_8) = \dot{m}_N (h_2 - h_3),$$

или

$$\dot{m}_H (h_2'' - h_7) = \dot{m}_N (h_2 - h_2'),$$

откуда следует

$$\frac{\dot{m}_H}{\dot{m}_N} = \frac{h_2 - h_2'}{h_2'' - h_7} > 1.$$

Таким образом, компрессор высокого давления должен подавать постоянно больший поток, чем компрессор низкого давления.

При заданных отношениях расходов легко могут быть рассчитаны \dot{Q}_0 и P , а также ε и η_e . Однако для этого должно быть еще известно промежуточное давление p_z . Его выбирают так, чтобы холодильный коэффициент ε или эксергетический к.п.д. η_e был бы при прочих равных условиях возможно бóльшим.

Как показывают различные исследования ¹⁾, максимум ε достигается с хорошим приближением, если выбрать

$$p_z = \sqrt{pp_0}.$$

При особенно больших разностях температур между холодильной камерой и окружающей средой и соответствующих им больших отношениях давлений используют трехступенчатые холодильные машины. Однако отношение давлений p/p_0 не может увеличиваться безгранично, поскольку свойства холодильного агента определяют нижний предел (вблизи тройной, или критической, точки).

Тогда переходят к *каскадному процессу*, при котором объединяются два цикла с различными холодильными агентами.

Пример 7.5. Двухступенчатая холодильная установка с холодильным агентом CF_2Cl_2 работает при следующих условиях: температура испарения $t_0^* = -55^\circ \text{C}$, температура конденсации $t = 30^\circ \text{C}$, температура охлаждения $t_* = 25^\circ \text{C}$, промежуточное давление $p_z = 1,509$ бар, изэнтропный к. п. д. компрессора $\eta_{sV}^N = \eta_{sV}^H = \eta_{sV} = 0,815$. Холодильная нагрузка при температуре в холодильной камере $t_0 = -50^\circ \text{C}$ составляет $\dot{Q}_0 = 100$ кВт. Определить затраты мощности обоих компрессоров, холодильный коэффициент ε и эксергетический к. п. д. η_e , если температура окружающей среды $t_{0,c} = 15^\circ \text{C}$. Для расчета можно пользоваться табл. 7.3, данные которой заимство-

Таблица 7.3

Состояние холодильного агента

В области влажного пара

t , °C	p , бар	h' , кДж/кг	h'' , кДж/кг	s' , кДж/(кг·К)	s'' , кДж/(кг·К)
-55	0,3013	87,04	262,66	1,5881	2,3931
-20	1,5093	117,21	279,25	1,7160	2,3561
+25	6,5406	158,64	298,75	1,8651	2,3350
+30	7,4806	163,64	300,65	1,8815	2,3334

¹⁾ См., например, Baumann K., Blass E., Beitrag zu Ermittlung des optimalen Mitteldrucks bei zweistufigen Kaldampf—Verdichter—Kältemaschinen, *Kältetechnik*, 13, 210—261 (1961).

В области газовой фазы

$p=1,5093$ бар			$p=7,4806$ бар		
$t, ^\circ\text{C}$	$h, \text{кДж/кг}$	$s, \text{кДж/(кг}\cdot\text{К)}$	$t, ^\circ\text{C}$	$h, \text{кДж/кг}$	$s, \text{кДж/(кг}\cdot\text{К)}$
-5	288,03	2,3898	+35	304,18	2,3450
0	290,99	2,4007	+40	307,70	2,3563

ваны из таблицы Бэра и Хикена¹⁾ состояния паров CF_2Cl_2 .

Отношения давлений в обоих компрессорах при выбранном промежуточном давлении p_z имеют практически одинаковое значение

$$p/p_z = 7,4806 \text{ (бар)}/1,5093 \text{ (бар)} = 4,956$$

и

$$p_z/p_0 = 1,5093 \text{ (бар)}/0,3013 \text{ (бар)} = 5,009.$$

Это значит, что p_z удовлетворяет условию $p_z \approx \sqrt{pp_0}$ и, следовательно, выбрано оптимально. По заданной холодильной нагрузке Q_0 определяем сначала массовый расход \dot{m}_N , который должен подавать компрессор низкого давления:

$$\dot{m}_N = \frac{Q_0}{h_0'' - h_2'} = \frac{100 \text{ (кВт)}}{(262,66 - 117,21) \text{ (Дж/кг)}} = 0,6875 \text{ кг/с.}$$

Мощность холодильного компрессора определяется из уравнения

$$P_N = \frac{\dot{m}_N}{\eta_{sV}} (h_2' - h_0'').$$

Неизвестную энтальпию h_2' в конце изэнтропного сжатия найдем интерполяцией по табл. 7.3 из условия $s_2' = s_0'' = 2,3931 \text{ кДж/(кг}\cdot\text{К)}$; при $p = p_z = 1,5093$ бар получаем $h_2' = 288,93 \text{ кДж/кг}$. Тогда

$$P_N = \frac{0,6875 \text{ (кг)}}{0,815 \text{ (с)}} \cdot (288,93 - 262,66) \text{ кДж/кг} = 22,16 \text{ кВт.}$$

Поток массы \dot{m}_H , который должен быть сжат компрессором высокого давления, получается из энергетического баланса для промежуточного сосуда, если предположить, что он находится в адиабатных условиях:

$$\dot{m}_H = \dot{m}_N \frac{h_2 - h_2'}{h_2' - h_{7*}},$$

где

$$h_2 = h_0'' + \frac{1}{\eta_{sV}} (h_2' - h_0'') = 294,89 \text{ кДж/кг}$$

¹⁾ См. примечание к стр. 367.

есть удельная энтальпия пара, поступающего из компрессора низкого давления при $p = p_z$, а h_7^* — энтальпия охлажденного до $t_7^* = 25^\circ \text{C}$ жидкого холодильного агента, находящегося при давлении конденсации. Принимаем $h_7^* = h'(25^\circ \text{C})$ и получаем

$$\dot{m}_H = 0,6875 \text{ (кг/с)} \cdot \frac{294,89 - 117,21}{279,25 - 158,64} = 1,013 \text{ кг/с.}$$

Тогда мощность компрессора высокого давления получается равной

$$P_H = \frac{\dot{m}_H}{\eta_{sv}} (h_{6'} - h_z^*) = \frac{1,013}{0,815} \text{ (кг/с)} \cdot (307,64 - 279,25) \text{ (кДж/кг)} =$$

$$= 35,28 \text{ кВт.}$$

При этом энтальпия $h_{6'}$ в конце изэнтропного сжатия определена интерполяцией по табл. 7.3 при давлении в конденсаторе и условии $s_{6'} = s_z'' = 2,3561 \text{ кДж/(кг} \cdot \text{К)}$.

Холодильный коэффициент двухступенчатой холодильной установки равен

$$\varepsilon = \frac{\dot{Q}_0}{P_N + P_H} = \frac{\dot{Q}_0}{P} = 1,741,$$

а ее эксергетический к. п. д.

$$\eta_e = \left(\frac{T_{o.c}}{T_0} - 1 \right) \frac{\dot{Q}_0}{P} = \left(\frac{288,15}{223,15} - 1 \right) \varepsilon = 0,507.$$

Полученное значение η_e больше, чем эксергетический к. п. д. холодильных установок, рассмотренных в примерах 7.3 и 7.4. Это объясняется прежде всего тем, что при двухступенчатом сжатии отношения давлений в ступенях меньше и тем самым η_{sv} больше, чем при одноступенчатом сжатии.

7.2.3. Газовая холодильная установка с адиабатным расширением

В технике, особенно для ожижения и разделения газов, например для ожижения воздуха и получения из него O_2 и N_2 , требуются очень низкие температуры. Чем ниже температура, при которой производится холод, тем больше нужно расходовать эксергии (рис. 7.4). С понижением температуры заметно возрастает стоимость холодильной установки.

Парокомпрессорные холодильные установки такого назначения выполняются многоступенчатыми или каскадными, причем испаритель одной ступени служит конденсатором последующей (позже) ступени. Однако даже в многоступенчатых установках парокомпрессорная холодильная машина достигает предела своего применения при температуре примерно -100°C . При более

низких температурах в качестве холодильных агентов целесообразно использовать газы.

Схема газовой холодильной установки представлена на рис. 7.25. Газ сжимается в адиабатном компрессоре от давления p_0 до давления p , затем охлаждается в конечном холодильнике водой по возможности до температуры окружающей среды ($T_3 \approx T_{o.c.}$).

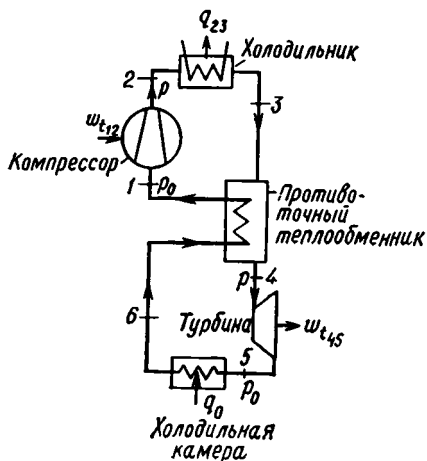


Рис. 7.25. Схема газовой холодильной установки.

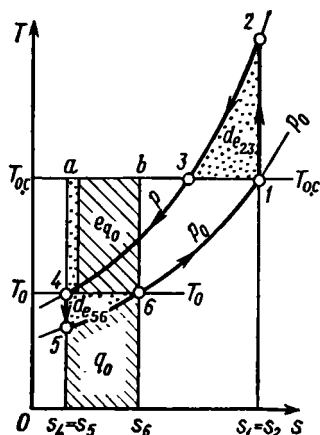


Рис. 7.26. Изменение состояния газа в газовой холодильной установке при внутренне обратимом круговом процессе.

Потом он поступает в теплообменник, который в технике низких температур называется *противоточным теплообменником*. В этом аппарате газ высокого давления охлаждается практически изобарно, отдавая энергию в виде тепла холодному газу низкого давления, поступающему из холодильной камеры.

На выходе из противоточного теплообменника газ высокого давления охлаждается до температуры T_4 , которая еще больше понижается, если газ расширяется в адиабатной турбине до давления p_0 .

Расширенный газ затем поступает в теплообменник, где он воспринимает тепло q_0 из холодильной камеры и нагревается до температуры T_6 . Эта температура T_6 , с которой газ низкого давления поступает в противоточный теплообменник, еще очень низка, так что газ в противоточном теплообменнике продолжает нагреваться, отбирая тепло от газа высокого давления. Газ низкого давления, поступающий из противоточного теплообменника, засасывается компрессором; тем самым цикл замыкается. Существенным элементом этого процесса и других циклов низкотемпе-

ратурной техники является внутренний, или регенеративный, теплообмен в противоточном теплообменнике между газами высокого и низкого давлений. Этот процесс впервые реализовал Линде¹⁾ в своем знаменитом способе ожижения воздуха, который рассматривается в разд. 7.2.4.

Для термодинамического анализа газового холодильного процесса холодильный агент будем считать идеальным газом с постоянной теплоемкостью c_p^0 и пренебрежем падением его давления при прохождении через теплообменные аппараты и коммуникации. Кроме того, примем, что цикл *внутренне обратим*, т. е. будем предполагать изэнтропное сжатие и расширение, а также то, что теплопередача в противоточном теплообменнике между газами высокого и низкого давления происходит при бесконечно малой разности температур. Изменение состояния газа при этих допущениях представлено на рис. 7.26 двумя изобарами и двумя изэнтропами. Однако цикл остается внешне необратимым, поскольку газ при охлаждении (в процессе 23) имеет более высокую температуру, чем охлаждающая вода, поэтому происходит потеря эксергии $d_{e_{23}} = e_2 - e_3$, показанная на рис. 7.26.

Отвод тепла q_0 из холодильной камеры также представляет собой необратимый процесс, если задачей холодильной установки является производство холода при *постоянной* температуре $T_0 = T_6$.

После изэнтропного расширения 45 газ достигает температуры $T_5 < T_0$, так что и при отводе тепла q_0 происходит потеря эксергии вследствие конечной разности температур между газом и холодильной камерой (рис. 7.26), а именно

$$d_{e_{45}} = (e_5 - e_6) - e_{q_0} = T_{0.c} (s_6 - s_5) - q_0 - e_{q_0}.$$

Поэтому эксергетический к.п.д. газовой холодильной установки

$$\eta_e = \frac{e_{q_0}}{w_t} = \frac{T_{0.c} - T_0}{T_0} \frac{q_0}{w_t}$$

не достигает своего максимального значения, хотя цикл принят внутренне обратимым.

Холодопроизводительность q_0 равна работе, отданной турбиной ($-w_{t_{45}}$), так как справедливо соотношение

$$q_0 = h_6 - h_5 = c_p^0 (T_6 - T_5) = c_p^0 (T_0 - T_5) = h_4 - h_5 = -w_{t_{45}}.$$

¹⁾ Линде Карл Ритгер (1842—1934) был одним из выдающихся специалистов, работавших в области техники низких температур. Он преподавал в Высшей технической школе в Мюнхене с 1868 по 1910 г.; своими теоретическими и экспериментальными исследованиями он способствовал разработке холодильных машин. Всемирную славу Линде принес разработанный им способ ожижения воздуха, по которому он впервые в 1895 г. смог получить жидкий воздух в больших количествах.

Для технической работы компрессора получаем

$$w_{t_{12}} = h_2 - h_1 = c_p^0 (T_2 - T_1) = c_p^0 (T_2 - T_{o.c}).$$

Тогда работа, подведенная к газовой холодильной установке, определяется выражением

$$w_t = w_{t_{12}} - \gamma_m (-w_{t_{12}}),$$

если учесть, что при передаче работы от турбины к компрессору имеются механические потери, которые учитываются механическим к.п.д. $\eta_m \leq 1$.

По экономическим причинам и практическим соображениям иногда отказываются даже полностью ($\eta_m = 0$) от использования работы турбины и $w_{t_{12}}$ переводят необратимо торможением турбины в энергию. Тогда для эксергетического к.п.д. получаем

$$\gamma_{ie} = \frac{T_{o.c} - T_0}{T_0} \frac{q_0}{w_t} = \frac{T_{o.c} - T_0}{T_0} \frac{T_0 - T_5}{T_2 - T_{o.c} - \gamma_m (T_0 - T_5)}.$$

Далее, для температур T_2 и T_5 справедливы соотношения

$$T_2 = T_{o.c} \left(\frac{p}{p_0} \right)^{(x-1)/x} = T_{o.c} \lambda$$

и

$$T_5 = T_0 \left(\frac{p_0}{p} \right)^{(x-1)/x} = \frac{T_0}{\lambda},$$

где $x = c_p^0/c_v^0$ и $\lambda = (p/p_0)^{(x-1)/x}$.

Отсюда получается эксергетический к.п.д. газового холодильного процесса, обратимого внутренне, но необратимого внешне:

$$\gamma_{ie} = \frac{T_{o.c} - T_0}{\lambda T_{o.c} - \gamma_m T_0}.$$

На рис. 7.27 показана зависимость η_e от температуры t_0 холодильной камеры для $T_{o.c} = 288,16$ К ($t_{o.c} = 15^\circ$) и $x = 1,40$ (например, для воздуха как холодильного агента). Поскольку η_e при $T_0 = T_{o.c}$ становится равным нулю, эксергетический к.п.д. достигает больших значений только при очень низких температурах¹⁾. Итак, только в этой температурной области использование

¹⁾ Температуры ниже 120 К, так же как и системы, производящие холод при $T_0 \leq 120$ К, принято называть криогенными. — *Прим. ред.*

газовой холодильной установки целесообразно. С увеличением отношения давлений p/p_0 величина η_e понижается; следовательно, выбирают по возможности меньшее отношение давлений, но тогда и удельная холодопроизводительность q_0 будет также невелика. Как показывают кривые для $\eta_m = 0$, при низких температурах t_0 , может быть, вообще стоит отказаться от использования работы турбины.

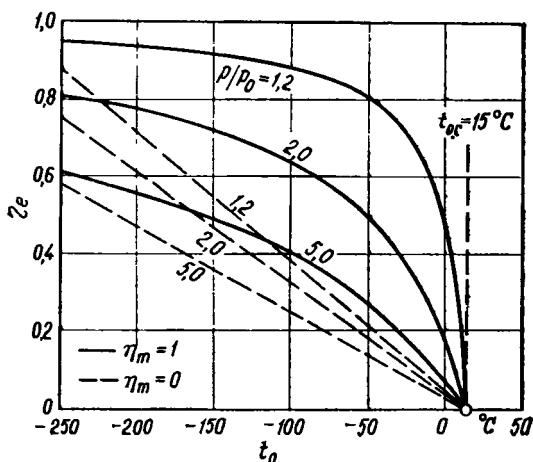


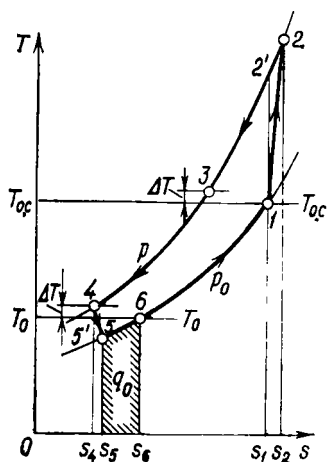
Рис. 7.27. Эксергетический к.п.д. η_e газовой холодильной установки с внутренней обратимостью при $t_{0,c} = 15^\circ\text{C}$ и $\kappa = 1,40$.

Теперь примем во внимание и внутреннюю необратимость, а именно неизэнтропное сжатие и расширение, а также разность ΔT температур между газами высокого и низкого давлений в противоточном теплообменнике.

Изменение состояния газа показано на T, s -диаграмме (рис. 7.28). Для технической работы компрессора имеем:

$$w_{t_{12}} = h_2 - h_1 = c_p^0 (T_2 - T_{0,c}) = \\ = \frac{c_p^0 T_{0,c}}{\eta_{isV}} (\lambda - 1).$$

Рис. 7.28. Изменение состояния холодильного агента в газовой холодильной установке при необратимом круговом процессе.



Работа турбины определяется выражением

$$-w_{t_{44}} = h_4 - h_5 = c_p^0 (T_0 + \Delta T - T_5) = c_p^0 \eta_{s_T} (T_0 + \Delta T) \left(1 - \frac{1}{\lambda}\right),$$

а тепло, полученное рабочим телом в холодильной камере, — выражением

$$\begin{aligned} q_0 &= h_6 - h_5 = c_p^0 (T_0 - T_5) = c_p^0 (T_0 + \Delta T - T_5 - \Delta T) = \\ &= c_p^0 \left[\eta_{s_T} (T_0 + \Delta T) \left(1 - \frac{1}{\lambda}\right) - \Delta T \right]. \end{aligned}$$

Тогда получаем эксергетический к.п.д.

$$\eta_e = \frac{T_{0,c} - T_0}{T_0} \frac{1 - A \frac{\lambda}{\lambda - 1}}{B\lambda - \eta_m},$$

где

$$A = \frac{\Delta T}{\eta_{s_T} (T_0 - \Delta T)}$$

и

$$B = \frac{T_{0,c}}{\eta_{s_V} \eta_{s_T} (T_0 + \Delta T)}.$$

При заданных температурах $T_{0,c}$, T_0 и ΔT , а также заданных к.п.д. машин η_{s_V} , η_{s_T} и η_m имеется определенное отношение давлений p/p_0 или определенное значение λ , для которого η_e максимально.

На рис. 7.29 приведена зависимость от температуры оптимального отношения давлений $(p/p_0)_{\text{опт}}$ и наиболее выгодного эксергетического к.п.д. η_e для $\eta_{s_T} = 0,80$, $\eta_{s_V} = 0,75$, $\Delta T = 5\text{K}$ и

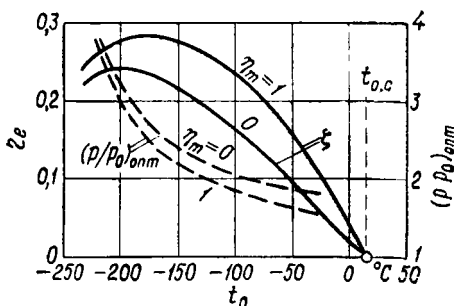


Рис. 7.29. Оптимальные отношения давлений $(p/p_0)_{\text{опт}}$ и соответствующие им значения эксергетических к.п.д. необратимого газового холодильного процесса при $t_{0,c} = 15^\circ\text{C}$, $\eta_{s_T} = 0,80$, $\eta_{s_V} = 0,75$, $\Delta T = 5\text{K}$, $\kappa = 1,40$.

$T_{0.c} = 288,16 \text{ К}$ ($t_{0.c} = 15^\circ\text{С}$). Эксергетический к.п.д. η_e при температурах получения холода ниже -150°С и с учетом внутренней необратимости достигает значений, которые делают предпочтительным использование газовой холодильной установки в этой температурной области.

Как показывает рис. 7.29, значения эксергетического к.п.д. η_e различаются при $\eta_m = 1$ и $\eta_m = 0$ незначительно; следовательно, задача турбины состоит не в том, чтобы производить работу, а главным образом в том, что она должна охлаждать сжатый газ до такой температуры, при которой он мог бы отводить тепло

$$q_0 = c_p^0 (T_0 - T_3)$$

из холодильной камеры.

Поэтому адиабатное расширение с совершением работы можно заменить расширением без отдачи работы, т. е. использовать вместо дорогостоящей турбины простое дроссельное устройство. Но тогда рассмотренный процесс дает холодопроизводительность $q_0 = 0$, так как температура при дросселировании идеального газа остается постоянной. Однако все *реальные* газы охлаждаются при дросселировании вблизи двухфазной области и охлаждаются тем сильнее, чем ниже температура начала дросселирования.

Таким образом, в случае перехода к более высоким давлениям ($p \approx 200$ бар, $p_0 \approx 50$ бар) при дросселировании с помощью простого дроссельного вентиля получают заметное охлаждение и, следовательно, существенную холодопроизводительность. Конечно, этот *газовый холодильный процесс с использованием дросселирования* имеет меньший эксергетический к.п.д. η_e , чем процесс с расширением в турбине, однако он дает некоторые эксплуатационные преимущества, которые здесь не рассматриваются¹⁾.

7.2.4. Ожижение воздуха посредством процесса Линде

Способность реальных газов охлаждаться при дросселировании (эффект Джоуля—Томсона), упомянутую в предыдущем разделе, впервые использовал Линде в своем процессе ожижения воздуха.

Схема такой установки для ожижения воздуха показана на рис. 7.30. При этом речь идет об открытой системе: воздух засасывается из окружающей среды, часть его отбирается в виде жидкости, другая, неожиженная часть, отводится снова в окружающую среду.

¹⁾ См. Linge K., Kaltluftmaschinenprozesse für tiefe Temperaturen, *Kältetechnik*, 13, 95—98 (1961); Baehr H. D., On the thermodynamics of the cold air cycle with throttling. Proc. of the XI. Int. Congr. Refrig., 1963, p. 319—328. (См. также Мартыновский В. С., Анализ действительных термодинамических циклов, изд-во «Энергия», 1972.—Прим. ред.)

Изменение состояния воздуха показано на T, h -диаграмме (рис. 7.31).

Компрессор засасывает воздух из окружающей среды и сжимает его до высокого давления p_2 . Это сжатие происходит в большом числе ступеней с промежуточным охлаждением (см. стр. 344), поэтому в идеальном случае такое сжатие будет *изотермическим*. Сжатый воздух охлаждается в противоточном теплообменнике и затем дросселируется. При охлаждении в теплообменнике воздух высокого давления должен достичь такой температуры T_3 , чтобы последующее дросселирование 34 заканчивалось в области влажного пара. После дросселирования ожиженная часть воздуха отводится из установки, тогда как не ожиженный воздух нагревается в противоточном теплообменнике.

Энергетический баланс для контура, показанного на рис. 7.30 штриховой линией, записывается в виде

$$\dot{m}h_2 = (1 - y) \dot{m}h_1 + y\dot{m}h_0,$$

где \dot{m} — массовый поток воздуха, подаваемого компрессором, и y — ожижаемая доля.

Из уравнения баланса получаем долю ожиженного воздуха

$$y = \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_0}.$$

В идеальном случае при изотермическом сжатии затрачивается техническая работа

$$(w_{t_{12}})_{обр} = h_2 - h_1 - (q_{12})_{обр} = h_2 - h_1 - T_1 (s_2 - s_1).$$

Поскольку состояние воздуха в точке I соответствует состоянию окружающей среды, эта работа определяется выражением

$$(w_{t_{12}})_{обр} = h_2 - h_{0.e} - T_{0.c} (s_2 - s_{0.c}) = e_2,$$

т. е. она равна эксергии сжатого воздуха. Для реального процесса сжатия с изотермическим к.п.д. η_{tV} (см. стр. 343) получаем

$$w_{t_{12}} = \frac{1}{\eta_{tV}} (w_{t_{12}})_{обр} = e_2 / \eta_{tV}.$$

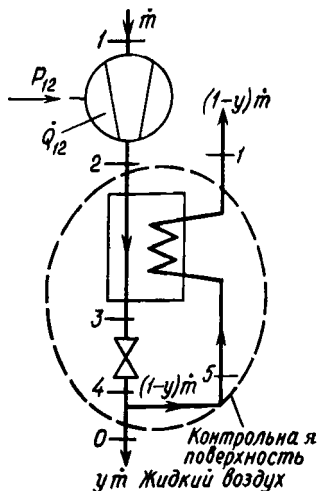


Рис. 7.30. Схема установки Линде для ожижения воздуха.

Отнесем работу сжатия к массе охлажденного воздуха; в результате получим

$$w'_t = \frac{w_{t_{12}}}{y} = \frac{e_2}{\gamma_{tV}} \frac{h_1 - h_0}{h_1 - h_2}.$$

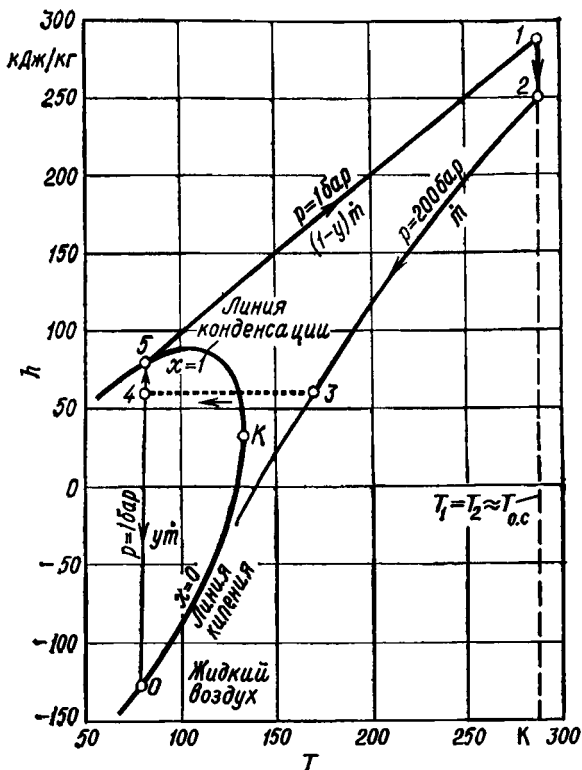


Рис. 7.31. Процесс охлаждения воздуха по Линде на T, h -диаграмме.

Сравним эту затрату работы для получения жидкого воздуха с минимальной величиной, вычисленной по Второму закону термодинамики. Минимальная величина работы определяется эксергией e_0 охлажденного воздуха

$$(w'_t)_{\text{мин}} = e_0 = h_0 - h_{o.c} - T_{o.c} (s_0 - s_{o.c}).$$

Тогда для эксергетического к.п.д. процесса Линде получаем выражение

$$\gamma_{le} = \frac{(w'_t)_{\text{мин}}}{w'_t} = \gamma_{tV} \frac{e_0}{e_2} \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_0}.$$

Этот к.п.д. зависит от η_{IV} , $T_{0.c} = T_1$ и обоих давлений $p_1 = p_0 = p_{0.c}$ и $p_2 = p$. Так как в компрессоре, теплообменнике и прежде всего при дросселировании происходят большие потери эксергии, то значение эксергетического к.п.д. невелико и в большинстве случаев не превышает 10%.

Линде нашел два действительных способа уменьшения затрат работы в этом процессе: дополнительный контур высокого давления и предварительное охлаждение воздуха. Этот и другие способы ожижения воздуха и газов здесь не рассматриваются, а упомянем лишь подробную работу Гаузена¹⁾.

Пример 7.6. Для процесса ожижения воздуха по способу Линде имеются следующие исходные данные. Параметры воздуха окружающей среды: $t_{0.c} = t_1 = 15^\circ \text{C}$ и $p_{0.c} = p_1 = 1$ бар; конечное давление сжатия $p_2 = 200$ бар, изотермический к.п.д. $\eta_{IV} = 0,625$. Определить затрату работы w'_t и эксергетический к.п.д. η_e процесса.

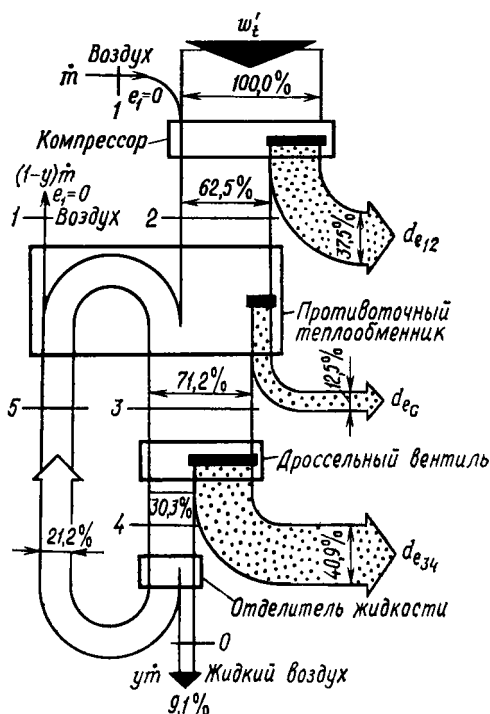


Рис. 7.32. Диаграмма потоков эксергии простого процесса Линде для ожижения воздуха (с величинами, взятыми из примера 7.6).

Во всасываемом из окружающей среды (состояние 1) воздухе эксергия равна нулю.

¹⁾ См. Hausen H., Erzeugung sehr tiefer Temperaturen, Gasverflüssigung und Zerlegung von Gasgemischen, Handb. d. Kältetechnik, Bd. 8, Herausgeg. v. R. Plank, Springer, Berlin—Göttingen—Heidelberg, 1957.

Параметры состояния воздуха, необходимые для расчета, возьмем из таблиц Бэра и Швира¹⁾; там же найдем величины удельной эксергии для принятого в нашем примере состояния окружающей среды.

Доля оживленного воздуха равна

$$y = \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_0} = \frac{288,5 - 250,6}{288,5 + 127,0} = 0,912.$$

Таким образом, получаем работу сжатия, отнесенную к массе оживленного воздуха:

$$w'_t = \frac{e_2}{\eta_{tV} y} = \frac{435,9 \text{ (кДж/кг)}}{0,625 \cdot 0,0912} = 7647 \text{ кДж/кг.}$$

Эксергия жидкого воздуха имеет значение $e_0 = 693,3 \text{ кДж/кг}$, так что значение эксергетического коэффициента полезного действия получается низким

$$\eta_e = e_0 / w'_t = 693,3 / 7647 = 0,0907.$$

На рис. 7.32 показана диаграмма потоков эксергии в процессе. Эксергии всех потоков здесь отнесены к технической работе w'_t . Наряду с большими потерями эксергии в компрессоре особенно обращают на себя внимание потери эксергии при дросселировании. Эти потери эксергии так велики потому, что газ дросселируется при относительно большом удельном объеме, хотя и низкой температуре (см. рис. 6.21, стр. 311).

Потери эксергии в противоточном теплообменнике в действительности еще больше, чем показано на рис. 7.32, так как и на теплом конце теплообменника при $t = t_{0,c}$ для осуществления теплопередачи должна быть определенная разность температур, которая была принята при расчете равной нулю. Кроме того, мы пренебрегли всеми потерями холода, рассматривая противоточный теплообменник, дроссельный вентиль и отделитель жидкости как адиабатные системы.

¹⁾ См. примечание на стр. 198.

8. ПРОЦЕССЫ ГОРЕНИЯ

8.1. ВВЕДЕНИЕ

До сих пор мы рассматривали лишь системы, состоящие из чистых веществ, или смеси, компоненты которых химически не реагируют между собой. Теперь мы исследуем также процессы, в которых происходят химические изменения. Среди химических реакций особый интерес для инженеров представляют процессы горения, поскольку эти процессы служат источником энергии для тепловых машин и двигателей внутреннего сгорания. Три следующих раздела посвящены применению трех основных законов термодинамики к процессам горения:

1. *Закон сохранения массы.* С помощью этого закона по заданному количеству горючего можно определить необходимое для его сгорания количество образующихся газообразных продуктов сгорания¹⁾.

2. *Первый закон термодинамики.* Химические реакции, особенно процессы горения, всегда связаны с превращениями энергии. «Химическая» энергия, т. е. энергия химических связей, освобождающаяся в процессе реакции в виде теплоты, является одним из важнейших источников энергии, который обеспечивает потребность в механической или электрической энергии.

3. *Второй закон термодинамики.* О термодинамическом совершенстве преобразования энергии в процессе химической реакции можно судить на основе Второго закона термодинамики. Мы увидим, что процессы горения в точных устройствах или в двигателях внутреннего сгорания относятся к необратимым процессам, которые связаны с большими потерями энергии.

С помощью Второго закона термодинамики можно далее установить, в каком направлении и в каких масштабах протекает химическая реакция. На этом, однако, мы не будем останавливаться, несмотря на то что вопрос о так называемом химическом равновесии важен также и для процессов горения, например для диссоциации продуктов сгорания. Кроме того, мы не будем рассматривать кинетику химических реакций, т. е. вопрос о том,

¹⁾ Закон сохранения массы, строго говоря, нельзя считать законом термодинамики: он только *используется* в термодинамике. — *Прим. ред.*

как быстро протекают реакции, поскольку эти задачи выходят за рамки термодинамики.

Процессы горения представляют собой реакции различных веществ (большой частью С и H_2) с кислородом. В большинстве случаев в качестве носителя кислорода используется атмосферный воздух, в котором молярное содержание кислорода ϕ_{O_2} равно 0,21. Азот и остальные компоненты воздуха не реагируют с горючим, и поэтому во многих расчетах их можно не учитывать. На рис. 8.1 схематически показан процесс горения в топочном

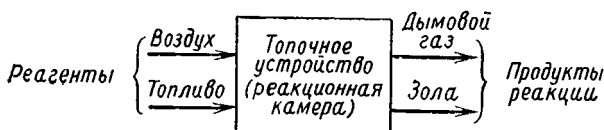


Рис. 8.1. Общая схема работы топочного устройства.

устройстве. В реакции участвуют горючее и воздух; продукты реакции называются топочными (дымовыми) газами или газами сгорания. Кроме того, при сгорании образуется зола, состоящая из несгоревших или несгораемых компонентов горючих веществ. Без подвода воздуха сгорают взрывчатые вещества и виды топлива, которые сами имеют необходимый для реакции кислород в химически связанном или чистом (например, жидкий кислород в ракетах) виде.

Сгорание называется *полным*, если все сгораемые компоненты горючего полностью окисляются до CO_2 , H_2O , SO_2 и т. д. При *неполном* сгорании в продуктах сгорания остаются горючие вещества, например окись углерода CO , которая еще может окислиться до CO_2 . Неполное сгорание происходит при недостатке воздуха или в местах топки с недостаточным подводом воздуха. Неполного сгорания стараются избежать, так как оно связано с «потерями» энергии; содержащаяся в несгоревшем горючем и в горючих компонентах топочных газов химическая энергия остается неиспользованной.

8.2. РАСЧЕТЫ МАТЕРИАЛЬНОГО БАЛАНСА ПРИ ПОЛНОМ СГОРАНИИ

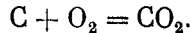
Расчеты материального баланса проводятся для того, чтобы определить необходимое для сгорания количество кислорода или воздуха. Представляет интерес также определение количества и состава продуктов сгорания (топочных газов). По составу топочных газов можно судить о протекании процессов горения. По-

этому анализ топочных газов используется для контроля процесса горения, в особенности для того, чтобы проверить, было ли сгорание полным.

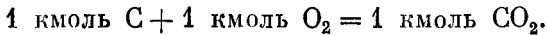
8.2.1. Уравнения горения

Горючие вещества содержат в качестве сгорающих элементов углерод, водород и в незначительном количестве серу. Расчеты материального баланса веществ можно провести с помощью небольшого числа основных уравнений, представляющих собой уравнения химических реакций этих веществ с кислородом. Так как химические символы в уравнении реакции обозначают также определенные количества соответствующих веществ, то взятые в качестве уравнений горения уравнения химических реакций определяют баланс количеств веществ, принимающих участие в реакции.

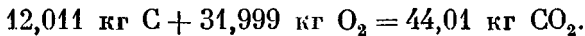
Уравнение реакции горения углерода имеет вид



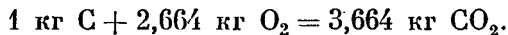
Это уравнение равносильно уравнению материального баланса¹⁾



Если подставить молекулярные массы индивидуальных веществ, то получим уравнение



или



В табл. 8.1 приведены три основных уравнения процесса горения и вытекающие из них количественные соотношения. Эти

Таблица 8.1

Уравнения горения при полном сгорании

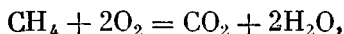
Уравнение реакции	$\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$	$\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$	$\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2$
Баланс веществ	1 кмоль C + + 1 кмоль O ₂ = = 1 кмоль CO ₂	1 кмоль H ₂ + + 1/2 кмоль O ₂ = = 1 кмоль H ₂ O	1 кмоль S + + 1 кмоль O ₂ = = 1 кмоль SO ₂
Баланс массы	1 кг C + 2,664 кг O ₂ = = 3,664 кг CO ₂	1 кг H ₂ + 7,937 кг O ₂ = = 8,937 кг H ₂ O	1 кг S + 0,998 кг O ₂ = = 1,998 кг SO ₂

¹⁾ Следует иметь в виду, что, поскольку моль служит характерной для данного вещества мерой количества, число киломолей в одной части уравнения в общем случае не совпадает с числом киломолей в другой части уравнения. Моль вещества пропорционален числу молекул, а это число изменяется в процессе реакции. Напротив, суммарная масса веществ в процессе реакции остается постоянной.

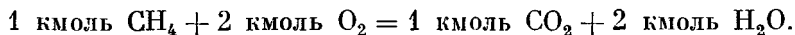
Расчеты сгорания бытового газа

Реагент	Мольная доля в бытовом газе	Уравнение реакции	Потребность в кислороде, кмоль O_2 / кмоль бытового газа	Компоненты дымового газа, кмоль / кмоль бытового газа			
				CO_2	H_2O	O_2	N_2
CO	0,10	$CO + 1/2 O_2 = CO_2$	$0,10 \cdot 1/2 = 0,050$	—	—	—	—
H_2	0,45	$H_2 + 1/2 O_2 = H_2O$	$0,45 \cdot 1/2 = 0,225$	—	0,45	—	—
CH_4	0,35	$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$	$0,35 \cdot 2 = 0,700$	0,35	0,70	—	—
C_2H_4	0,04	$C_2H_4 + 3O_2 = 2CO_2 + 2H_2O$	$0,04 \cdot 3 = 0,120$	0,08	0,08	—	—
CO_2	0,02	—	—	0,02	—	—	—
O_2	0,02	—	$0,02 \cdot (-1) = -0,020$	—	—	—	—
N_2	0,02	—	—	—	—	—	0,02
				Из воздуха: $0,79 l_{мин} = 4,04$			
Сумма	1,0	При минимальном расходе воздуха: При $\lambda = 1,2$ дополнительно $O_2 + N_2$: Сумма при $\lambda = 1,2$:	1,075	0,55	1,23	—	4,06
				0,55	—	0,22	0,81
				0,55	1,23	0,22	4,87

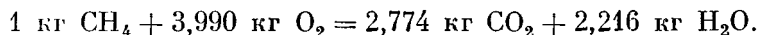
уравнения можно применять также к смесям и химическим соединениям, поскольку они выражают лишь содержание элементов С, Н, S и О, а также закон сохранения массы. Поэтому, например, для горения CH_4 , согласно уравнению реакции



выполняется соотношение



Подставив молекулярные массы веществ и разделив на молекулярную массу CH_4 , можно получить отсюда уравнение баланса массы



Все расчеты материального баланса можно свести к двум случаям:

1. Горючее вещество представляет собой химическое соединение, следовательно, индивидуальное вещество, например CH_4 , или смесь химически однородных веществ, например смесь горючих газов.

2. Горючее вещество, обычно твердое или жидкое, как, например, бурый уголь или мазут, представляет собой смесь различных компонентов, состав и соотношение которых могут быть определены путем химического анализа.

8.2.2. Смесь химически однородных веществ

В том случае, когда топливо представляет собой химически однородное вещество, например C_6H_6 (бензол), или смесь химически однородных веществ, например используемый в домашнем хозяйстве бытовой газ, расчеты материального баланса особенно упрощаются, если оперировать не массами m_i веществ, участвующих в реакции, а числами n_i молей веществ. Величины n_i и m_i связаны известным соотношением

$$m_i = M_i n_i,$$

где M_i — молекулярный вес i -го вещества (см. табл. 10.6).

Так как расчеты материального баланса процессов горения по существу являются лишь применением закона сохранения массы, проведение этих расчетов проиллюстрируем только несколькими примерами. При этом для наглядности эти расчеты приводятся в форме таблиц.

Пример 8.1. Бытовой газ представляет собой смесь различных газов. Его состав в мольных долях: 10% CO , 45% H_2 , 35% CH_4 , 4% C_2H_4 , 2% O_2 , 2% N_2 и 2% CO_2 . Нужно определить требуемое для сгорания количество воздуха, а также количество дымовых газов и их состав.

Для определения необходимого количества воздуха сначала вычислим с помощью уравнений реакций потребность в кислороде. Все результаты будем помещать в табл. 8.2.

Просуммировав потребности в кислороде для отдельных газов, получим минимальную мольную потребность в кислороде для бытового газа

$$\tilde{v}_{\text{мин}} = 1,075 \text{ кмоль } \text{O}_2/\text{кмоль бытового газа}.$$

Эта величина представляет собой минимальное количество киломолей кислорода, которое достаточно для полного сгорания 1 кмоль бытового газа. Поскольку мольная концентрация кислорода в воздухе¹⁾ равна 0,210, то отсюда получаем минимальную мольную потребность в воздухе

$$l_{\text{М мин}} = \frac{\tilde{v}_{\text{мин}}}{0,210} = \frac{1,075 \text{ кмоль } \text{O}_2/\text{кмоль бытового газа}}{0,210 \text{ кмоль } \text{O}_2/\text{кмоль воздуха}} =$$

$$= 5,12 \frac{\text{кмоль воздуха}}{\text{кмоль бытового газа}}.$$

Как показывает опыт, расчетное минимальное количество воздуха еще не обеспечивает полного сгорания. Поэтому сжигание осуществляют при избытке воздуха, и фактически подводимое количество воздуха равно

$$l_{\text{М}} = \lambda l_{\text{М мин}}$$

где λ — коэффициент избытка воздуха. В нашем примере положим $\lambda = 1,20$, и тогда получим

$$l_{\text{М}} = 1,20 \cdot 5,12 \frac{\text{кмоль воздуха}}{\text{кмоль бытового газа}} = 6,14 \frac{\text{кмоль воздуха}}{\text{кмоль бытового газа}}.$$

Дымовой газ содержит CO_2 и H_2O , образующиеся при горении, а также O_2 и N_2 воздуха. Сюда нужно добавить еще N_2 и CO_2 , входящие в состав бытового газа и не принимающие участие в реакции. Мольная концентрация азота в воздухе равна 79%, поэтому количество N_2 , поступающее из воздуха в дымовой газ, равно 0,79 $l_{\text{М}} = 4,85$ кмоль $\text{N}_2/\text{кмоль бытового газа}$. Кислород присутствует в дымовом газе только в том случае, когда имеется избыток воздуха ($\lambda > 1$). Количество кислорода равно 0,21 ($\lambda - 1$) $l_{\text{М мин}} = 0,22$ кмоль $\text{O}_2/\text{кмоль бытового газа}$. Состав дымового газа, который можно он разделить, разделив количества отдельных составляющих на его суммарное количество, приведен в табл. 8.3. Примечательно большое содержание азота в дымовом газе. Этого следует всегда ожидать, когда горение происходит не в чистом кислороде, а в воздухе.

Если считать все вещества идеальными газами, то, согласно разд. 5.22, мольные доли будут также и объемными долями. Чтобы определить состав в массовых долях, следует воспользоваться зависимостями разд. 5.2.1.

¹⁾ Будем считать воздух сухим и упростим расчеты, полагая, что он состоит из кислорода и азота с мольными концентрациями 21 и 79% соответственно.

Таблица 8.3

Состав дымового газа

Вещество	Содержание компонентов дымового газа	
	кмоль/кмоль бытового газа	кмоль/кмоль дымового газа
CO ₂	0,55	0,080
H ₂ O	1,23	0,179
O ₂	0,22	0,032
N ₂	4,87	0,709
Сумма	6,87	1,000

8.2.3. Твердые и жидкие виды топлива

Твердые и жидкие виды топлива представляют собой смеси и частично соединения горючих и негорючих составляющих; к числу последних относятся, например, азот, вода и зола. В случае твердых топлив в качестве единицы количества топлива обычно используется 1 кг, хотя все расчеты существенно упростились бы, если использовать характерную для вещества единицу количества — киломоль. Тем не менее будем использовать теперь в качестве меры количества вещества его массу, а не количество молей.

Для проведения любого расчета горения сначала должен быть известен так называемый *элементарный состав* твердого или жидкого топлива. Он определяется массовыми долями ξ отдельных веществ в топливе, которые будем обозначать строчными латинскими буквами. Так, c пусть обозначает массовую долю углерода, h — водорода, s — серы, o — кислорода, n — азота, w — воды и a — золы. Элементарный состав топлива

$$c + h + s + o + n + w + a = 1$$

предполагается известным. Каждая из указанных величин, представляющая собой отношение масс, является безразмерной. Например, c имеет размерность $[c] = \text{кг С/кг топлива} = \text{кг/кг} = 1$.

Для полного сгорания углерода, водорода и серы необходим кислород, массу которого можно определить с помощью уравнений горения. Так, для полного сгорания 1 кг С, согласно табл. 8.1, требуется 2,664 кг O₂. Удельную потребность (стехиометрический коэффициент) в кислороде, равную отношению минимально необходимой для полного сгорания массы кислорода (в кг) к массе топлива (в кг), можно тогда определить из соотношения

$$o_{\text{мин}} = 2,664 c + 7,937h + 0,998 s - o.$$

Поскольку массовая доля кислорода в воздухе составляет $\xi_{O_2} = 0,232$, то минимальное количество воздуха, необходимое для сгорания 1 кг топлива, равно

$$l_{\text{мин}} = \frac{o_{\text{мин}}}{0,232}.$$

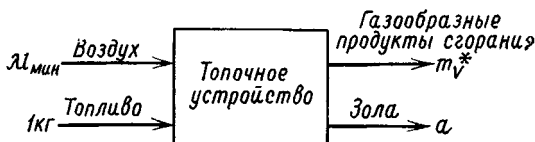


Рис. 8.2. Баланс массы при сжигании твердого топлива.

Далее с помощью коэффициента избытка воздуха можно определить требуемый на практике удельный расход воздуха

$$l = m_{\text{возд}}/m_{\text{топл}} = \lambda l_{\text{мин}}.$$

Удельную *газопроизводительность* $m_v^* = m_v/m_{\text{топл}}$, [m_v^*] = кг дымового газа/кг топлива, можно определить из уравнения баланса массы, наглядно представленного на рис. 8.2:

$$m_v^* = 1 - a + \lambda l_{\text{мин}}.$$

В состав дымового газа входят CO_2 , H_2O и SO_2 , которые образуются при горении, азот, который содержится в воздухе и топливе, а также избыточный кислород, если горение происходит при $\lambda > 1$. Содержащаяся непосредственно в топливе вода (массовая доля воды w) также входит в состав дымового газа. В табл. 8.4 приведены массы m_i^* отдельных составляющих дымового газа, отнесенные к массе топлива. Просуммировав эти удельные массы, снова получим удельную массу газообразных продуктов сгорания m_v^* .

Пример 8.2. Брикеты бурого угля с элементарным составом $c = 0,517$, $h = 0,040$, $s = 0,006$, $o = 0,207$, $n = 0,010$, $w = 0,160$ и $a = 0,060$ сгорают при коэффициенте избытка воздуха $\lambda = 1,30$. Определить потребное количество воздуха, выход дымового газа и его состав.

Вычислим удельную минимальную потребность в кислороде

$$o_{\text{мин}} = 2,664c + 7,937h + 0,998s - o = 2,664 \cdot 0,517 + 7,937 \cdot 0,040 + 0,998 \cdot 0,006 - 0,207 = 1,493 \text{ кг } O_2/\text{кг топлива}.$$

Отсюда удельная минимальная потребность в воздухе равна

$$l_{\text{мин}} = \frac{o_{\text{мин}}}{0,232} = \frac{1,493 \text{ кг } O_2/\text{кг топлива}}{0,232 \text{ кг } O_2/\text{кг воздуха}} = 6,435 \frac{\text{кг воздуха}}{\text{кг топлива}}$$

Таблица 8.4

Относительные массы m_i^* компонентов дымового газа (кг/кг топлива) при горении твердого или жидкого топлива с заданным элементарным составом

Вещество	Образуется при горении	Содержится в топливе	Подводится с воздухом
CO ₂	$3,664 \left(\frac{\text{кг CO}_2}{\text{кг C}} \right) \cdot c$	—	—
H ₂ O	$8,937 \left(\frac{\text{кг H}_2\text{O}}{\text{кг H}_2} \right) \cdot h$	w	—
SO ₂	$1,998 \left(\frac{\text{кг SO}_2}{\text{кг S}} \right) \cdot s$	—	—
O ₂	—	$-1)$	$0,232 \left(\frac{\text{кг O}_2}{\text{кг воздуха}} \right) \cdot (\lambda - 1) l_{\text{мин}}$
N ₂	—	n	$0,768 \left(\frac{\text{кг N}_2}{\text{кг воздуха}} \right) \cdot \lambda l_{\text{мин}}$

¹⁾ Содержащийся в топливе кислород учитывается при определении $l_{\text{мин}}$, поэтому здесь он отсутствует.

■ удельный расход воздуха

$$l = \lambda l_{\text{мин}} = 1,30 \cdot 6,435 \frac{\text{кг воздуха}}{\text{кг топлива}} = 8,366 \frac{\text{кг воздуха}}{\text{кг топлива}} .$$

Для удельной массы газообразных продуктов сгорания имеем

$$m_V^* = 1 - a + \lambda l_{\text{мин}} = 1 - 0,060 + 8,366 = 9,306 \frac{\text{кг дымового газа}}{\text{кг топлива}} .$$

Теперь с помощью табл. 8.4 определим состав дымового газа. С этой целью вычислим удельные массы m_i^* отдельных составляющих дымового газа, указанные в третьей колонке табл. 8.5. Отсюда можно определить массовые доли $\xi_i = m_i^*/m_V^*$, которые приведены в четвертой колонке таблицы. Наконец, чтобы определить мольный состав дымового газа (газообразных продуктов сгорания), вычислим, согласно стр. 250, молекулярный вес M_m дымового газа по молекулярным весам, приведенным во второй колонке, и массовым долям отдельных составляющих дымового газа. В результате получаем $M_m = 29,48$ кг/кмоль; теперь можно вычислить мольные доли (приведены в последней колонке табл. 8.5)

$$\psi_i = (M_m/M_i) \xi_i .$$

Таблица 8.5

Состав дымового газа при сжигании брикетов бурого угля

Вещество	Молекулярный вес, кг/кмоль	Относительная масса m_i^* , кг/кг топлива	Массовая доля в дымовом газе	Мольная доля в дымовом газе
CO ₂	44,01	$3,664 \cdot c = 1,894$	0,2035	0,1363
H ₂ O	18,02	$8,937 \cdot h + w = 0,517$	0,0556	0,0910
SO ₂	64,06	$1,998s = 0,012$	0,0013	0,0006
O ₂	32,00	$0,232 (\lambda - 1) l_{\text{мин}} = 0,448$	0,0481	0,0443
N ₂	28,1	$0,768 \lambda l_{\text{мин}} + n = 6,435$	0,6915	0,7278
Сумма	—	9,306	1,0000	1,0000

8.2.4. Контроль процесса горения с помощью анализа дымового газа

Следует стремиться к тому, чтобы сгорание в топочном устройстве было полным. С другой стороны, желательно поддерживать расход воздуха на возможно более низком уровне, чтобы выход дымовых газов был минимальным. Дело в том, что температура дымовых газов на выходе из топочного устройства, например парового котла, в большинстве случаев находится между 150 и 300°C и, следовательно, намного превышает температуру окружающей среды. Эксергия дымовых газов теряется; естественно, что потери эксергии тем больше, чем больше расход дымовых газов. Кроме того, как будет показано в разд. 8.4.5, потери эксергии возрастают при увеличении λ . Поэтому важно поддерживать в процессе сжигания топлива определенное значение коэффициента избытка воздуха λ .

Однако измерение расхода воздуха или дымовых газов представляет трудности, и поэтому пытаются определить коэффициент избытка воздуха косвенным путем. Для этой цели проводится химический анализ дымовых газов, который можно выполнить с помощью прибора Орса (Orsat)¹⁾. При химическом анализе конденсируются практически все содержащиеся в дымовых газах пары воды, поэтому результат анализа относится только к сухому дымовому газу, в состав которого входят CO₂, N₂, O₂ и (при неполном сгорании) также CO, H₂ и CH₄. (Обычно H₂ и CH₄ в дымо-

¹⁾ О приборе Orsat и других приборах для анализа дымовых газов см., например, Gramberg A., Technische Messungen bei Maschinenuntersuchungen und zur Betriebskontrolle, 7. Aufl., Springer, Berlin—Göttingen—Heidelberg, 1959, S. 368—399.

вых газах все же не содержатся.) Химический анализ указывает состав сухого дымового газа в объемных или молярных долях. В следующем примере будет показано, каким образом можно судить о расходе воздуха по результатам химического анализа с использованием расчета материального баланса.

Пример 8.3. Горючий газ имеет следующий состав в молярных или объемных долях: H_2 0,40, CH_4 0,30, C_2H_6 0,20, N_2 0,10. Анализ сухих дымовых газов с помощью прибора Орса дал следующие молярные или объемные доли: CO_2 0,082, CO 0,006, O_2 0,041 и N_2 0,871. Определить количество воздуха l_M , необходимое для сгорания 1 моля горючего газа, и точку росы влажных дымовых газов при давлении 1050 мбар.

Обозначим число молей сухого дымового газа, приходящееся на 1 моль горючего газа, через $n_{\text{сух}}$. Тогда можно составить следующее уравнение материального баланса для сгорания 1 моля топлива:

$$\begin{aligned} 0,40n_{H_2} + 0,30n_{CH_4} + 0,20n_{C_2H_6} + 0,10n_{N_2} + 0,21l_M O_2 + 0,79l_M N_2 = \\ = 0,082n_{\text{сух}}CO_2 + 0,006n_{\text{сух}}CO + 0,041n_{\text{сух}}O_2 + 0,871n_{\text{сух}}N_2 + \\ + (0,40 + 2 \cdot 0,30 + 3 \cdot 0,20)H_2O. \end{aligned}$$

В левой части уравнения указаны количества веществ, поступающих с топливом и воздухом (сухим), а в правой части — веществ, содержащихся в сухом дымовом газе (только к ним относится химический анализ с помощью прибора Орса), и образующегося водяного пара. Обе неизвестные величины (l_M и $n_{\text{сух}}$) найдем с помощью уравнений материального баланса углерода и кислорода.

Уравнение баланса для C: $0,30 + 2 \cdot 0,20 = (0,082 + 0,006)n_{\text{сух}}$; следовательно, $n_{\text{сух}} = \frac{0,70}{0,088} = 7,96$ $\frac{\text{кмоль сухого дымового газа}}{\text{кмоль топлива}}$.

Уравнение баланса для O_2 : $0,21l_M = (0,082 + \frac{1}{2} \cdot 0,006 + 0,041)n_{\text{сух}} + 1,60/2$, или $l_M = 0,600 n_{\text{сух}} + 3,81$; следовательно, $l_M = 8,59$ кмоль/воздуха/кмоль топлива.

Для проверки можно использовать уравнение баланса азота. Оно даст

$$0,10 + 0,79l_M = 0,871n_{\text{сух}} = 0,871 \cdot 7,96,$$

или

$$l_M = 8,65 \text{ кмоль воздуха/кмоль топлива.}$$

Лучшего совпадения вряд ли можно было ожидать, потому что измерения при газовом анализе всегда сопряжены с неточностью.

Точка росы влажных дымовых газов — это температура t_r , при которой начинается конденсация содержащегося в дымовых газах водяного пара (разд. 5.3.3 и 5.3.6). При t_r парциальное давление водяного пара совпадает с соответствующим этой температуре давлением насыщенного водяного пара. Парциальное давление p_{H_2O} водяного пара во влажных дымовых газах, согласно разд. 5.2.1, равно

$$p_{H_2O} = \psi_{H_2O} p,$$

где ψ_{H_2O} — молярная доля водяного пара во влажном дымовом газе

$$\psi_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}}{n_{\text{сух}} + n_{H_2O}} = \frac{1,60}{7,96 + 1,60} = 0,167.$$

Отсюда следует

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,167 \cdot 1050 \text{ мбар} = 176 \text{ мбар}.$$

На кривой насыщения водяного пара этому давлению соответствует температура $t_T = 57,3^\circ\text{C}$ — искомая температура точки росы.

8.3. ЭНЕРГЕТИКА ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ

8.3.1. Применение Первого закона термодинамики

Рассмотрим точечное устройство, в котором протекает процесс горения (рис. 8.3). Пусть при этом выполняются следующие предположения: поток стационарный, причем его кинетической и по-



Рис. 8.3. Схема работы точечного устройства.

тенциальной энергиями можно пренебречь; техническая работа не совершается; сгорание полное; внутренней энергией золы, которая может образоваться при сгорании топлива, будем пренебрегать. Топливо поступает в точечное устройство при температуре T_B , а воздух для сжигания топлива — при температуре T_L . Газообразные продукты сгорания (топочные газы) покидают точечное устройство при температуре T_V . Тогда, согласно Первому закону термодинамики, для стационарного потока выполняется уравнение сохранения энергии

$$\dot{Q} = \dot{m}_V h_V(T_V) - [\dot{m}_B h_B(T_B) + \dot{m}_L h_L(T_L)].$$

Если все газообразные вещества считать идеальными газами, то можно не учитывать зависимость от давления удельных энтальпий h_V (продуктов сгорания), h_B (топлива) и h_L (воздуха); энтальпия твердого или жидкого топлива слабо зависит от давления.

Теперь отнесем все потоки энергии к массовому расходу топлива \dot{m}_B . Обозначая

$$q = \dot{Q} / \dot{m}_B,$$

а также используя введенные в разд. 8.2 относительные величины

$$\dot{m}_V^* = \dot{m}_V / \dot{m}_B,$$

$$l = \lambda l_{\text{мин}} = \dot{m}_L / \dot{m}_B,$$

получим уравнение сохранения энергии в виде

$$q = m_V^* h_V(T_V) - [h_B(T_B) + \lambda l_{\text{мин}} h_L(T_L)]. \quad (8.1)$$

Если попытаемся теперь определить из этого соотношения выделяющуюся при горении теплоту q , то столкнемся с трудностью: поскольку удельные энтальпии газообразных продуктов сгорания, топлива и воздуха относятся к различным веществам, то энтальпийные постоянные не сокращаются. По этой причине нельзя вычислить непосредственно выделяющееся при горении тепло; сначала необходимо согласовать друг с другом энтальпийные постоянные участвующих в горении веществ.

С этой целью введем произвольно выбранное исходное состояние с температурой T_0 и преобразуем уравнение (8.1):

$$q = m_V^* [h_V(T_V) - h_V(T_0)] - [h_B(T_B) - h_B(T_0)] - \\ - \lambda l_{\text{мин}} [h_L(T_L) - h_L(T_0)] - [h_B(T_0) + \lambda l_{\text{мин}} h_L(T_0) - m_V^* h_V(T_0)].$$

Стоящие в первых трех квадратных скобках разности энтальпий — соответственно продуктов сгорания, воздуха и топлива — при различных температурах не содержат неопределенных постоянных. Эти разности энтальпий можно вычислить обычным образом. Только последний член содержит энтальпии различных веществ, однако при одной и той же температуре. Обозначим

$$\Delta h(T_0) = h_B(T_0) + \lambda l_{\text{мин}} h_L(T_0) - m_V^* h_V(T_0) \quad (8.2)$$

и назовем эту величину, отнесенную к массе топлива, *теплотой сгорания топлива* при температуре T_0 .

Физический смысл этой новой величины можно показать, если в уравнении сохранения энергии для топочного устройства

$$-q = \Delta h(T_0) + [h_B(T_B) - h_B(T_0)] + \lambda l_{\text{мин}} [h_L(T_L) - h_L(T_0)] - \\ - m_V^* [h_V(T_V) - h_V(T_0)] \quad (8.3)$$

положить температуры T_B , T_L и T_V равными температуре T_0 исходного состояния.

Тогда для отведенной теплоты получим выражение

$$-q = \Delta h(T_0).$$

В соответствии с этим теплота сгорания есть выделяющееся при горении тепло, когда продукты сгорания охлаждаются до температуры, при которой подводятся в топочное устройство топливо и воздух. Следовательно, теплоту сгорания можно измерить. По-

сле ее определения становится возможным использовать уравнение сохранения энергии (8.3), потому что с помощью теплоты сгорания легко согласовать между собой энтальпии топлива, воздуха и продуктов сгорания.

Зависимость энтальпий от температуры можно описать, используя средние значения удельных теплоемкостей, которые были введены в разд. 5.1.3 и представлены в табл. 10.7. Перейдя к температуре по Цельсию и приняв в качестве исходной температуры $t_0 = 0^\circ\text{C}$, получим

$$-q = \Delta h(0^\circ\text{C}) + [c_{pB}]_0^{t_B} t_B + \lambda L_{\text{мин}} \left[c_{pL}^0 \right]_0^{t_L} t_L - m_V^* \left[c_{pV}^0 \right]_0^{t_V} t_V. \quad (8.4)$$

При этом средняя удельная теплоемкость продуктов сгорания равна

$$\left[c_{pV}^0 \right]_0^{t_V} = \sum \xi_i \left[c_{pi}^0 \right]_0^{t_V}.$$

Здесь ξ_i — массовые доли отдельных составляющих продуктов сгорания (CO_2 , H_2O , SO_2 , N_2 , O_2), вычисление которых рассмотрено в предыдущем разделе, а $[c_{pi}^0]_0^{t_V}$ — их средние удельные теплоемкости, которые можно определить из табл. 10.7. При известной теплоте сгорания, определение которой рассматривается в следующем разделе, использование уравнения (8.4) не вызывает трудностей.

Пример 8.4. Теплота сгорания (низшая) брикетов бурого угля, которые рассматривались в примере 8.2, при 0°C равна $\Delta h = 20$ МДж/кг. Определить выделяемую в топочном устройстве теплоту ($-q$), если заданы $t_B = t_L = 20^\circ\text{C}$ и $t_V = 300^\circ\text{C}$, а остальные данные такие же, как в примере 8.2.

Чтобы воспользоваться уравнением (8.4), вычислим сначала среднюю удельную теплоемкость продуктов сгорания

$$\begin{aligned} \left[c_{pV}^0 \right]_0^{t_V} = & \xi_{\text{CO}_2} \left[c_{p\text{CO}_2}^0 \right]_0^{t_V} + \xi_{\text{H}_2\text{O}} \left[c_{p\text{H}_2\text{O}}^0 \right]_0^{t_V} + \xi_{\text{SO}_2} \left[c_{p\text{SO}_2}^0 \right]_0^{t_V} + \xi_{\text{O}_2} \left[c_{p\text{O}_2}^0 \right]_0^{t_V} + \\ & + \xi_{\text{N}_2} \left[c_{p\text{N}_2}^0 \right]_0^{t_V}. \end{aligned}$$

Массовые доли возьмем из табл. 8.5, а средние удельные теплоемкости — из табл. 10.7 при $t_V = 300^\circ\text{C}$. В результате получим

$$\begin{aligned} \left[c_{pV}^0 \right]_0^{300^\circ\text{C}} = & 0,2035 \cdot 0,9509 + 0,0556 \cdot 1,9177 + 0,0013 \cdot 0,6878 + \\ & + 0,0481 \cdot 0,9499 + 0,6915 \cdot 1,0480 = \\ = & 0,1935 + 0,1066 + 0,0009 + 0,0457 + 0,7247 = \\ = & 1,014 \text{ кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K}). \end{aligned}$$

Пренебрежем разницей в энтальпиях топлива при 0 и 20°C. При значениях $\lambda_{\text{мин}}^* = 8,366$ и $m_V^* = 9,306$, как в примере 8.2, из уравнения (8.4) получим

$$-q = 20,0 \text{ МДж/кг} + 8,366 \cdot 1,004 \cdot 20 \text{ кДж/кг} - 9,306 \cdot 1,072 \cdot 300 \text{ кДж/кг} = \\ = (20,0 + 0,17 - 2,99) \text{ МДж/кг} = 17,2 \text{ МДж/кг}.$$

В данном случае при сжигании каждого килограмма топлива выделяется 17,2 МДж тепла, что составляет 86% теплоты сгорания.

8.3.2. Теплота сгорания топлива

Согласно уравнению (8.2), теплота сгорания Δh топлива определяется как отнесенная к массе топлива разница энтальпий топливо-воздушной смеси и продуктов сгорания при одной и той же температуре

$$\Delta h(T) = h_B(T) + \lambda_{\text{мин}}^* h_L(T) - m_V^* h_V(T). \quad (8.5)$$

Посредством теплоты сгорания согласуются друг с другом энтальпии веществ, вступающих в реакцию, и продуктов сгорания таким образом, что выполняется уравнение баланса Первого закона термодинамики и становится возможным его использование. Из определения теплоты сгорания следует, что она служит характеристикой топлива и не зависит от того, происходит ли горение в атмосфере чистого кислорода или воздуха, при большом или малом значении коэффициента избытка воздуха, если только сгорание является полным. Дело в том, что, поскольку в уравнении (8.5) все энтальпии следует вычислять при одной и той же температуре, энтальпии всех веществ, не принимающих участия в горении, например N_2 или избыточного O_2 , сокращаются.

При измерении теплоты сгорания¹⁾ топливо и воздух для горения должны подводиться в реакционную камеру (калориметр) при одной и той же температуре, а продукты сгорания должны быть охлаждены до той же самой температуры. Согласно уравнению (8.3), выделяющаяся в этом процессе теплота, отнесенная к массе топлива, равна теплоте сгорания. Однако при проведении такого опыта нужно учитывать, что H_2O в продуктах сгорания может быть в жидком или газообразном (в виде водяного пара) состоянии. Так как энтальпии газообразной и жидкой воды различаются на величину теплоты испарения, то в зависимости от того, присутствует ли H_2O в продуктах сгорания в газообразном или жидком состоянии, получаются различные значения теплоты сгорания. Энтальпия H_2O , находящейся в жидком состоянии, меньше, чем энтальпия водяного пара; соответственно величина

¹⁾ См. стандарт ФРГ DIN 51900 «Определение высшей и низшей теплот сгорания» (апрель 1966 г.).

на $h_1(T)$ в уравнении (8.5) меньше, а теплота сгорания Δh больше в том случае, когда в продуктах сгорания H_2O находится в жидком состоянии.

Почти во всех приложениях, например при расчете топочных устройств или камер сгорания, считается, что H_2O в продуктах сгорания присутствует в газообразном виде, потому что точка росы отходящих газов не достигается. В этих случаях используется меньшее значение Δh , которое обозначается как *низшая теплота сгорания* Δh_u . Мы будем в дальнейшем в соответствии со стандартом DIN называть величину Δh_u просто теплотой сгорания. Однако опыты по измерению Δh обычно проводятся таким образом, что H_2O в продуктах сгорания конденсируется. Соответствующая разность энтальпий называется *высшей теплотой сгорания* топлива и обозначается Δh_o . Таким образом, высшая теплота сгорания представляет собой разницу между энтальпией смеси топлива с воздухом и энтальпией продуктов сгорания с H_2O в конденсированном состоянии.

Чтобы по экспериментально определенной высшей теплоте сгорания Δh_o получить необходимую для приложений теплоту сгорания Δh_u , нужно вычесть из Δh_o теплоту испарения содержащейся в продуктах сгорания воды. Используя отношение массы H_2O в продуктах сгорания к массе топлива

$$m_{\text{H}_2\text{O}}^* = m_V^* \xi_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{H}_2\text{O}} / m_B = m_{\text{H}_2\text{O}}^* / m_B^*,$$

можно получить

$$\Delta h_u(T) = \Delta h_o - m_{\text{H}_2\text{O}}^* r(T),$$

где $r(T)$ — зависящая от температуры теплота испарения воды. Теплоту сгорания твердого или жидкого топлива, в котором содержание водорода равно h , а содержание воды w , можно вычислить по высшей теплоте сгорания из следующего выражения:

$$\Delta h_u(T) = \Delta h_o(T) - (8,937h + w)r(T).$$

При нормальной температуре $t_n = 0^\circ\text{C}$ величина $r(0^\circ\text{C})$ равна 2500 кДж/кг; при температуре $t_0 = 25^\circ\text{C}$ величина $r(25^\circ\text{C})$ составляет 2442 кДж/кг.

Высшая теплота сгорания в большинстве случаев определяется экспериментально при температуре 25°C , которая согласована как стандартная для термохимических измерений. Для того чтобы по вычисленной на основе таких экспериментальных данных теплоте сгорания при 25°C получить значение теплоты сгорания при других температурах, например при 0°C , как в уравнении (8.4), необходимо знать *зависимость теплоты сгорания от температуры*. Согласно уравнению (8.5), разница значений теплоты сгорания при различных температурах равна

$$\begin{aligned} \Delta h_u(T) - \Delta h_u(T_0) &= h_B(T) - h_B(T_0) + \\ &+ \lambda l_{\text{мин}} [h_L(T) - h_L(T_0)] - m_V^* [h_V(T) - h_V(T_0)]. \end{aligned}$$

Эту разницу теплот сгорания легко можно вычислить по средним удельным теплоемкостям. При этом, чтобы упростить расчет, можно рассматривать чистый O_2 вместо воздуха и соответственно продукты сгорания, не содержащие азота и кислорода. Оказывается, что зависимость теплоты сгорания от температуры весьма незначительна: в диапазоне температур от 0 до $100^\circ C$ ее можно не учитывать в пределах допустимой точности. Поэтому экспериментально определенные высшие теплоты сгорания позволяют получить правильные значения теплоты сгорания.

В табл. 10.12 и 10.13 приведены значения высших и низших теплот сгорания различных топлив. Эти теплоты сгорания можно использовать при температурах в диапазоне от 0 до $100^\circ C$.

Пример 8.5. Теплота сгорания мазута с элементарным составом $c = 0,86$, $h = 0,14$ (содержанием азота, кислорода и серы пренебрегаем) при $t = 0^\circ C$ равна $\Delta h_u = 42,6$ МДж/кг. Определить температурную зависимость теплоты сгорания до $t = 100^\circ C$. Удельная теплоемкость мазута в этом диапазоне температур постоянна и равна $c_B = 2,07$ кДж/(кг·К).

При сгорании мазута с чистым кислородом удельный расход кислорода (см. стр. 395) равен

$$o_{\text{мин}} = 2,664c + 7,937h = 3,40.$$

Образующиеся при этом продукты сгорания состоят только из CO_2 и H_2O . Для этого случая, согласно табл. 8.4, имеем

$$m_{CO_2}^* = m_{CO_2} / m_B = 3,664c = 3,15$$

$$m_{H_2O}^* = m_{H_2O} / m_B = 8,937h = 1,25.$$

Теплота сгорания при произвольном значении температуры по Цельсию описывается уравнением

$$\Delta h_u(t) = \Delta h_u(0^\circ C) + c_B t + o_{\text{мин}} \left[c_{p_{O_2}}^0 \right]_0^t t - m_{CO_2}^* \left[c_{p_{CO_2}}^0 \right]_0^t t - m_{H_2O}^* \left[c_{p_{H_2O}}^0 \right]_0^t t = \Delta h_u(0^\circ C) + F(t) t.$$

Функцию $F(t)$ легко можно вычислить с помощью затабулированных на стр. 506 средних удельных теплоемкостей. В табл. 8.6 для различных значений t указаны значения функции $F(t)$ и разности $\Delta h_u(t) - \Delta h_u(0^\circ C)$. С повышением температуры теплота сгорания возрастает. Однако это изменение мало по сравнению с величиной $\Delta h_u(0^\circ C) = 42,6$ МДж/кг.

Таблица 8.6

Зависимость низшей теплоты сгорания мазута от температуры

t	25	50	75	100	$^\circ C$
$\Delta h_u(t) - \Delta h_u, ^\circ C$	0,25 0,006	0,20 0,010	0,17 0,013	0,14 0,014	кДж/(кг·К) МДж/кг

8.3.3. h, t -диаграмма процесса горения

Происходящие в процессах горения превращения энергии можно наглядно изобразить на диаграмме, на которой по оси ординат отложена удельная энтальпия, а по оси абсцисс — температура по Цельсию¹⁾. Эта диаграмма строится для определенного топлива и содержит для заданного коэффициента избытка воздуха λ две кривые: кривую $h' = h'(t)$ энтальпии смеси топлива с воздухом, отнесенной к массе топлива m_B и кривую $h'' = h''(t)$ энтальпии продуктов сгорания, также отнесенной к m_B .

Пусть h_0 — произвольно выбранная постоянная; тогда для топливо-воздушной смеси выполняется соотношение

$$h'(t, t_B) = h_0 + \Delta h_u(0^\circ\text{C}) + [c_{pB}]_0^t t_B + \lambda l_{\text{ман}} [c_{pL}]_0^t t.$$

При этом сделано предположение, что топливо подводится при фиксированной температуре t_B , а воздух — при переменной температуре t . Изменением энтальпии топлива между $t = 0^\circ\text{C}$ и $t = t_B$, которое учитывает член $[c_{pB}]_0^t t_B \cdot t_B$, можно пренебречь. Для энтальпии продуктов сгорания справедливо соотношение

$$h''(t) = h_0 + m_V^* [c_{pV}^0]_0^t t,$$

где $m_V^* = \dot{m}_V / \dot{m}_B$, а $[c_{pV}^0]_0^t$ — средняя удельная теплоемкость продуктов сгорания. Ее можно вычислить либо по массовым долям ξ_i , либо с помощью относительных масс $m_i^* = m_i / m_B = \dot{m}_i / \dot{m}_B$ отдельных компонентов продуктов сгорания

$$m_V^* [c_{pV}^0]_0^t = m_V^* \sum_i \xi_i [c_{pi}^0]_0^t = \sum_i m_i^* [c_{pi}^0]_0^t.$$

Используя функции $h'(t)$ и $h''(t)$, уравнение баланса Первого закона термодинамики, а именно уравнение (8.4), можно записать в простом виде

$$-q = h'(t_L, t_B) - h''(t_V)$$

и наглядно изобразить его на h, t -диаграмме (рис. 8.4). Отводимое из топочного устройства тепло ($-q$) характеризуется указанным на диаграмме отрезком. Обе кривые на рис. 8.4 справедливы для определенного коэффициента избытка воздуха λ . При изменении λ изменяются h' и h'' , как показано на рис. 8.5. Рассмотрим лишь отдельные применения h, t -диаграммы, в частности оп-

¹⁾ Подобную диаграмму впервые предложил Шюле, см. Z. VDI, 60, 63 (1916).

ределение температуры адиабатного процесса горения, потерь с дымовыми газами и к.п.д. топочного устройства.

Рассмотрим сначала адиабатное топочное устройство, например практически адиабатную камеру сгорания газотурбинной

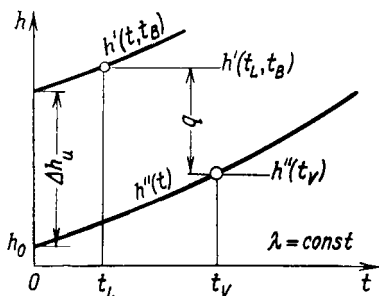


Рис. 8.4. h, t -диаграмма.

Энтальпия $h'(t, t_B)$ смеси топлива с воздухом и энтальпия $h''(t)$ продуктов сгорания отнесены к массе топлива.

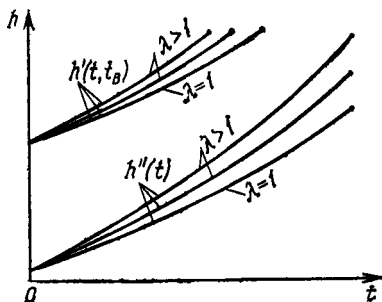


Рис. 8.5. h, t -диаграмма для трех различных значений коэффициента избытка воздуха λ .

установки. В таком топочном устройстве температура продуктов сгорания (которую будем называть *адиабатной температурой сгорания*) $t_V = t_{ад}$ очень высока. При $q = 0$ из уравнения баланса Первого закона термодинамики имеем

$$h''(t_{ад}) = h'(t_L, t_B). \quad (8.6)$$

С помощью этого условия можно найти $t_{ад}$, перейдя на h, t -диаграмме по горизонтали от значения $h'(t_L)$ на кривую $h''(t)$ и сняв соответствующее значение абсциссы $t_{ад}$ (рис. 8.6). Из h, t -диаграммы следует далее, что $t_{ад}$ возрастает при увеличении температуры воздуха t_L , и, следовательно, сгорание в предварительно нагретом воздухе дает более высокую температуру в топочном устройстве. Напротив, увеличение коэффициента избытка воздуха λ приводит к снижению $t_{ад}$. Поскольку при увеличении λ масса газов сгорания возрастает, то, увеличивая λ , можно получить большую энергию: однако, поскольку масса топлива и соответственно освобождающаяся теплота сгорания не увеличиваются, при росте λ температура

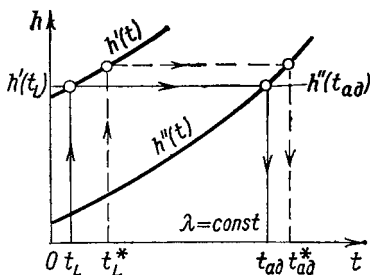


Рис. 8.6. Определение адиабатной температуры горения $t_{ад}$.

$t_{ад}$ должна уменьшаться. На рис. 8.7 на примере топлива *n*-гептан показана зависимость $t_{ад}$ от коэффициента избытка воздуха λ и температуры воздуха t_L .

При расчете $t_{ад}$ также исходят из уравнения (8.6). Для этого используют выведенные для h'' и h' выражения. Эти выражения

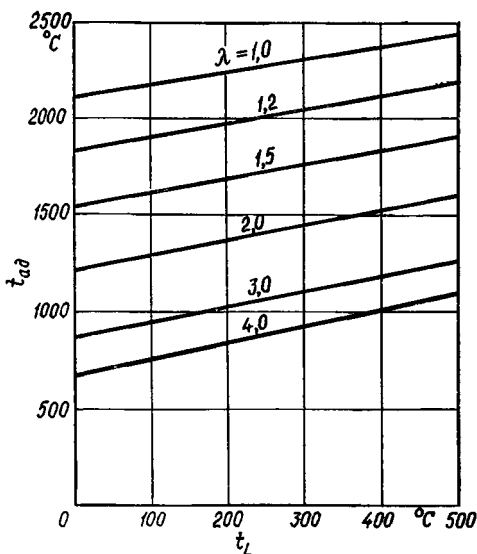


Рис. 8.7. Зависимость адиабатной температуры горения $t_{ад}$ *n*-гептана от температуры воздуха t_L и коэффициента избытка воздуха λ .

содержат в неявной форме в средних удельных теплоемкостях искомую адиабатную температуру сгорания $t_{ад}$. Поэтому уравнение (8.6) нужно решать методом последовательных приближений, что тем не менее не представляет особых трудностей. Однако определенная таким образом адиабатная температура сгорания в действительности не достигается, поскольку в расчете не учитывается *диссоциация продуктов сгорания*. При температурах выше 1500°C многие многоатомные молекулы, особенно CO_2 и H_2O , распадаются на атомы и радикалы, так что продукты сгорания содержат не только CO_2 , H_2O , SO_2 , N_2 и O_2 , но также CO , CN , OH , H_2 , O , N и различные сернистые соединения. При одной и той же температуре энтальпия диссоциированных продуктов сгорания больше энтальпии недиссоциированных газов. Следствием этого является более низкая температура сгорания $t_{ад}$ (рис. 8.8).

В охлаждаемом топочном устройстве ($q < 0$), например в парогенераторе, наибольшая температура представляет собой адиабатную температуру сгорания. Однако горячие продукты сгора-

пия охлаждаются до возможно более низкой температуры — температуры дымового газа t_A , при которой они покидают топочное устройство через дымовую трубу. Отведенная из топочного устройства и использованная, например, для испарения воды теплота равна (рис. 8.9)

$$-q = h'(t_L, t_B) - h''(t_A).$$

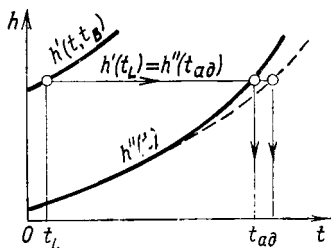


Рис. 8.8. Влияние диссоциации продуктов сгорания на адиабатную температуру горения.

— с диссоциацией; — — без диссоциации.

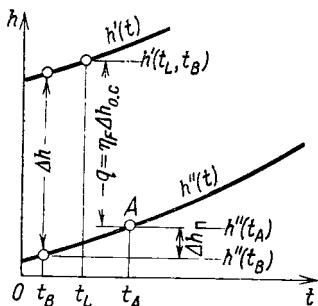


Рис. 8.9. Определение тепловых потерь с дымовым газом $\Delta h_{\text{п}}$ и к.п.д. топочного устройства η_F при помощи h, t -диаграммы.

Эта теплота составляет часть теплоты сгорания, и отношение

$$\eta_F = \frac{-q}{\Delta h_u} = \frac{h'(t_L, t_B) - h''(t_A)}{\Delta h_u}$$

называют *к.п.д. топочного устройства*. Неиспользованную часть теплоты сгорания, а именно разность энтальпий

$$\Delta h_{\text{п}} = h''(t_A) - h''(t_B),$$

называют *потерями с дымовым (выхлопным) газом*. Эти потери отсутствовали бы, если бы удалось охладить дымовой газ до температуры топлива, т. е. до температуры окружающей среды. Однако практически это сделать невозможно и, кроме того, не имеет смысла, так как при дальнейшем охлаждении дымового газа произойдет переход его составляющих через точку росы. При этом в конденсате образуются кислоты, которые вызывают коррозию топки и дымохода.

Пример 8.6. В камере сгорания газотурбинной установки открытой схемы сжигается нефть с элементарным составом $c = 0,849, h = 0,108, o = 0,005, n = 0,004, s = 0,034$ и теплотой сгорания $\Delta h_u = 41,2$ МДж/кг.

Расход воздуха, идущего на сгорание, выбран таким образом, чтобы адiabатная температура сгорания с учетом прочности конструкционных материалов не превышала величины $t_{ад} = 850^\circ\text{C}$. Температура воздуха равна $t_L = 180^\circ\text{C}$, температура топлива приближенно принята $t_B = 0^\circ\text{C}$. Определить коэффициент избытка воздуха λ и удельный расход воздуха l .

Сначала вычислим необходимый для полного сгорания минимальный расход воздуха

$$l_{\min} = \frac{\sigma_{\min}}{0,232} = \frac{1}{0,232} (2,664c + 7,937h + 0,998s - o) = 13,57.$$

Для масс компонентов продуктов сгорания, отнесенных к массе топлива, имеем

$$m_{\text{CO}_2}^* = 3,664c = 3,111,$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}}^* = 8,937h = 0,965,$$

$$m_{\text{SO}_2}^* = 1,998s = 0,068,$$

$$m_{\text{N}_2}^* = 0,768\lambda l_{\min} + n = 10,425 + (\lambda - 1) \cdot 10,421,$$

$$m_{\text{O}_2}^* = 0,232 (\lambda - 1) l_{\min} = (\lambda - 1) \cdot 3,148.$$

Не известный пока коэффициент избытка воздуха найдем из уравнения Первого закона термодинамики

$$h'(t_L) = h''(t_{ад}) = h_V''(t_{ад}) + (\lambda - 1) h_L''(t_{ад}).$$

При этом энтальпия h'' продуктов сгорания делится на две части: энтальпия h_V'' образующихся при $\lambda = 1$ так называемых стехиометрических продуктов сгорания и энтальпия h_L'' избыточного воздуха. Для этих величин имеем

$$h_V''(t_{ад}) = \left\{ m_{\text{CO}_2}^* \left[c_{p_{\text{CO}_2}}^0 \right]_0^{t_{ад}} + m_{\text{H}_2\text{O}}^* \left[c_{p_{\text{H}_2\text{O}}}^0 \right]_0^{t_{ад}} + m_{\text{SO}_2}^* \left[c_{p_{\text{SO}_2}}^0 \right]_0^{t_{ад}} + \right. \\ \left. + (0,768l_{\min} + n) \left[c_{p_{\text{N}_2}}^0 \right]_0^{t_{ад}} \right\} t_{ад}$$

и

$$h_L''(t_{ад}) = \left\{ 0,768l_{\min} \left[c_{p_{\text{N}_2}}^0 \right]_0^{t_{ад}} + 0,232 \left[c_{p_{\text{O}_2}}^0 \right]_0^{t_{ад}} \right\} t_{ад}.$$

Отсюда, используя данные табл. 10.7, получаем

$$h_V''(850^\circ\text{C}) = (3,111 \cdot 1,0981 + 0,965 \cdot 2,0901 + 0,068 \cdot 0,7747 + \\ + 10,425 \cdot 1,1011) \text{ [кДж/(кг} \cdot \text{K)]} \cdot 850 \text{ (K)} = 14,42 \text{ МДж/кг},$$

а также

$$h_L''(850^\circ\text{C}) = (10,421 \cdot 1,1011 + 3,148 \cdot 1,0209) \text{ [кДж/(кг} \cdot \text{K)]} \cdot 850 \text{ (K)} = \\ = 12,49 \text{ МДж/кг}.$$

Энтальпия смеси топлива с воздухом определяется выражением

$$h'(t_L) = \Delta h_u + \lambda l_{\min} \left[c_{pL}^0 \right]_0^t L t_L$$

и при $t_L = 180^\circ\text{C}$ равна

$$\begin{aligned} h'(180^\circ\text{C}) &= 41,2 \text{ МДж/кг} + \lambda \cdot 13,57 \cdot 1,0098 \text{ кДж/(кг}\cdot\text{K)} \cdot 180 \text{ K} \\ &= 41,2 \text{ МДж/кг} + \lambda \cdot 2,467 \text{ МДж/кг}. \end{aligned}$$

Теперь уравнение сохранения энергии принимает вид

$$41,2 \text{ МДж/кг} + \lambda \cdot 2,467 \text{ МДж/кг} = 14,42 \text{ МДж/кг} + (\lambda - 1) \cdot 12,49 \text{ МДж/кг}.$$

Это линейное уравнение относительно искомого коэффициента избытка воздуха имеет решение $\lambda = 3,918$. Далее отсюда получаем

$$l = \lambda l_{\text{мин}} = 53,16.$$

Для поддержания относительно низкой температуры $t_{\text{ад}} = 850^\circ\text{C}$ камера сгорания должна работать при большом избытке воздуха. Масса топлива составляет менее 2% массы воздуха.

8.3.4. Химические однородные вещества. Энтальпия реакции

Представленные в последних трех разделах соотношения, вытекающие из Первого закона термодинамики, особенно полезны в случае твердых и жидких топлив, состав которых известен из

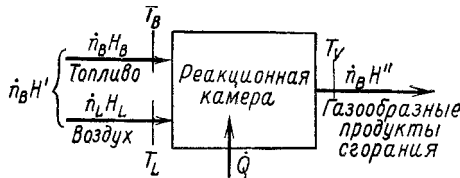


Рис. 8.10. Баланс энергии для реакционной камеры.

элементарного анализа. При этом вычислялись массы участвующих в горении веществ и использовались соответствующие удельные величины. В случае же химически однородных веществ более подходит другая мера количества вещества — число молей, потому что оно пропорционально числу частиц и тем самым непосредственно связано с уравнениями реакций. В связи с этим целесообразно еще раз сформулировать положения Первого закона термодинамики, используя количество молей в качестве меры количества вещества и соответствующие мольные величины, и попутно установить связь с понятием энтальпии реакции, которое используется в химической термодинамике.

Применив Первый закон термодинамики для стационарного потока к изображенной на рис. 8.10 реакционной камере, получим отнесенный к мольному расходу топлива поток тепла

$$-\tilde{Q}_M = -\dot{Q} / \dot{n}_B = H'(T_L, T_B) - H''(T_V).$$

По аналогии с разд. 8.3.3 для отнесенной также к n_B мольной энтальпии топлива и воздуха действительно соотношение

$$H'(T_L, T_B) = H_0 + \Delta H_u(T_0) + [H_B(T_B) - H_B(T_0)] + \\ + \lambda M_{\text{мин}} [H_L(T_L) - H_L(T_0)].$$

Здесь H_0 — произвольно выбранная постоянная; величину

$$\Delta H_u(T_0) = M_B \Delta h_u(T_0)$$

назовем *мольной теплотой сгорания* топлива, которая связана с массовой теплотой сгорания через молекулярный вес M_B . Символы H_B и H_L обозначают мольные энтальпии топлива и воздуха.

Для отнесенной к мольному расходу \dot{n}_B энтальпии продуктов сгорания имеем

$$H''(T_V) = H_0 + \sum_i n_i'' [H_i(T_V) - H_i(T_0)].$$

Безразмерные величины n_i'' , стоящие под знаком суммы, которая распространяется на все компоненты продуктов сгорания, представляют собой отношения

$$n_i'' = n_i/n_B = \dot{n}_i/\dot{n}_B,$$

которые уже были определены в разд. 8.2.2 по уравнению реакции.

Мольные энтальпии топлива (индекс B), воздуха (индекс L) и составляющих продуктов сгорания ($i = \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{SO}_2, \text{N}_2, \text{O}_2$) можно либо определить непосредственно из таблиц¹⁾, либо вычислить по средним мольным теплоемкостям из соотношения

$$H_i(T) - H_i(T_0) = [\tilde{c}_{pi}^0]_{T_0}^T (T - T_0) \equiv M_i [c_{pi}^0]_{T_0}^T (T - T_0).$$

Энтальпии веществ, вступающих в реакцию, и продуктов сгорания снова согласуются между собой с помощью мольной теплоты сгорания

$$\Delta H_u(T_0) = H_B(T_0) + \lambda M_{\text{мин}} H_L(T_0) - \sum_i n_i'' H_i(T_0).$$

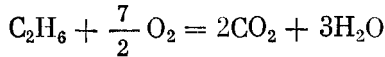
Так как энтальпии всех не принимающих участия в реакции веществ сокращаются, для мольной теплоты сгорания справедливо

¹⁾ Baehr H. D., Hartmann H., Pohl H.-Chr., Schomäcker H., Thermodynamische Funktionen idealer Gase für Temperaturen bis 6000°K, Springer, Berlin—Heidelberg—New York, 1968.

также соотношение

$$\Delta H_u(T_0) = H_B(T_0) + \tilde{o}_{\text{мин}} H_{\text{O}_2}(T_0) - n''_{\text{CO}_2} H_{\text{CO}_2}(T_0) - n''_{\text{H}_2\text{O}} H_{\text{H}_2\text{O}}^\Gamma(T_0) - n'_{\text{SO}_2} H_{\text{SO}_2}(T_0).$$

При этом величины $\tilde{o}_{\text{мин}}$, n''_{CO_2} , ... легко определяются из уравнения реакции. Например, в случае горения этана



имеем

$$\tilde{o}_{\text{мин}} = \frac{7}{2}, \quad n''_{\text{CO}_2} = 2, \quad n''_{\text{H}_2\text{O}} = 3, \quad n'_{\text{SO}_2} = 0.$$

В химической термодинамике разность энтальпий продуктов реакции и вступающих в реакцию веществ при одной и той же температуре и при одном и том же давлении называется *энтальпией реакции*. Энтальпия реакции $\Delta^R H$ служит характеристикой реакции, точнее, реагирующей смеси; эта величина зависит от температуры и в большинстве случаев пренебрежимо мало зависит от давления. В соответствии с этим для вышеприведенной реакции горения имеем

$$\Delta^R H = 2H_{\text{CO}_2} + 3H_{\text{H}_2\text{O}}^\Gamma - \left(H_{\text{C}_2\text{H}_6} + \frac{7}{2} H_{\text{O}_2} \right).$$

Следовательно, молярная теплота сгорания ΔH_u равна взятой со знаком минус энтальпии реакции окисления топлива

$$\Delta H_u(T_0) = -\Delta^R H(T_0).$$

Снова следует обратить внимание на то, что в уравнения для теплоты сгорания необходимо подставить энтальпию газообразной H_2O , которую обозначим $H_{\text{H}_2\text{O}}^\Gamma$. Если использовать вместо нее молярную энтальпию воды в жидком состоянии $H_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ж}}$, то получим высшую теплоту сгорания ΔH_0 топлива, которая превышает теплоту сгорания на величину теплоты испарения H_2O , содержащейся в продуктах реакции. Таким образом, имеем зависимость

$$\begin{aligned} \Delta H_0(T_0) - \Delta H_u(T_0) &= n''_{\text{H}_2\text{O}} [H_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ж}}(T_0) - H_{\text{H}_2\text{O}}^\Gamma(T_0)] = \\ &= n''_{\text{H}_2\text{O}} M_{\text{H}_2\text{O}} r(T_0). \end{aligned}$$

Для термодинамически стандартного состояния при $T_0 = 298,16^\circ \text{K}$ ($t_0 = 25^\circ \text{C}$) энтальпии реакции и, следовательно, высшие и низшие теплоты сгорания химически однородных ве-

Поскольку теплота сгорания равна энтальпии реакции со знаком минус, то имеем

$$\Delta H_u = 0,10H_{CO}^0 + 0,45H_{H_2}^0 + 0,35H_{CH_4}^0 + 0,04H_{C_2H_4}^0 + 1,095H_{O_2}^0 - \\ - (0,53H_{CO_2}^0 + 1,23H_{H_2O}^0).$$

Используя данные табл. 10.6, получим

$$\Delta H_u = 0,10(-110,5) + 0,45 \cdot 0 + 0,35(-74,81) + 0,04 \cdot 52,26 + \\ + 1,095 \cdot 0 - 0,53(-393,5) - 1,23(-241,8) = 470,8 \text{ кДж/моль.}$$

Эта величина представляет собой низшую теплоту сгорания бытового газа, так как используется теплота парообразования воды. Высшую теплоту сгорания получим, прибавив к этой величине теплоту испарения воды, образующейся при окислении. Таким образом,

$$\Delta H_0 = \Delta H_u + n_{H_2O}'' M_{H_2O} (T_0) = 470,8 \text{ кДж/моль} + \\ + 1,23 \cdot 18,015 \text{ (кг/моль)} \cdot 2442 \text{ кДж/кг} = (470,8 + 54,1) \text{ кДж/моль} = \\ = 524,9 \text{ кДж/моль.}$$

8.4. ПРИМЕНЕНИЕ ВТОРОГО ЗАКОНА ТЕРМОДИНАМИКИ К ПРОЦЕССАМ ГОРЕНИЯ

В каждом топочном устройстве освобождающаяся при сжигании топлива энергия химической связи используется в виде энтальпии нагретых продуктов сгорания или теплоты. Получение технической работы в результате сгорания топлива мы еще не рассматривали. В дальнейшем с помощью Второго закона термодинамики мы выясним, какая необратимость связана с процессом горения и какую полезную работу можно получить при благоприятных обстоятельствах из энергии химической связи. В нашу задачу входит также вычисление эксергии топлива, которая в результате процесса сгорания превращается в эксергию других видов энергии (теплового потока, продуктов сгорания). В количественном отношении необратимость процесса горения выразим через уменьшение эксергии.

8.4.1. Обратимая химическая реакция

Чтобы выяснить, какую техническую работу можно при благоприятных обстоятельствах получить в результате сгорания топлива, рассмотрим идеальный случай *обратимого* окисления топлива. При таком способе проведения реакции энергия получается не только в виде теплоты, но также и как техническая работа, притом, согласно Второму закону термодинамики, вообще максимально возможная техническая работа. Эту максимально достижимую работу будем называть *обратимой работой реак-*

ществ легко вычислить с помощью таблиц, в которых приведены *теплоты образования*¹⁾. Теплоты образования элементов и химических соединений согласованы между собой таким образом, что энтальпия любой химической реакции представляет разность теплот образования продуктов реакции и исходных веществ. В табл. 10.6 для некоторых веществ приведены значения теплот образования в стандартном состоянии. С ее помощью можно вычислить, например, энтальпию реакции окисления этана

$$\begin{aligned}\Delta^R H(T_0) &= 2H_{\text{CO}_2}^0 + 3H_{\text{H}_2\text{O}}^0 - \left(H_{\text{C}_2\text{H}_6}^0 + \frac{7}{2} H_{\text{O}_2}^0 \right) = \\ &= 2(-393,51) + 3(-241,82) - \left(84,68 + \frac{7}{2} \cdot 0 \right) = \\ &= -1427,8 \text{ кДж/моль.}\end{aligned}$$

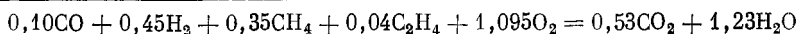
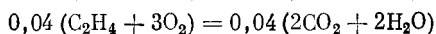
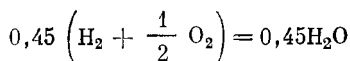
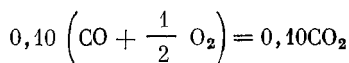
Отсюда получаем мольную теплоту сгорания этана

$$\Delta H_u = -\Delta^R H = 1427,8 \text{ кДж/моль.}$$

Аналогичным образом можно вычислить для других химически однородных веществ теплоту сгорания, а также, используя теплоту образования жидкой воды, и высшую теплоту сгорания. Поскольку реакции горения представляют собой лишь частный случай общих химических реакций, понятия химической термодинамики можно распространить на эти реакции, что будет видно также в следующем разделе при применении Второго закона термодинамики.

Пример 8.7. Используя теплоты образования из табл. 10.6, определить высшую и низшую теплоты сгорания бытового газа из примеры 8.1.

Объединим приведенные в табл. 8.2 уравнения реакций окисления четырех горючих компонентов бытового газа в одно суммарное уравнение реакции, причем одновременно учтем мольные доли четырех реагентов



¹⁾ Wagman D. D., Evans W. H., Parker V. B., Halow I., Bailey S. M., Schumm R. H., Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, Natl. Bur. of Standards, Techn. Note 270—273, 1968.

ции $(L_i)_{обр}$, если выполняются следующие условия протекания реакции. Вещества, вступающие в реакцию (топливо, кислород), поступают отдельно в реакционную камеру при давлении p и температуре T (рис. 8.11). Продукты реакции (дымовые газы) покидают реакционную камеру, также не смешиваясь, причем каждое вещество отводится при том же давлении p и той же тем-

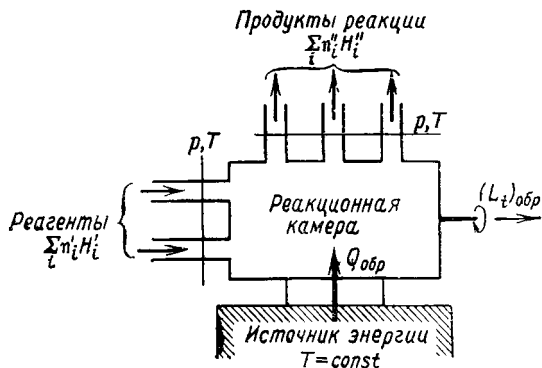


Рис. 8.11. К определению обратимой работы реакции.

пературе T . Реакция должна протекать обратимо, причем теплообмен допускается только с источником (резервуаром) энергии, имеющим постоянную температуру T .

Специфическое преимущество термодинамического способа рассмотрения состоит в том, что, в частности, можно не задумываться над тем, каким образом можно осуществить обратимое протекание химической реакции. Поэтому можно рассматривать реакционную камеру как открытую термодинамическую систему, внутреннее устройство которой может быть неизвестным. Применим к этой системе Первый закон термодинамики, причем все величины отнесем к количеству молей топлива:

$$Q_{обр} + (L_i)_{обр} = \sum_i n_i'' H_i''(T, p) - \sum_i n_i' H_i'(T, p).$$

Здесь $Q_{обр}$ — теплота, которая во время реакции отбирается из резервуара энергии или подводится к нему. Правая часть уравнения представляет собой энтальпию реакции горения. Если в продуктах сгорания H_2O находится в газообразной форме, то величина $\Delta^R H(T, p)$ совпадает с теплотой сгорания топлива, взятой со знаком минус; если H_2O находится в жидком состоянии, то энтальпия реакции равна высшей теплоте сгорания, взятой со знаком минус.

Теперь применим Второй закон термодинамики. Реакционная камера и резервуар энергии образуют *общую адиабатную систему*. Так как реакция должна протекать обратимо, то сумма изменений энтропии в этой адиабатной системе должна быть равна нулю. Поэтому выполняется равенство

$$\sum_i n_i'' S_i''(p, T) - \sum_i n_i' S_i'(p, T) - \frac{Q_{\text{обр}}}{T} = 0. \quad (8.7)$$

Первые два члена представляют собой энтропии исходных веществ и продуктов реакции, отнесенные к количеству молей топлива. Последний член указывает изменение энтропии резервуара энергии, энтропия которого растет при отводе тепла из реакционной камеры, $Q_{\text{обр}} < 0$. Если из резервуара энергии отводится тепло и в результате реакции оно преобразуется в работу, то энтропия уменьшается, что компенсируется соответствующим увеличением энтропии продуктов реакции.

Разность энтропии продуктов реакции и энтропии исходных веществ в химической термодинамике называют *энтропией реакции*

$$\Delta^R S(T, p) = \sum_i n_i'' S_i''(T, p) - \sum_i n_i' S_i'(T, p).$$

Эта величина образуется аналогично энтальпии реакции.

Исключив $Q_{\text{обр}}$ из уравнений баланса Первого и Второго законов термодинамики, получим выражение для обратимой работы реакции

$$(L_i)_{\text{обр}} = \Delta^R H(T, p) - T \Delta^R S(T, p). \quad (8.8)$$

Обратимая работа реакции определяется параметрами состояния исходных веществ и продуктов реакции. Поскольку для всех этих веществ в уравнении (8.8) присутствует член вида

$$n_i [H_i(T, p) - T S_i(T, p)] = n_i \tilde{H}_i(T, p),$$

где \tilde{H}_i — мольная свободная энтальпия вещества i , можно связать энтальпию реакции и энтропию реакции со *свободной энтальпией реакции*

$$\Delta^R \tilde{H}(T, p) = \Delta^R H(T, p) - T \Delta^R S(T, p);$$

следовательно,

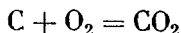
$$(L_i)_{\text{обр}} = \Delta^R \tilde{H}(T, p).$$

Можно ожидать, что для реакций горения будут характерны отрицательная свободная энтальпия реакции и отрицательная (следовательно, отведенная) обратимая работа реакции. Энталь-

пия реакций горения действительно всегда отрицательна. Поскольку сильно различаются величина обратимой работы реакции и теплота сгорания, зависит от величины и знака энтропии реакции. Как мы увидим в следующем разделе, свободная энтальпия реакции $\Delta^R \tilde{H}$ и энтальпия реакции $\Delta^R H$ различаются слабо. Поэтому энергию химической связи, которая характеризуется теплотой сгорания (нижней или высшей), можно рассматривать в первом приближении как энергию, которую можно преобразовать в полезную работу, следовательно, как эксергию.

8.4.2. Абсолютная энтропия. Тепловая теорема Нернста

В уравнение (8.8) для расчета обратимой работы реакции входит энтропия реакции. Для окисления углерода согласно уравнению реакции



в качестве энтропии реакции следует взять разность энтропий

$$\Delta^R S(p, T) = S_{\text{CO}_2}(p, T) - [S_{\text{C}}(p, T) + S_{\text{O}_2}(p, T)].$$

Каждая из входящих в это выражение молярных энтропий содержит неизвестную постоянную. Например, для идеального газа CO_2 можно написать

$$S_{\text{CO}_2}(T, p) = \int_{T_0}^T c_{p, \text{CO}_2}^\ominus(T) \frac{dT}{T} - R_M \ln \frac{p}{p_0} + (S_0)_{\text{CO}_2}.$$

Здесь $(S_0)_{\text{CO}_2}$ обозначает энтропию CO_2 в произвольно выбранном состоянии (T_0, p_0) . Эта энтропийная постоянная до сих пор нас не интересовала, поскольку мы всегда вычисляли разность энтропий некоторого определенного вещества в различных состояниях, и поэтому энтропийная постоянная сокращалась. Но теперь необходимо определить разность энтропий *различных* веществ в одном и том же состоянии, а энтропийные постоянные различных веществ не сокращаются. Поэтому такого типа разности энтропий можно вычислить лишь в том случае, если найти для всех веществ одно исходное состояние, в котором их энтропии принимают определенное значение.

С аналогичной проблемой мы встречались уже при определении теплот сгорания. Тогда нужно было согласовать друг с другом *энтальпийные* постоянные различных веществ, что может быть сделано с помощью калориметрических измерений при одной температуре (см. стр. 403). Однако аналогичное согласование *энтропийных* постоянных более трудно, так как необходимо измерить работу, которая получается при обратимой химической

реакции. До сих пор удалось осуществить приближенно обратимое протекание реакций лишь в очень небольшом числе случаев, поэтому такой путь определения энтропийных постоянных не дает общего решения.

Для этой цели используется сформулированная Нернстом в 1906 г. тепловая теорема, которая позволяет так определить энтропийные постоянные различных веществ, что становится возможным сравнение их энтропий; определенные по Нернсту энтропии обычно называют *абсолютными энтропиями*. В редакции Планка, выходящей за рамки первоначальной формулировки Нернста, тепловая теорема гласит:

Энтропия любого чистого вещества с конечной плотностью, находящегося в состоянии внутреннего равновесия, принимает при $T = 0$ свое наименьшее значение; это значение можно положить равным нулю.

Согласно указанному закону, который иногда называют также Третьим законом термодинамики, при $T = 0$ энтропия обращается в нуль; это дает общее исходное состояние, от которого можно отсчитывать энтропии всех веществ. Вторую возможность вычисления абсолютных энтропий открывает статистическая термодинамика на основе квантовой теории, однако в нее мы не будем углубляться. Результаты обоих методов совпадают за редкими исключениями, однако было установлено, что причиной отклонения в этих случаях является отсутствие равновесия при $T \rightarrow 0$.

Абсолютную энтропию в произвольном состоянии (p , T) можно вычислить, проинтегрировав выражение для дифференциала энтропии

$$dS = \frac{dH - Vdp}{T}$$

от $T = 0$ К в состоянии твердого тела до состояния (p , T). Такое интегрирование нужно провести очень тщательно; для этого необходимо знать большое число термических и калорических данных веществ. Для практических целей полученные таким образом значения абсолютной энтропии указываются в качестве так называемых *стандартных энтропий* в термодинамически стандартном состоянии при $t_0 = 25^\circ\text{C}$ и $p_0 = 760$ мм рт. ст. = 1,01325 бар. Значения абсолютной энтропии в других состояниях можно получить из этой стандартной энтропии путем пересчета, для которого обычно нужны лишь мольные теплоемкости в небольшом диапазоне температур. В табл. 10.6 приведены значения стандартной мольной энтропии для большого числа веществ. В этой таблице значения стандартной энтропии S^0 газообразных веществ всегда относятся к идеальному газовому состоянию при $t = 25^\circ\text{C}$ и $p = 760$ мм рт. ст.

С помощью тепловой теоремы Пернста можно рассчитать изменение энтропии при химических реакциях. В частности, она позволяет вычислить обратимую работу реакции $(L_t)_{обр}$. Этот расчет становится особенно простым, если для обратной работы реакции принять $p = 760$ мм рт. ст. и $T = 298,16$ К; тогда можно использовать непосредственно значения стандартной энтропии из табл. 10.6. В этом случае обратимая работа реакции определяется выражением

$$-(L_t)_{обр}^0 = -\Delta^R H(298,16 \text{ К}) + 298,16 \text{ (К)} \cdot \left[\sum_i n_i^r (S_i^0)^r - \sum_i n_i^i (S_i^0)^i \right].$$

Для обратимого окисления углерода и водорода получим следующие результаты:

Углерод (графит):

$$\begin{aligned} -(L_t)_{обр}^0 &= -[H_{\text{CO}_2}^0 - (H_{\text{C}}^0 + H_{\text{O}_2}^0)] + 298,16 \text{ (К)} \cdot [S_{\text{CO}_2}^0 - \\ &- (S_{\text{C}}^0 + S_{\text{O}_2}^0)] = 393,5 \text{ кДж/моль} + 298,16 \text{ (К)} \cdot [213,6 - \\ &- (5,74 + 205,0)] \text{ кДж/(кмоль} \cdot \text{К)} = (393,5 + 0,87) \text{ кДж/моль} = \\ &= 394,4 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Водород:

$$\begin{aligned} -(L_t)_{обр}^0 &= -\left[H_{\text{H}_2\text{O}}^{0, ж} - \left(H_{\text{H}_2}^0 + \frac{1}{2} H_{\text{O}_2}^0 \right) \right] + \\ &+ 298,16 \text{ К} \left[S_{\text{H}_2\text{O}}^{0, ж} - \left(S_{\text{H}_2}^0 + \frac{1}{2} S_{\text{O}_2}^0 \right) \right] = \\ &= 285,9 \text{ кДж/моль} + 298,16 \text{ К} \left[69,95 - \left(130,6 + \right. \right. \\ &\left. \left. + \frac{1}{2} \cdot 205,0 \right) \right] \text{ кДж/(кмоль} \cdot \text{К)} = \\ &= (285,9 - 48,6) \text{ кДж/моль} = 237,3 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Поскольку образующаяся H_2O при $p = 760$ мм рт. ст. и $t = 25^\circ\text{C}$ находится в жидком состоянии, в выражение для окисления водорода подставлялись энтальпия образования и стандартная энтропия жидкой H_2O .

При обратимом окислении углерода имеем $-(L_t)_{обр}^0 = 1,002 \Delta H$; следовательно, можно было бы получить большую работу, чем та, которая соответствует теплоте сгорания. Эта разница работ определяется теплотой, отбираемой от резервуара энергии с температурой 25°C , которым служит окружающая среда. При окислении водорода теплота, наоборот, отводится в окружающую

ую среду, поэтому лишь 83% высшей теплоты сгорания можно преобразовать в работу. Это различие обусловлено знаком вклада от члена уравнения, содержащего энтропию.

Аналогичным образом можно вычислить обратимую работу реакции в случае других реакций горения. Как показывают приведенные в табл. 8.7 примеры, величины $(L_i)_{обр}$ и ΔH_o различаются

Таблица 8.7

Высшая теплота сгорания и обратимая работа реакции (кДж/моль) для различных реакций горения при $p = 760$ мм рт. ст. и $t = 25^\circ\text{C}$

Реакция	ΔH_o	$-(L_i)_{обр}$	$-(L_i)_{обр}/\Delta H_o$
$\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$	393,5	394,4	1,002
$\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2$	296,9	300,2	1,014
$\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$	285,9	237,3	0,830
$\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 = \text{CO}_2$	283,0	257,3	0,909
$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	890,4	818,0	0,919
$\text{C}_6\text{H}_6 + 15/2 \text{O}_2 = 6\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	3268	3202	0,980

мало. Таким образом, химическую энергию, выраженную через теплоту сгорания, можно рассматривать как превращаемую энергию. Все технические процессы сгорания, в которых химическая энергия превращается в теплоту или во внутреннюю энергию, необратимы и в соответствии со Вторым законом термодинамики связаны с потерями, т. е. с обесцениванием энергии.

8.4.3. Топливные элементы

Прежде чем перейти к расчету необратимости реальных процессов горения, следует показать, каким образом можно осуществить, хотя бы приближенно, обратимое протекание реакций окисления, которые в двух последних разделах считались обратимыми. Это можно осуществить принципиально отличным от сжигания способом, а именно электрохимическим путем в топливном элементе. В то время как процесс сгорания по своей сути необратим, окисление топлива в топливном элементе с принципиальной точки зрения можно провести обратимым образом: реальные топливные элементы действуют, конечно, также необратимо.

Каждый топливный элемент имеет два электрода: топливный электрод (анод), к которому подводится топливо, и окислительный электрод (катод). На рис. 8.12 схематически изображено уст-

ройство водородно-кислородного топливного элемента, который рассмотрим подробнее в качестве характерного примера. Между электродами находится электролит, например водный раствор KOH. К элементу подводятся газообразные водород и кислород при постоянном расходе и примерно таких же значениях давления и температуры, что и в окружающей среде; поэтому процесс можно считать стационарным. Работа реакции получается в виде работы электрического тока. Электроны как носители заряда перемещаются от анода к катоду по внешней части электрической цепи; ионы перемещаются от катода к аноду через электролит. Между электродами возникает электрическая разность потенциалов, которую в предельном (обратимом) случае называют *обратимым напряжением на клеммах*.

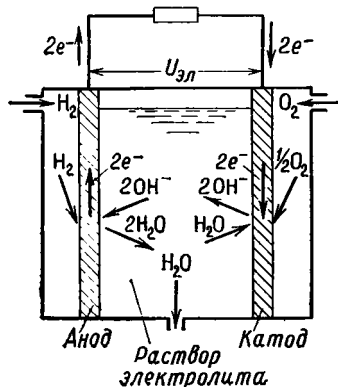
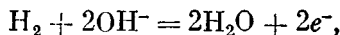
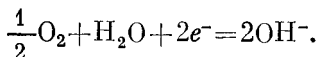


Рис. 8.12. Схема топливного элемента (водородно-кислородный элемент).

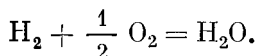
На топливном электроде протекает анодная реакция



а на окислительном электроде — катодная реакция



Сложение обеих реакций дает суммарную реакцию обычного окисления водорода



Обратимая работа этой реакции равна работе электрического тока, получаемой от обратимо действующего топливного элемента, в котором H_2 , O_2 и H_2O соответственно подводятся и отводятся при одинаковых значениях температуры и давления. Выбрав в качестве значений температуры и давления параметры стандартного состояния $T = T_0 = 298,16 \text{ K}$ и $p = p_0 = 760 \text{ мм рт. ст.}$, получим, согласно стр. 420,

$$(L_t)_{\text{обр}}^0 = \Delta^R \tilde{H}(T_0, p_0) = -237,3 \text{ кДж/моль}.$$

Далее вычислим обратимое напряжение на клеммах $(U_{\text{эл}})_{\text{обр}}$. Электрическая мощность равна

$$P_{\text{обр}} = I_{\text{эл}}(U_{\text{эл}})_{\text{обр}} = \dot{n}_{\text{H}_2}(L_t)_{\text{обр}} = \dot{n}_{\text{H}_2} \Delta^R \tilde{H}(T, p).$$

Сила электрического тока $I_{\text{эл}}$ представляет собой произведение потока молей электронов $n_{\text{эл}}$, заряда электрона $(-e)$ и числа Авогадро N_A

$$I_{\text{эл}} = \dot{n}_{\text{эл}}(-e) N_A.$$

Произведение элементарного электрического заряда $e = 1,6022 \cdot 10^{-19}$ Кл и числа Авогадро $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$ называют *числом Фарадея*

$$F = eN_A = 96487 \text{ Кл/моль} = 96487 \text{ А} \cdot \text{с/моль}.$$

Подставляя

$$I_{\text{эл}} = -\dot{n}_{\text{эл}}F,$$

получим следующее выражение для обратимого напряжения на клеммах:

$$(U_{\text{эл}})_{\text{обр}} = -\frac{\dot{n}_{\text{H}_2}}{\dot{n}_{\text{эл}}} \frac{\Delta^R \tilde{H}(T, p)}{F}.$$

Из уравнения аподной реакции следует

$$\dot{n}_{\text{эл}} = 2\dot{n}_{\text{H}_2},$$

т. е.

$$(U_{\text{эл}})_{\text{обр}} = -\frac{\Delta^R \tilde{H}(T, p)}{2F}.$$

Обратимое напряжение на клеммах зависит от температуры, давления и от реакции, протекающей в топливном элементе.

В случае водородно-кислородного топливного элемента при $T = T_0 = 298,16$ К и $p = p_0 = 760$ мм рт. ст. обратимое напряжение на клеммах равно

$$(U_{\text{эл}})_{\text{обр}} = -\frac{-237,3 \text{ кДж/моль}}{2 \cdot 96487 \text{ А} \cdot \text{с/моль}} = 1,23 \text{ В}.$$

Такое низкое напряжение является существенным недостатком при практическом использовании топливного элемента. Все другие топливные элементы, как и водородно-кислородный элемент, также дают напряжение ~ 1 В.

В результате протекающих внутри топливного элемента необратимых процессов напряжение оказывается меньше, чем вычисленное здесь максимальное значение $(U_{\text{эл}})_{\text{обр}}$. Обычно это значение не реализуется даже при разомкнутой цепи; если с элемента снимается ток, то напряжение падает еще больше (рис. 8.13).

Истинная отдаваемая электрическая мощность топливного элемента меньше мощности $P_{\text{обр}}$, соответствующей обратной работе реакции. Фактически мощность равна

$$P = U_{\text{эл}} I_{\text{эл}} = U_{\text{эл}} (-F) \dot{n}_{\text{эл}}$$

Поток молей электронов пропорционален потоку молей фактически прореагировавшего топлива. Для потока электронов имеем выражение

$$\dot{n}_{\text{эл}} = \left(\dot{n}_B \right)_U \frac{\Delta^R \tilde{H}(T, p)}{(-F) (U_{\text{эл}})_{\text{обр}}};$$

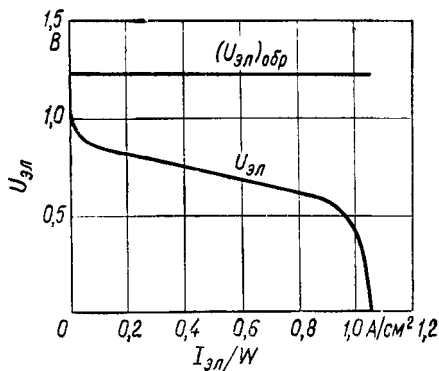


Рис. 8.13. Зависимость напряжения $U_{\text{эл}}$ на клеммах типичного водородно-кислородного элемента от плотности тока $I_{\text{эл}}/W$, где W — площадь электродов.

поэтому мощность равна

$$P = \left(\dot{n}_B \right)_U \frac{U_{\text{эл}}}{(U_{\text{эл}})_{\text{обр}}} \Delta^R \tilde{H}(T, p).$$

Поток молей $\left(\dot{n}_B \right)_U$ прореагировавшего топлива меньше потока молей \dot{n}_B подведенного топлива, потому что в случае газообразного топлива часть газа растворяется в электролите, а в случае жидкого топлива трудно добиться его полного использования. Отношение

$$\gamma_U = \left(\dot{n}_B \right)_U / \dot{n}_B$$

называют *к.п.д. использования топлива*. Введя этот коэффициент, получим выражение для мощности в следующем виде:

$$P = \gamma_U \frac{U_{\text{эл}}}{(U_{\text{эл}})_{\text{обр}}} \dot{n}_B \Delta^R \tilde{H}(T, p) = \gamma_U \frac{U_{\text{эл}}}{(U_{\text{эл}})_{\text{обр}}} P_{\text{обр}}, \quad (8.9)$$

где

$$P_{\text{обр}} = \dot{n}_B \Delta^R \tilde{H}(T, p) = \dot{n}_B (L_U)_{\text{обр}}$$

есть максимально возможная мощность топливного элемента. Входящее в уравнение (8.9) отношение напряжений, которое можно определить по кривой ток — напряжение, дает уменьшение мощности вследствие необратимости процесса. Отношение

$$\eta = \frac{P}{P_{\text{обр}}} = \eta_U \frac{U_{\text{эл}}}{(U_{\text{эл}})_{\text{обр}}}$$

называют также *суммарным к.п.д.*, который зависит прежде всего от нагрузки элемента, т. е. от силы тока.

В последние десятилетия проводились интенсивные работы по созданию мощных топливных элементов¹⁾. Несмотря на эти усилия и преимущества прямого преобразования химической энергии в электрическую, практическая польза топливных элементов как мощных источников энергии осталась незначительной по техническим и главным образом экономическим причинам. Поэтому топливные элементы можно использовать в качестве источников энергии небольшой мощности только в особых случаях, например в космическом полете, когда экономические соображения не играют существенной роли.

Пример 8.8. Водородно-кислородный элемент работает при $t = 25^\circ \text{C}$. Напряжение на клеммах $U_{\text{эл}} = 0,712 \text{ В}$, сила тока $I_{\text{эл}} = 1,175 \text{ А}$. К топливному электроду подводится водород при давлении $p = 1,05 \text{ бар}$ с объемным расходом $\dot{V}_B = 9,56 \text{ см}^3/\text{мин}$. Определить к. п. д. η и η_U , а также тепловой поток \dot{Q} , который необходимо отвести в окружающую среду.

Действительная отданная топливным элементом мощность равна произведению напряжения и силы тока

$$-P = U_{\text{эл}} I_{\text{эл}} = 0,712 \text{ (В)} \cdot 1,175 \text{ (А)} = 0,837 \text{ Вт.}$$

Максимально возможная мощность равна

$$-P_{\text{обр}} = -\dot{n}_B \Delta^R \tilde{H}(T, p).$$

Поскольку условия работы топливного элемента практически совпадают с параметрами стандартного состояния, в качестве свободной энтальпии реакции можно принять уже использовавшееся значение $\Delta^R H(T_0, p_0) = -237,3 \text{ кДж/моль}$. Для мольного расхода подведенного водорода имеем

$$\dot{n}_B = \frac{p}{R_M T} \dot{V}_B = \frac{1,05 \text{ (бар} \cdot \text{кмоль} \cdot \text{К)}}{8,314 \text{ (кДж)} \cdot 298,15 \text{ (К)}} \cdot 9,56 \left(\frac{\text{см}^3}{\text{мин}} \right) = 6,75 \cdot 10^{-6} \text{ моль/с.}$$

Отсюда

$$-P_{\text{обр}} = 6,75 \cdot 10^{-6} \text{ (моль/с)} \cdot 237,3 \text{ (кДж/моль)} = 1,602 \text{ Вт}$$

¹⁾ Подробное изложение проблем и состояние исследований топливных элементов представлены в работах: Liebhafsky H. A., Cairns E. J., Fuel Cells and Fuel Batteries, J. Wiley and Sons, New York—London—Sydney—Toronto, 1968; Vielstich W., Brennstoffelemente, Verlag Chemie, Weinheim, 1965 (есть русский перевод: Фильштих В., Топливные элементы, изд-во «Мир», М., 1968).

и к. п. д. элемента равен

$$\eta = (-P)/(-P_{\text{обр}}) = 0,522.$$

Так как, с другой стороны,

$$\eta = \eta_U U_{\text{эл}} / (U_{\text{эл}})_{\text{обр}},$$

то для к. п. д. использования топлива получаем

$$\eta_U = \eta (U_{\text{эл}})_{\text{обр}} / U_{\text{эл}} = 0,522 \cdot \frac{1,23 \text{ В}}{0,712 \text{ В}} = 0,903.$$

Таким образом, не реагирует примерно 10% подведенного топлива.

Тепловой поток \dot{Q} , который нужно отвести в окружающую среду, можно найти с помощью уравнения Первого закона термодинамики

$$\dot{Q} + P = \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} H_{\text{H}_2\text{O}}(T) - \dot{n}_{\text{H}_2} H_{\text{H}_2}(T) - \dot{n}_{\text{O}_2} H_{\text{O}_2}(T).$$

Поскольку вещества подводятся или отводятся соответственно при одной и той же температуре, энтальпии всех веществ, не принимающих участия в реакции, сокращаются. Следовательно, молярные расходы соответствуют лишь фактически реагирующим количествам веществ. Поэтому имеем

$$\dot{Q} + P = \eta_U \dot{n}_B \Delta^R H(T) = -\eta_U \dot{n}_B \Delta H_0(T),$$

где ΔH_0 — высшая теплота сгорания водорода. В итоге получаем

$$\begin{aligned} \dot{Q} &= -P - \eta_U \dot{n}_B \Delta H_0 = 0,837 \text{ Вт} - \\ &= 0,903 \cdot 6,75 \cdot 10^{-8} \text{ (моль/с)} \cdot 285,9 \text{ (кДж/моль)} = \\ &= (0,837 - 1,742) \text{ Вт} = -0,905 \text{ Вт}. \end{aligned}$$

Таким образом, величина отведенного от топливного элемента тепла превышает величину электрической работы. Это объясняется тем, что величина обратной работы реакции окисления водорода составляет лишь 83% высшей теплоты сгорания; кроме этого, здесь проявляются потери, обусловленные необратимостью процессов в топливном элементе.

8.4.4. Эксергия топлива

Эксергетический анализ процесса горения позволяет понять возникающие в этом процессе термодинамические потери. Но прежде, чем приступить к такому анализу, следует выяснить понятие *эксергии топлива*. Рассмотрим топливо при температуре $T = T_{0,c}$ и давлении $p = p_{0,c}$. Хотя оно находится в тепловом и механическом равновесии с окружающей средой, химическое равновесие отсутствует. В результате реакции с кислородом окружающего воздуха освобождается энергия химических связей топлива, и, как мы видели, при надлежащем протекании реакции она может быть преобразована в работу и, следовательно, в эксергию. Таким образом, топливо при температуре $T_{0,c}$ и давлении $p_{0,c}$ обладает эксергией, так как оно не находится в полном

термодинамическом равновесии с окружающей средой, поскольку возможны химические превращения.

В качестве эксергии топлива будем в дальнейшем обозначать ту часть его энтальпии¹⁾, которая в результате окисления может перейти в эксергию, например в техническую работу; при этом предполагается, что топливо уже находится в тепловом $T = T_{0.c}$ и механическом ($p = p_{0.c}$) равновесии с окружающей средой.

Таким образом, эксергия топлива состоит только из эксергии химической энергии. Эксергия топлива указывает величину технической работы, которую можно получить в результате обратимого окисления топлива с образованием веществ, не обладающих эксергией и, следовательно, находящихся в химическом равновесии с окружающей средой. Эксергия топлива, находящегося при давлении $p \neq p_{0.c}$ и температуре $T \neq T_{0.c}$, состоит из двух частей: изменения эксергии между состояниями (p, T) и $(p_{0.c}, T_{0.c})$, которое можно вычислить по уже известным соотношениям разд. 3.3.5, и собственно эксергии топлива (химической), которую мы хотим теперь определить.

Будем исходить из рассмотренной в разд. 8.4.1 обратимой реакции. Вступающие в реакцию вещества — топливо и кислород — подводятся в реакционную камеру отдельно при давлении $p_{0.c}$ окружающей среды и температуре $T = T_{0.c}$. Продукты реакции (дымовые газы) покидают реакционную камеру, не смешиваясь; каждое вещество отводится при температуре $T_{0.c}$ и полном давлении $p_{0.c}$ окружающей среды (рис. 8.14). С окружающей средой осуществляется только теплообмен. Поскольку при обратимой реакции эксергия сохраняется, то выполняется уравнение баланса эксергии

$$E'(T_{0.c}, p_{0.c}) = E''(T_{0.c}, p_{0.c}) - [(L_t)_{обр}] p_{0.c} T_{0.c}$$

Подводимая из окружающей среды в виде теплоты энергия является чистой анергией; она отсутствует в уравнении баланса эксергии.

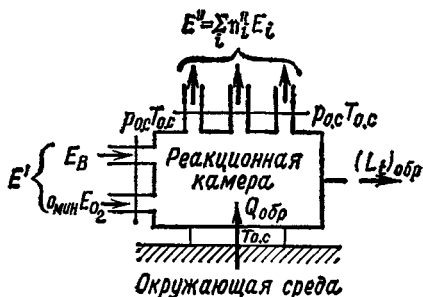


Рис. 8.14. К определению эксергии топлива.

¹⁾ Более строгое определение эксергии топлива см. Шаргут Я., Истела Р. Эксергия, изд-во «Энергия», М., 1968.— *Прим. ред.*

Эксергия веществ, вступающих в реакцию, отнесенная к молю топлива, определяется выражением

$$E'(T_{0.c}, p_{0.c}) = E_B(T_{0.c}, p_{0.c}) + \tilde{\sigma}_{\text{мин}} E_{O_2}(T_{0.c}, p_{0.c}).$$

Эксергия газообразных продуктов сгорания, также отнесенная к молю топлива, равна

$$E''(T_{0.c}, p_{0.c}) = \sum_i n_i''(T_{0.c}, p_{0.c}).$$

В этих выражениях E_B , E_{O_2} и E_i обозначают мольные эксергии топлива, кислорода и отдельных продуктов реакции. Тем самым для эксергии топлива получаем выражение

$$E_B(T_{0.c}, p_{0.c}) = -[(L_i)_{\text{обр}}]_{T_{0.c}, p_{0.c}} + \sum_i n_i'' E_i(T_{0.c}, p_{0.c}) - \tilde{\sigma}_{\text{мин}} E_{O_2}(T_{0.c}, p_{0.c}). \quad (8.10)$$

Например, в случае обратимого окисления углерода при $T_{0.c} = 298,16 \text{ К}$ и $p_{0.c} = 760 \text{ мм рт. ст.}$ имеем

$$E_C = 394,4 \text{ кДж/моль} + E_{CO_2}(T_{0.c}, p_{0.c}) - E_{O_2}(T_{0.c}, p_{0.c}).$$

Формула (8.10) связывает искомую эксергию топлива с обратной работой реакции и с эксергиями продуктов реакции и кислорода. Было бы ошибкой положить эксергии O_2 и продуктов реакции (CO_2 , H_2O , SO_2) при $p = p_{0.c}$ и $T = T_{0.c}$ просто равными нулю. При давлении, равном полному давлению окружающей среды $p_{0.c}$, эти вещества обладают еще некоторой определенной эксергией, поскольку они не присутствуют в этом состоянии в окружающей среде. Чтобы получить почти чистый кислород из окружающего воздуха, необходимо совершить по крайней мере вычисленную в разд. 6.3.2 обратимую работу разделения. Наоборот, с помощью обратимого смешения O_2 с окружающим воздухом можно получить работу, так как парциальное давление O_2 в воздухе меньше, чем полное давление $p_{0.c}$ окружающей среды. Таким образом, кислород и продукты реакции при $p = p_{0.c}$ и $T = T_{0.c}$ еще обладают положительной эксергией.

Теперь определим эти эксергии на основании следующих соображений. Эксергия воздуха как «обычного» элемента окружающей среды при $T = T_{0.c}$ и $p = p_{0.c}$ должна быть равна нулю. Кроме того, будем считать, что жидкая H_2O при $T = T_{0.c}$ и $p = p_{0.c}$ находится в равновесии с окружающей средой; положим эксергию воды в этом состоянии равной нулю. Таким образом, мы установили нулевую точку отсчета эксергии всех составляющих воздуха: эксергия любого вещества, находящегося в воздухе при

$T = T_{0.c}$ и соответствующем парциальном давлении $p_i^{0.c}$, равна нулю (пример 6.10). За исключением SO_2 , все компоненты дымового газа присутствуют в окружающем воздухе¹⁾, если считать воздух влажным (содержащим H_2O). Наше дополнительное условие о нулевой эксергии жидкой H_2O при $T = T_{0.c}$ и $p = p_{0.c}$ позволяет также установить содержание паров воды во влажном воздухе. Влажный воздух и жидкая вода при $p = p_{0.c}$ и $T = T_{0.c}$ только в том случае одновременно имеют нулевую эксергию, если они находятся друг с другом в термодинамическом равновесии. Согласно разд. 5.3.2, в этом случае влажный воздух является насыщенным. Таким образом, парциальное давление $p_{H_2O}^{0.c}$, при котором водяной пар имеет нулевую эксергию, совпадает с давлением насыщенного пара H_2O при температуре окружающей среды²⁾. Предположение о том, что насыщенный влажный воздух и чистая жидкая H_2O при $p = p_{0.c}$ и $T = T_{0.c}$ имеют нулевую эксергию, упрощает расчет эксергии топлива: можно не интересоваться тем, в каком состоянии (жидком или газообразном) присутствует образующаяся при окислении вода. Жидкая вода при $T = T_{0.c}$ и $p = p_{0.c}$ и водяной пар при $T = T_{0.c}$ и $p_{H_2O}^{0.c} = p_s(T_{0.c})$ имеют одинаковую (а именно нулевую) эксергию.

Для дальнейших расчетов примем $T_{0.c} = 298,16$ К и $p_{0.c} = 760$ мм рт. ст. = 1,01325 бар. Парциальные давления компонентов насыщенного влажного воздуха для этих условий приведены в табл. 8.8. Теперь можно вычислить эксергии, входящие в

Таблица 8.8

Парциальное давление компонентов воздуха при $p_{0.c} = 760$ мм рт. ст. = 1,01325 бар и $T_{0.c} = 298,16$ К

Вещество	$p_i^{0.c}$, мм рт. ст.	$p_i^{0.c}$, бар
N_2	574,940	0,7665
O_2	154,280	0,2056
Ar	6,840	0,0091
H_2O	23,712	0,0317
CO_2	0,228	0,0003

¹⁾ Нулевую точку отсчета эксергии SO_2 приходится устанавливать дополнительно. Чтобы избежать этого, будем рассматривать топлива, не содержащие серы. Содержание серы учитывается в статье Szargut J., Styrylska T., *Angenäherte Bestimmung der Exergie von Brennstoffen, Brennst.—Wärme—Kraft*, 16, 589—596 (1964).

²⁾ Давление насыщенного пара H_2O во влажном воздухе незначительно зависит от полного давления $p = p_{0.c}$ (см. стр. 260). Мы пренебрегаем здесь этой зависимостью и принимаем в расчет давление пара чистой H_2O , которое можно определить из таблиц водяного пара, например табл. 10.10.

правую часть соотношения (8.10). Каждый компонент будем считать идеальным газом, для которого справедливо уравнение

$$E_i(T_{o.c.}, p_{o.c.}) = R_M T_{o.c.} \ln(p_{o.c.}/p_i^{o.c.}).$$

Отсюда для расчета эксергии топлива получаем соотношение

$$E_B(T_{o.c.}, p_{o.c.}) = -[(L_i)_{обр}]_{T_{o.c.}, p_{o.c.}} + \\ + R_M T_{o.c.} \left[\sum_i n_i'' \ln \frac{p_{o.c.}}{p_i^{o.c.}} - \tilde{\sigma}_{мин} \ln \frac{p_{o.c.}}{p_{O_2}^{o.c.}} \right]. \quad (8.11)$$

Используя соотношение (8.11) и данные табл. 8.8, можно вычислить эксергии всех топлив, не содержащих серу (в продуктах сгорания отсутствует SO_2). Правда, для этого необходимо знать обратимую работу реакции горения. Ее можно вычислить по формуле

$$-[(L_i)_{обр}]_{T_{o.c.}, p_{o.c.}} = -\Delta^R \tilde{H}(T_{o.c.}, p_{o.c.}) = \\ = \Delta H(T_{o.c.}) + T_{o.c.} \Delta^R S(T_{o.c.}, p_{o.c.}). \quad (8.12)$$

Практически для всех топлив теплота сгорания известна или может быть определена путем калориметрических измерений. Однако абсолютная энтропия S_B топлива и соответственно энтропия реакции $\Delta^R S$ пока еще известны только для химически однородных веществ; для угля, нефти и других топлив, химический состав которых установлен недостаточно точно, эти параметры неизвестны.

Таким образом, мы ограничимся вычислением эксергий химически однородных веществ, не содержащих серу. Результаты расчета приведены в табл. 10.11. Эксергия углерода превышает на 4,3% величину его низшей теплоты сгорания, а эксергия жидких топлив практически совпадает с величиной высшей теплоты сгорания. Эксергия газообразных топлив на несколько процентов меньше, чем высшая теплота сгорания; исключение составляет H_2 ($E_B/\Delta H_o = 0,823$). Не будет большой ошибкой, если вообще использовать для твердых и жидких топлив, а следовательно, также для угля, нефти и др. приближенные соотношения

$$E_B(T_{o.c.}, p_{o.c.}) \approx \Delta H_o(T_{o.c.})$$

и

$$e_B(T_{o.c.}, p_{o.c.}) \approx \Delta h_o(T_{o.c.}).$$

Эксергии других топлив, в том числе и содержащих серу, вычислили Шаргут и Стирыльская¹⁾.

Эксергия топлива, как и любая эксергия, зависит от состояния окружающей среды. Как показали Бэр и Шмидт²⁾, при отклонении $T_{o,c}$ на несколько кельвин от $T_{o,c} = 298,16$ К и $p_{o,c}$ на несколько десятых бара от $p_{o,c} = 760$ мм рт. ст. = 1,01325 бар этой зависимостью можно пренебречь. Кроме того, E_B слабо изменяется при изменении влажности воздуха; при этом считается, что эксергия ненасыщенного воздуха с относительной влажностью ϕ равна нулю. Наконец, Бэр и Шмидт показали, что в случае обратимой реакции окисления с окружающим воздухом выражение для расчета E_B имеет тот же вид, что и в рассмотренном здесь случае реакции с чистым кислородом.

Пример 8.9. Вычислить мольную химическую эксергию метана CH_4 при условиях окружающей среды, указанных в табл. 8.8. Какова эксергия CH_4 при $T = T_{o,c}$ и $p = 3,0$ бар?

В соответствии с соотношениями (8.11) и (8.12) для химической эксергии CH_4 имеем

$$E(T_{o,c}, p_{o,c}) = \Delta H_o(T_{o,c}) + T_{o,c} [S_{\text{CO}_2}(T_{o,c}, p_{o,c}) + 2S_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ж}}(T_{o,c}, p_{o,c}) - S_{\text{CH}_4}(T_{o,c}, p_{o,c}) - 2S_{\text{O}_2}(T_{o,c}, p_{o,c})] + R_M T_{o,c} \left(\ln \frac{p_{o,c}}{p_{\text{CO}_2}^{\text{о.с}}} - 2 \ln \frac{p_{o,c}}{p_{\text{O}_2}^{\text{о.с}}} \right).$$

Здесь мы использовали высшую теплоту сгорания метана и соответствующую абсолютную энтропию жидкой H_2O (поэтому в последних скобках отсутствует член, соответствующий эксергии газообразной H_2O). Согласно табл. 8.7, имеем $\Delta H_o(T_{o,c}) = 890,4$ кДж/моль. Так как значения $T_{o,c} = 298,16$ К и $p_{o,c} = 760$ мм рт. ст. совпадают с температурой и давлением термодинамически стандартного состояния, можно использовать значения абсолютной энтропии из табл. 10.6. При этом получим

$$E(T_{o,c}, p_{o,c}) = 890,4 \text{ кДж/моль} + 298,16 \text{ (К)} \cdot [213,6 + 2 \cdot 69,95 - 186,19 - 2 \cdot 205,0] \text{ (кДж/кмоль} \cdot \text{К)} + 8,314 \cdot 298,16 \text{ (кДж/моль)} \times \left[\ln \frac{1}{0,0003} - 2 \ln \frac{1}{0,2030} \right] = (890,4 - 72,4 + 12,3) \text{ кДж/моль} = 830,3 \text{ кДж/моль}.$$

Обратимая работа реакции— $(L_t)_{\text{обр}} = 890,4 - 72,4 = 818,0$ кДж/моль меньше высшей теплоты сгорания, потому что энтропия продуктов реакции меньше суммы энтропий CH_4 и кислорода. Однако эксергия топлива боль-

¹⁾ Szargut J., Styrylska T., Angenäherte Bestimmung der Exergie von Brennstoffen, *Brennst.—Wärme—Kraft.*, 16, 589—596 (1964).

²⁾ Baehr H. D., Schmidt E. F., Definition und Berechnung von Brennstoffexergien, *Brennst.—Wärme—Kraft.*, 15, 375—381 (1963).

ше, чем обратимая работа реакции, так как при полном давлении $p_{o.c}$ окружающей среды эксергия CO_2 существенно больше эксергии O_2 .

Для того чтобы определить эксергию CH_4 при более высоком давлении $p = 3,0$ бар, нужно прибавить к эксергии топлива разность эксергий:

$$\Delta E = E(T_{o.c}, p) - E(T_{o.c}, p_{o.c}) = H(T_{o.c}, p) - H(T_{o.c}, p_{o.c}) - T_{o.c} [S(T_{o.c}, p) - S(T_{o.c}, p_{o.c})].$$

Будем считать CH_4 идеальным газом; тогда

$$\begin{aligned} \Delta E &= R_M T_{o.c} \ln \frac{p}{p_{o.c}} = 8,314 \cdot 298,16 \text{ (кДж/кмоль)} \cdot \ln \frac{3,0 \text{ бар}}{1,01325 \text{ бар}} = \\ &= 2,69 \text{ МДж/кмоль}. \end{aligned}$$

В результате получаем

$$E(T_{o.c}, p) = 830,3 + 2,7 = 833,0 \text{ кДж/моль}.$$

Следовательно, величина эксергии CH_4 при $p = 3,0$ бар несколько больше.

8.4.5. Потери эксергии при адиабатном горении

Потери эксергии при сжигании топлива в топочном устройстве складываются из двух частей: из потерь эксергии в процессе горения, который предполагается адиабатным, и из потерь эксергии при охлаждении продуктов сгорания. Вторую составляющую, а именно потери эксергии при теплопередаче, можно определить с помощью известных методов (разд. 3.3.6). Поэтому рассмотрим расчет потерь эксергии при адиабатном горении.

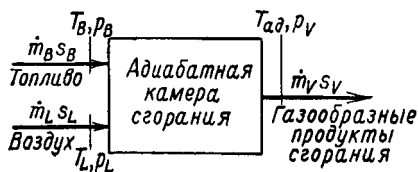


Рис. 8.15. Поток энтропии в адиабатной камере сгорания.

Потери эксергии в адиабатном процессе можно определить по увеличению энтропии всех участвующих в процессе веществ или их потоков. Этот баланс энтропии наглядно изображен на рис. 8.15. Если отнести все величины к массе или соответственно к массовому расходу топлива, то для потерь эксергии получим выражение

$$\begin{aligned} d_e &= T_{o.c} s_{необр} = T_{o.c} [m_V^* s_V(T_{ад}, P_V) - \\ &\quad - s_B(T_B, P_B) - \lambda_{мин} s_L(T_L, P_L)]. \end{aligned} \quad (8.13)$$

В этом выражении следует использовать исключительно абсолютные энтропии. Удельные энтропии воздуха и различных компонентов продуктов сгорания при характерном давлении $p_0 = 1$ бар

можно определить из табл. 10.8. В таком случае энтропия воздуха будет равна

$$s_L(T_L, p_L) = s_L(T_L, p_0) - R_L \ln(p_L/p_0).$$

Удельная энтропия продуктов сгорания при адиабатной температуре горения $T_{ад}$ и давлении p_V , при которых газовая смесь покидает топочное устройство, согласно разд. 5.2.3, определяется следующим образом:

$$s_V(T_{ад}, p_V) = \sum_i \xi_i s_i(T_{ад}, p_0) - R_V \ln(p_V/p_0) + \Delta s_m.$$

Абсолютные энтропии $s_i(T_{ад}, p_0)$ можно взять из табл. 10.8. Величина $R_V = \sum \xi_i R_i$ обозначает газовую постоянную, а

$$\Delta s_m = -R_V \sum_i \psi_i \ln \psi_i$$

— энтропию смешения продуктов сгорания. Массовые доли ξ_i и мольные доли ψ_i компонентов смеси можно вычислить по зависимостям разд. 8.2.2 и 8.2.3.

Удельную энтропию топлива s_B можно определить только в случае химически однородных веществ или смесей из известных компонентов; однако ее не удастся определить в случае таких топлив, как уголь, нефть или дрова. Поэтому необходимо оценить величину s_B для таких топлив неизвестного химического состава. Стандартная энтропия большинства жидких топлив известного химического состава изменяется между 3,0 и 3,5 кДж/(кг·К). Таким образом, для нефти и других жидких топлив можно положить

$$s_B \approx 3,0 \div 3,5 \text{ (кДж/кг·К)}.$$

Для твердых топлив аналогичная оценка дает $s_B \approx 1,0$ кДж/(кг·К). Среди трех членов соотношения (8.13) величина s_B дает наименьший вклад, так что погрешность, вносимая этими оценками, не слишком велика.

Величина потерь эксергии d_e при адиабатном горении зависит от двух параметров: от коэффициента избытка воздуха λ и температуры воздуха T_L . Потери эксергии растут с увеличением коэффициента избытка воздуха и уменьшаются при увеличении T_L , т. е. при горении в предварительно подогретом воздухе. Дело в том, что удельная энтропия продуктов сгорания $s_V(T_{ад}, p_V)$ при адиабатной температуре горения всегда существенно больше удельной энтропии воздуха $s_L(T_L, p_L)$, так как $T_{ад} > T_L$. Поскольку удельный выход продуктов сгорания

$$m_V^* = 1 + \lambda m_{мин} - a$$

при увеличении λ растет точно так же, как удельный расход воздуха $l = \lambda l_{\text{мин}}$ (см. стр. 396), энтропия продуктов сгорания при увеличении коэффициента избытка воздуха возрастает сильнее, чем энтропия воздуха; таким образом, величины $s_{\text{необр}}$ и, следовательно, d_e становятся больше.

Предварительный подогрев воздуха (при постоянном λ) вызывает рост адиабатной температуры горения $T_{\text{ад}}$ и тем самым

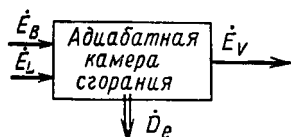


Рис. 8.16. Потoki эксергии в адиабатной камере сгорания.

увеличение s_V . Однако удельная энтропия воздуха s_L возрастает намного сильнее, чем удельная энтропия продуктов сгорания s_V . Поскольку выполняется равенство

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

энтропия воздуха растет пропорционально $1/T_L$, а энтропия s_V — пропорционально $1/T_{\text{ад}}$. Удельные теплоемкости воздуха и продуктов сгорания, которые являются соответствующими коэффициентами пропорциональности, при этом приблизительно совпадают. Таким образом, предварительный подогрев воздуха оказывается эффективным способом уменьшения потерь эксергии при горении.

К этому же результату можно прийти, если рассмотреть *эксергетический к. п. д. процесса горения*. Поскольку к адиабатной камере сгорания (рис. 8.16) подводятся два потока эксергии, а покидает его один поток, принципиально можно ввести два эксергетических к. п. д.¹⁾

$$\eta_e = \frac{\dot{E}_V - \dot{E}_L}{\dot{E}_B} = 1 - \frac{\dot{D}_e}{\dot{E}_B} = 1 - \frac{d_e}{e_B}$$

и

$$\eta_e^* = \frac{\dot{E}_V}{\dot{E}_B + \dot{E}_L} = 1 - \frac{\dot{D}_e}{\dot{E}_B + \dot{E}_L} = 1 - \frac{d_e}{e_B + \lambda l_{\text{мин}} e_L}.$$

¹⁾ Baehr H. D., Zur Definition exergetischer Wirkungsgrade. Eine systematische Untersuchung, *Brennst.—Wärme—Kraft*, 20, 197—200 (1968).

При $d_e = 0$ оба они принимают максимальное значение $\eta_e = \eta_e^* = 1$. Однако коэффициент η_e более строго оценивает процесс, чем η_e^* , потому что при предварительном подогреве воздуха из-за $T_L > T_{o,c}$ получается $e_L > 0$; следовательно, $\eta_e^* > \eta_e$. В дальнейшем будем рассматривать только к. п. д. η_e .

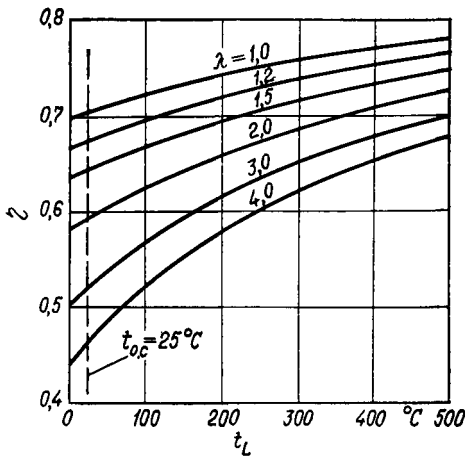


Рис. 8.17. Зависимость эксергетического к.п.д. η_e адиабатного процесса горения *n*-гептана от температуры воздуха t_L и коэффициента избытка воздуха λ .

На примере адиабатного сжигания *n*-гептана на рис. 8.17 показана зависимость эксергетического к. п. д. η_e от коэффициента избытка воздуха и температуры предварительно подогретого воздуха. Как видим, при отсутствии предварительного подогрева воздуха потери эксергии составляют около 30% эксергии топлива; с увеличением коэффициента избытка воздуха они достигают почти 50%. Наоборот, предварительный подогрев воздуха заметно уменьшает потери эксергии, что приводит к более высоким значениям η_e .

Пример 8.10. Вычислить потери эксергии в адиабатной камере сгорания газотурбинной установки с открытой схемой, используя при этом исходные данные примера 8.6. Дополнительно заданы давление поступающего воздуха $p_L = 4,0$ бар и давление выхлопных газов $p_V = 3,95$ бар. Температура окружающей среды $t_{o,c}$ равна 15°C .

Сначала на основе результатов примера 8.6 определим состав продуктов сгорания. При найденном там значении $\lambda = 3,918$ имеем (см. стр. 411)

$$m_{\text{CO}_2}^* = 3,111, \quad m_{\text{H}_2\text{O}}^* = 0,965, \quad m_{\text{SO}_2}^* = 0,068,$$

$$m_{\text{N}_2}^* = 40,833, \quad m_{\text{O}_2}^* = 9,186.$$

С учетом

$$\xi_i = m_i^*/m_V^*$$

при $m^* \nu = 54,163$ массовые доли отдельных составляющих равны

$$\xi_{\text{CO}_2} = 0,0574, \quad \xi_{\text{H}_2\text{O}} = 0,0178, \quad \xi_{\text{SO}_2} = 0,0013,$$

$$\xi_{\text{N}_2} = 0,7539, \quad \xi_{\text{O}_2} = 0,1696.$$

Теперь можно вычислить удельную энтропию продуктов сгорания

$$s_V(t_{\text{ад}}, p_V) = \sum_i \xi_i s_i(t_{\text{ад}}, p_0) - R_V \ln(p_V/p_0) + \Delta s_m.$$

Используя данные табл. 10.6, найдем газовую постоянную

$$R_V = \sum_i \xi_i R_i = 0,2871 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К}).$$

Она совпадает с газовой постоянной сухого воздуха (см. пример 5.4); это объясняется тем, что из-за большого коэффициента избытка воздуха продукты сгорания по своим термодинамическим свойствам весьма близки к воздуху. Чтобы определить энтропию смешения, сначала необходимо найти состав в мольных долях. С учетом

$$\psi_i = (M_V/M_i) \xi_i$$

при молекулярном весе продуктов сгорания

$$M_V = R_M/R_V = 28,96 \text{ кг}/\text{кмоль}$$

получим

$$\psi_{\text{CO}_2} = 0,0378, \quad \psi_{\text{H}_2\text{O}} = 0,0286, \quad \psi_{\text{SO}} = 0,0006,$$

$$\psi_{\text{N}_2} = 0,7794, \quad \psi_{\text{O}_2} = 0,1535.$$

Таким образом, энтропия смешения равна

$$\Delta s_m = -R_V \sum_i \psi_i \ln \psi_i = 0,2044 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К}).$$

Теперь, найдя из табл. 10.8 абсолютные энтропии $s_i(t_{\text{ад}}, p_0) = s_i(850^\circ \text{С}, 1 \text{ бар})$, вычислим удельную энтропию продуктов сгорания

$$s_V(t_{\text{ад}}, p_V) = 8,1548 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К}) - 0,287 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К}) \cdot \ln \frac{3,95}{1,00} + \\ + 0,2044 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К}) = 7,9646 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К}).$$

Удельная энтропия подведенного воздуха равна

$$s_L(t_L, p_L) = s_L(t_L, p_0) - R_L \ln(p_L/p_0).$$

Используя данные табл. 10.8, при $t_L = 180^\circ \text{С}$ получим

$$s_L(t_L, p_L) = 7,2865 - 0,2871 \ln 4,00 = 6,8886 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К}).$$

Теперь из выражения

$$d_e = T_{o.c} [m_V^* s_V(t_{ад}, p_V) - s_B - \lambda l_{мин} s_L(t_L, p_L)]$$

с использованием приближенного значения $s_B \approx 3,25$ кДж/(кг·К) для абсолютной энтропии топлива можно вычислить искомую величину потерь эксергии

$$\begin{aligned} d_e &= 288,16 \text{ (К)} \cdot (431,40 - 3,25 - 366,22) \text{ кДж/(кг·К)} = \\ &= 288,16 \text{ (К)} \cdot 61,93 \text{ кДж/(кг·К)} = 17,8 \text{ МДж/кг.} \end{aligned}$$

Сравнивая эту величину потерь эксергии в камере сгорания (отнесенную к массе топлива) с эксергией топлива, которую можно, согласно стр. 430, оценить по высшей теплоте сгорания:

$$e_B = \Delta h_0 = 43,6 \text{ МДж/кг,}$$

найдем эксергетический к. п. д.

$$\eta_e = 1 - d_e/e_B = 0,592.$$

Таким образом, свыше 40% подведенной эксергии топлива вследствие необратимости процесса горения превращается в анергию. Такая большая (несмотря на подогрев воздуха до $t_L = 180^\circ \text{C}$) потеря эксергии обусловлена высоким коэффициентом избытка воздуха, который из-за низкой адиабатной температуры горения $t_{ад} = 850^\circ \text{C}$ необходимо было выбрать равным $\lambda = 3,918^1$).

¹) См. также Baehr H. D., Der exergetische Wirkungsgrad von Brennkammern in Gasturbinenanlagen, *Brennst.—Wärme—Kraft*, **20**, 319—321 (1968).

9. ТЕРМОДИНАМИКА ТЕПЛОСИЛОВЫХ УСТАНОВОК

9.1. ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ И ЯДЕРНОЙ ЭНЕРГИИ В ПОЛЕЗНУЮ РАБОТУ И ЭЛЕКТРОЭНЕРГИЮ

Задача энергетики, как уже отмечалось в разд. 3.3.3 (стр. 167), состоит в получении необходимой для проведения технических процессов эксергии в виде механической полезной работы или электроэнергии. Эксергия получается из имеющихся на Земле источников; это прежде всего ископаемое и ядерное топливо, химическая или внутриядерная энергия которого превращается в механическую и электрическую энергию. К другим источникам эксергии относится гидравлическая энергия воды, а также (используемые в значительно меньших масштабах) кинетическая энергия ветра и излучаемая на Землю солнечная энергия. В связи с тем что важнейшими источниками полезной энергии в ближайшей перспективе будут химическая и ядерная энергии, последующее изложение ограничено рассмотрением преобразований в механическую и электрическую формы энергии только этих энергоресурсов.

9.1.1. Обзор способов преобразования энергии

Обзор известных в настоящее время способов преобразования химической и ядерной энергии в электрическую схематически приведен на рис. 9.1. Как известно, химическая энергия топлива в основном состоит из эксергии, которая в обратимых процессах может быть полностью превращена в электроэнергию. Энергия, освобождающаяся при ядерных процессах, по исследованиям Прушека¹⁾, также практически полностью состоит из эксергии. Отсюда для инженеров-энергетиков вытекает требование осуществлять процессы преобразования химической и ядерной энергий в электрическую по возможности ближе к обратимым, сохраняя высокий эксергетический запас исходных энергоресурсов. При этом преимущества имеют прежде всего способы прямого преобразования²⁾,

¹⁾ Pruscek R., Die Exergie der Kernbrennstoffe, *Brennst.—Wärme—Kraft*, 22, 429—434 (1970).

²⁾ Обзор способов прямого преобразования энергии имеется в сб. «Прямое преобразование энергии», изд-во «Мир», М., 1975. — *Прим. ред.*

при которых удается сокращать промежуточные ступени превращения и передачи энергии, по техническим и экономическим причинам неизбежно сопровождаемые потерями эксергии.

Прямое преобразование химической энергии в электрическую возможно с помощью топливных элементов, допускающих в прин-

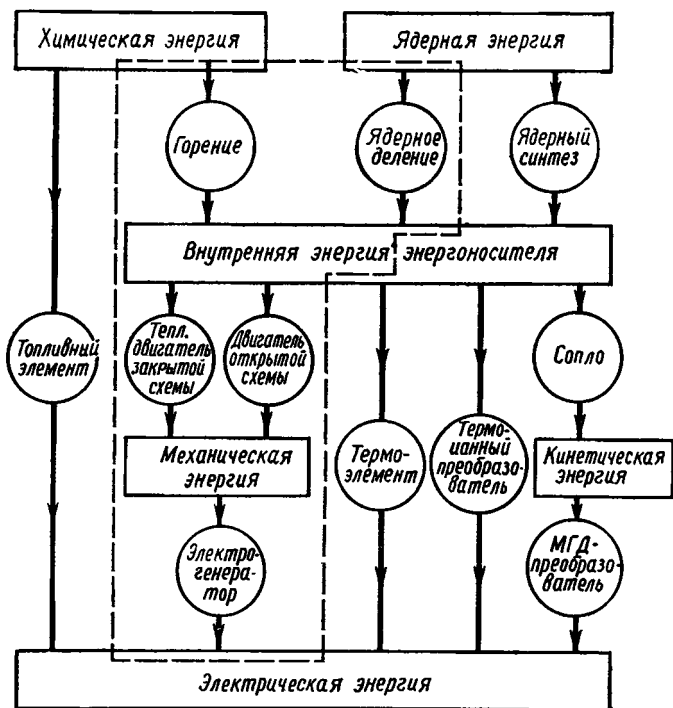


Рис. 9.1. Преобразование химической и ядерной энергий в механическую и электрическую.

Штриховой контур включает «традиционные» способы преобразования.

ципе обратимое окисление топлива (разд. 8.4.3). Еще в 1894 г. эту возможность установил и теоретически исследовал Оствальд. С тех пор ведутся интенсивные работы по осуществлению этого термодинамически благоприятного преобразования энергии. В настоящее время созданы топливные элементы малой мощности (до 1 кВт), находящие применение для специальных целей, например в космической технике. Однако осуществление такого прямого преобразования энергии в больших масштабах пока не представляется экономически оправданным.

В современной технике химическая энергия ископаемого топлива освобождается главным образом в процессе горения (гл. 8)

и преобразуется далее во внутреннюю энергию продуктов сгорания. Как показано в разд. 8.4.5, горение представляет собой необратимый процесс с большими потерями эксергии. При *ядерном делении* атомная энергия также преобразуется во внутреннюю энергию теплоносителя, т. е. среды, используемой для охлаждения ядерного реактора. Для промежуточной ступени, показанной на рис. 9.1 как внутренняя энергия энергоносителя, эксергия, таким образом, в любом случае заметно меньше, чем эксергетический запас исходной химической или ядерной энергии.

Для *преобразования внутренней энергии в электрическую* существует много возможностей. Традиционные способы преобразования внутренней энергии энергоносителя в механическую с помощью тепловых двигателей подробно рассматриваются в последующих разделах. Именно они составляют теперь основу энергетики; это важнейшие и экономически наиболее выгодные способы получения механической и электрической энергии, которые еще продолжительное время сохранят свое значение.

На рис. 9.1 указали еще три способа прямого преобразования внутренней энергии высокотемпературного энергоносителя в электроэнергию. При *термоэлектрической генерации* тока два спая термоэлемента находятся при различных температурах — высокой температуре энергоносителя и низкой температуре окружающей среды. Вследствие этого в термоэлементе возникает электрическое напряжение и протекает ток, причем часть энергии, подведенной от энергоносителя, преобразуется в электроэнергию, а остальная в виде энергии передается окружающей среде. Основные термоэлектрические эффекты были открыты еще Зеебеком (1822 г.), Пельтье (1834 г.), Томсоном (1856 г.). Термодинамическая теория термоэлектричества здесь не рассматривается¹⁾.

Принцип действия *термоионного преобразователя* основан на способности нагретого катода испускать электроны, захватываемые охлаждаемым анодом. Между катодом и анодом возникает напряжение и протекает электрический ток. Здесь так же, как и в термоэлементе, часть энергии, подводимой к катоду, преобразуется в электроэнергию.

В *магнетогидродинамическом (МГД) преобразователе* высокотемпературный, частично ионизированный газ (*плазма*) протекает через магнитное поле, в котором положительные и отрицательные носители зарядов (ионы) отклоняются в противоположные стороны перпендикулярно магнитному полю; незаряженные частицы движутся дальше в прежнем направлении. Положительные и отрицательные заряды можно собрать на двух электродах и отвести в виде постоянного тока.

Во всех трех указанных процессах термическая (внутренняя) энергия преобразуется в электрическую частично, так как по Второму закону термодинамики внутренняя энергия горячего энергоносителя лишь частично состоит из эксергии. При заданных температурах энергоносителя эти способы, таким образом, не могут быть термодинамически более благоприятными по сравнению с «традиционными» способами преобразования энергии. Всем им

¹⁾ См. Callen H. B., Thermodynamics, J. Wiley and Sons, New York — London — Sidney, 1960, p. 283—308, а также Heikes R., Ure R. W., Thermoelectricity, Science and Engineering, Interscience Publ., N. Y., 1961.

О техническом состоянии термоэлектрической генерации тока см. Hesse J., Thermoelektrische Stromerzeugung, Brennst.-Warme-Kraft, 22, 590—596 (1970).

в равной мере присущи принципиальные недостатки, предопределяемые физическими основами соответствующих процессов. За исключением особых случаев, они не получили пока еще практического распространения, однако работы по их развитию и совершенствованию продолжают. Подробности по этому вопросу относятся к специальной литературе¹⁾.

9.1.2. Основные типы теплосиловых установок

Теплосиловые установки предназначены для преобразования химической энергии ископаемого топлива (угля, нефти, газа) в механическую работу. При этом химическая энергия превращается в основном во внутреннюю энергию образующихся при горении газов. В *закрытой теплосиловой установке* (Wärmekraftanlage) энергия передается в форме тепла от продуктов сгорания к рабочему телу теплового двигателя. Это рабочее тело совершает круговой процесс, причем полезная работа кругового процесса в электрическом генераторе может быть преобразована в электрическую энергию. В *открытой теплосиловой установке* (Verbrennungskraftanlage) сами продукты сгорания служат рабочим телом, которое не осуществляет кругового процесса, а после совершения работы в турбине или поршневом двигателе отводится в окружающую среду в виде выхлопных (уходящих) газов. На рис. 9.2 схема-

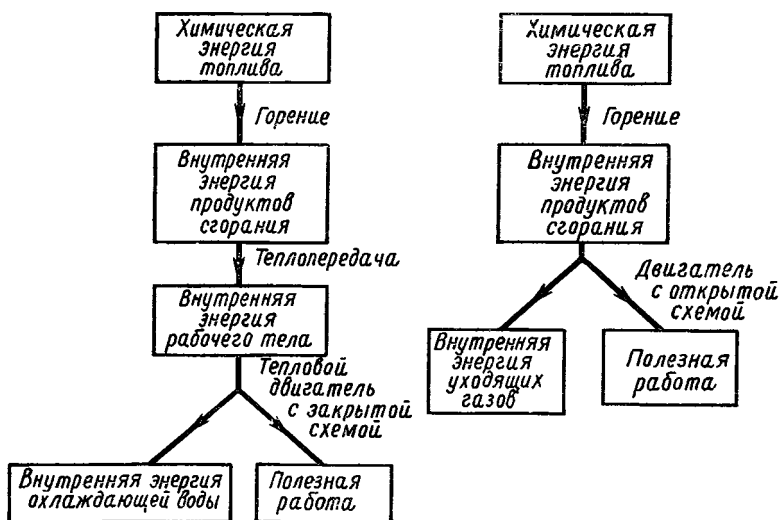


Рис. 9.2. Схема преобразования энергии в открытой (справа) и закрытой (слева) теплосиловых установках.

¹⁾ Euler J. (Herausgeber), Energie—Direktumwandlung. Thiernig—Taschenbücher, Bd. 10., Verlag K. Thiernig, München, 1967.

тически показаны энергетические потоки закрытой и открытой теплосиловых установок. В качестве рабочего тела в закрытых теплосиловых установках используются главным образом вода и водяной пар. Схема простой паросиловой установки приведена на рис. 9.3. В отдельных случаях в качестве рабочего тела исполь-

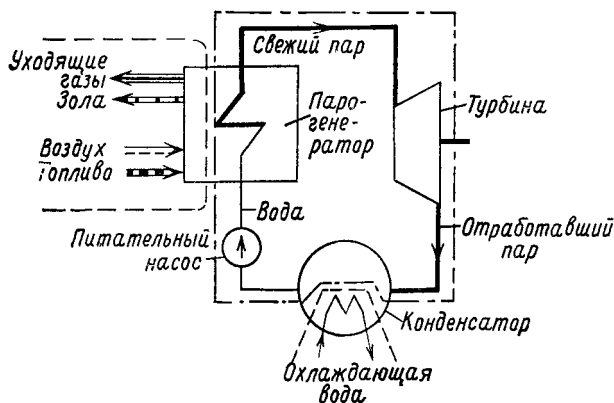


Рис. 9.3. Схема простой паросиловой установки.

зуется газ, что относится, например, к газотурбинной установке¹), рассматриваемой в разд. 9.4.1. К открытым теплосиловым установкам относятся двигатели внутреннего сгорания (двигатели Отто, Дизеля и Ванкеля) и открытые газотурбинные установки (см. схему на рис. 9.4).

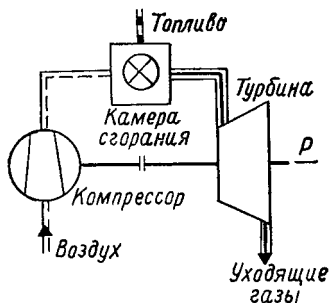


Рис. 9.4. Схема простой газотурбинной установки как пример открытой теплосиловой установки.

Закрытые теплосиловые установки на ядерном горючем термодинамически не имеют принципиальных отличий. Вместо горения здесь происходит деление ядер с передачей энергии, освобождающейся при делении, потоку, охлаждающему ядерный реактор. Вещество этого потока может быть непосредственно рабочим телом теплового двигателя, но может и циркулировать в особом контуре охлаждения (первичном контуре): в реакторе оно воспринимает

в форме тепла энергию, освобождающуюся при делении, и отдает ее в теплообменнике (т. е. также в форме тепла) рабочему телу двигателя, например водяному пару вторичного контура.

¹) А также и к двигателю Стирлинга (см. примечание на стр. 18). — Прим. ред.

Для характеристики преобразования энергии в теплосиловой установке используется обычно энергетический общий к. п. д.

$$\eta = \frac{-P}{m_B \Delta h_u},$$

где P — полезная мощность установки, m_B — массовый расход топлива, Δh_u — низшая теплота сгорания топлива.

Этот энергетический к. п. д. не учитывает проявлений Второго закона термодинамики: в числителе и знаменателе выражения находятся термодинамически неравноценные энергопотоки. В отличие от этого *эксергетический общий к. п. д.*

$$\eta_e = \frac{-P}{m_B e_B}$$

показывает, какая часть подведенного с топливом потока эксергии превращается в полезную мощность. В знаменатель дроби входит эксергия e_B топлива, т. е. часть его химической энергии, способная в соответствии со Вторым законом к преобразованию в любую другую форму энергии. Эксергетический к. п. д. принимает поэтому в предельном случае обратимых процессов значение $\eta_e = 1$, что никогда не имеет места для η .

Так как удельная эксергия топлива e_B всего на несколько процентов отличается от теплоты сгорания, то η_e и η численно различаются лишь незначительно. Несмотря на это, физический смысл обеих величин различен. В качестве ориентировочных значений η (и вместе с тем для η_e) можно указать: для устаревших паросиловых установок 20—30%, современных паротурбинных электростанций — до 40%, автомобильных двигателей — около 25%, мощных двигателей (дизелей) — до 42%, открытых газотурбинных установок 20—30%, но в отдельных случаях и выше. Таким образом, в любом случае лишь меньшая часть эксергии, подведенной с топливом, используется и отдается в виде полезной работы; большая же часть эксергии вследствие необратимости процессов превращается в анергию и в виде обесцененного тепла отводится в окружающую среду.

9.2. ПРОСТАЯ ПАРОСИЛОВАЯ УСТАНОВКА

Чтобы придать термодинамическому исследованию по возможности большую наглядность, рассмотрим не современную, состоящую из многих элементов паротурбинную электростанцию, а простую паросиловую установку, схематически показанную на рис. 9.3. Здесь следует различать три отдельных контура потоков массы: открытый для окружающей среды контур топливо — воз-

дух — уходящие газы — зола, замкнутый контур вода — пар и открытый по отношению к окружающей среде контур охлаждающей воды. Термодинамическое исследование пачнем с парогенератора, в котором происходит передача энергии от контура топливо — воздух — уходящие газы к замкнутому паровому контуру. Затем рассмотрим круговой процесс (цикл) для водяного пара и, наконец, передачу энергии охлаждающей воде. Этот анализ завершим составлением общего эксергетического баланса простой паросиловой установки.

9.2.1. Парогенератор

На рис. 9.5 схематически показаны потоки массы для парогенератора с указанием их параметров состояния на входе и выходе. Парогенератор представляет открытую систему, в которой осуществляется стационарный поточный процесс. По Первому закону, пренебрегая изменениями кинетической и потенциальной энергий, можно составить баланс мощности (см. стр. 95)

$$\dot{Q}_v + P = \sum_{\text{ВЫХ}} \dot{m}_i h_i - \sum_{\text{ВХ}} \dot{m}_j h_j.$$

Рис. 9.5. К энергетическому балансу парогенератора.

Так как речь идет только о немеханических поточных процессах, то механическая мощность P равна нулю, и для теплоотвода излучением в окружающую среду получим

$$\begin{aligned} |\dot{Q}_v| = -\dot{Q}_v = & \dot{m}_B h_B(t_{o.c}) + \dot{m}_L h_L(t_{o.c}) + \dot{m} h_1 - \\ & - [\dot{m}_A h_A(t_A) + \dot{m} h_2]. \end{aligned}$$

Здесь обозначения соответствуют рис. 9.5. Предполагая, что в уходящих газах вода находится в газообразном состоянии также и при $t = t_{o.c}$, по определению теплоты сгорания Δh_u имеем

$$\dot{m}_B \Delta h_u = \dot{m}_B h_B(t_{o.c}) + \dot{m}_L h_L(t_{o.c}) - \dot{m}_A h_A(t_{o.c}).$$

Подставляя это выражение в уравнение баланса мощности парогенератора, найдем

$$|\dot{Q}_v| = \dot{m}_B \Delta h_u - \dot{m}_A [h_A(t_A) - h_A(t_{o.c})] - \dot{m} (h_2 - h_1),$$

ИЛИ

$$\dot{m}_B \Delta h_u = \dot{m} (h_2 - h_1) + \dot{m}_A [h_A(t_A) - h_A(t_{o.c})] + |\dot{Q}_v|. \quad (9.1)$$

Балансовое соотношение Первого закона термодинамики в этой форме можно пояснить следующим образом: мощность, внесенная с топливом, служит для повышения энтальпии потока воды (т. е. для подогрева воды, парообразования и перегрева пара), причем часть этой мощности переходит в энтальпию уходящих газов, покидающих установку при $t_A > t_{o.c}$, и излучается в окружающую среду. Оба последних слагаемых уравнения (9.1) — потери с уходящими газами $\dot{m}_A [h_A(t_A) - h_A(t_{o.c})]$ и поток тепла $|\dot{Q}_v|$ — оказываются «потерями энергии», так как назначение парогенератора состоит в повышении энтальпии потока водяного пара. Поэтому отношение

$$\eta_K \equiv \frac{\dot{m} (h_2 - h_1)}{\dot{m}_B \Delta h_u} = 1 - \frac{\dot{m}_A [h_A(t_A) - h_A(t_{o.c})] + |\dot{Q}_v|}{\dot{m}_B \Delta h_u} \quad (9.2)$$

в теплотехнике обычно называют (энергетическим) *к. п. д. парогенератора*¹⁾. Однако эта величина ничего не говорит о термодинамическом совершенстве преобразования энергии в смысле Второго закона термодинамики. К. п. д. парогенератора η_K лишь указывает, какая часть мощности $\dot{m}_B \Delta h_u$, внесенной с топливом, передана «по назначению», т. е. водяному пару. Для современных паротурбинных электростанций η_K имеет значения, превышающие 0,9, и достигает $\eta_K = 0,92$.

Для повышения к. п. д. парогенератора стремятся по возможности снижать температуру уходящих газов t_A . Однако для предотвращения коррозии дымовой трубы²⁾ (вследствие образования серной кислоты) t_A должна превышать так называемую кислотную точку росы. Поэтому для уходящих газов $t_A = 100 \div 150^\circ\text{C}$, и потери с дымовыми газами $\dot{m}_A [h_A(t_A) - h_A(t_{o.c})]$, таким образом, неизбежны.

Применим теперь Второй закон термодинамики в форме *эксергетического баланса*, представленного на рис. 9.6. Поток потерь эксергии (потерь мощности) парогенератора определяется как

¹⁾ Величина η_K в большей степени заслуживает названия коэффициента использования энергии в парогенераторе, что дополнительно подтверждается авторской расшифровкой фактического смысла этого показателя. — *Прим. ред.*

²⁾ Это относится также и к опасности коррозии «хвостовых» поверхностей нагрева парогенератора. — *Прим. ред.*

разность между подведенными и отведенными эксергетическими потоками

$$\dot{D}_e = \dot{m}_B e_B + \dot{m}_L e_L + \dot{m} e_1 - (\dot{m} e_2 + \dot{m}_A e_A).$$

Воздух подводится из окружающей среды при $t = t_{0.c}$, а поэтому $e_L = 0$ и, следовательно,

$$\dot{m}_B e_B = \dot{m} (e_2 - e_1) + \dot{m}_A e_A + \dot{D}_e.$$

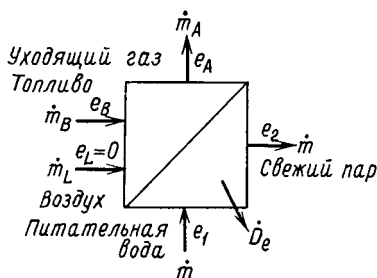


Рис. 9.6. К эксергетическому балансу парогенератора.

Этот баланс потоков эксергии аналогичен балансу потоков энергии по уравнению (9.1): внесенная с топливом эксергия служит для повышения эксергии водяного пара, частично отводится с уходящими газами и, кроме того, компенсирует потери эксергии вследствие необратимости процессов горения, передачи тепла от продуктов сгорания к водяному пару, а также, в меньшей части, от теплоотвода в окружающую среду.

Эксергия уходящих газов практически не используется (они необратимо смешиваются с окружающей средой), так что слагаемое $\dot{m}_A e_A$ равным образом может рассматриваться как потеря эксергии. По аналогии с энергетическими к. п. д. парогенератора определим *эксергетический к. п. д. парогенератора*

$$\eta_{e, K} \equiv \frac{\dot{m} (e_2 - e_1)}{\dot{m}_B e_B} = 1 - \frac{\dot{m}_A e_A + \dot{D}_e}{\dot{m}_B e_B}. \quad (9.3)$$

Эта величина показывает, какая часть внесенной эксергии топлива соответствует требуемому повышению эксергии водяного пара. Эксергетический к. п. д. парогенератора, в отличие от η_K , оценивает преобразования энергии, происходящие в парогенераторе. Если бы все процессы в парогенераторе протекали обратимо, а уходящие газы обратимо приводились бы в равновесие с окружающей средой и, наконец, отсутствовали бы потери эксергии,

связанные с излучением тепла в окружающую среду, то при этих условиях к. п. д. $\eta_{e,K}$ был бы равен единице.

Из определения энергетического к. п. д. парогенератора η_K по уравнению (9.2) для отношения потоков массы следует

$$\frac{\dot{m}}{\dot{m}_B} = \eta_K \frac{\Delta h_u}{h_2 - h_1}.$$

Подставляя это выражение в уравнение (9.3), получим

$$\eta_{e,K} = \frac{\Delta h_u}{e_B} \eta_K \frac{e_2 - e_1}{h_2 - h_1}.$$

Но для эксергии водяного пара имеем выражение

$$e_2 - e_1 = h_2 - h_1 - T_{o.c} (s_2 - s_1),$$

и поэтому

$$\eta_{e,K} = \left(\frac{\Delta h_u}{e_B} \eta_K \right) \left(1 - T_{o.c} \frac{s_2 - s_1}{h_2 - h_1} \right).$$

Таким образом, эксергетический к. п. д. парогенератора зависит в основном от двух факторов. Первый фактор $\left(\eta_K \frac{\Delta h_u}{e_B} \right)$ отражает свойства топлива и к. п. д. парогенератора η_K . При этом учитываются потери с уходящими газами и с излучаемым теплом. Второй фактор определяется параметрами состояния питательной воды на входе в парогенератор (состояние 1) и свежего пара на выходе (состояние 2). Этот фактор отражает в целом значительные потери вследствие необратимости горения и теплообмена между продуктами сгорания и водяным паром.

Для упрощения последующих рассуждений будем пренебрегать падением давления рабочего тела в парогенераторе, т. е. будем полагать $p_1 = p_2 = p$, называя p давлением в парогенераторе. Изменение состояния воды тогда представится изобарой, показанной на рис. 9.7. Вода, поступающая с температурой $T = T_1$, сначала нагревается до температуры кипения $T = T(p)$, а затем испаряется с последующим перегревом до температуры свежего пара T_2 . Площадь под изобарой, соответствующей давлению в парогенераторе, выражает увеличение энтальпии воды, равное теплу q_{12} , воспринятому водой в парогенераторе:

$$h_2 - h_1 = q_{12}.$$

Площадь между изобарой, соответствующей давлению в парогенераторе, и изотермой окружающей среды $T = T_{o.c}$ характеризует увеличение эксергии воды

$$e_2 - e_1 = h_2 - h_1 - T_{o.c} (s_2 - s_1).$$

Введем теперь понятие так называемой *среднетермодинамической температуры рабочего тела при теплоподводе*

$$T_m = \frac{h_2 - h_1}{s_2 - s_1}.$$

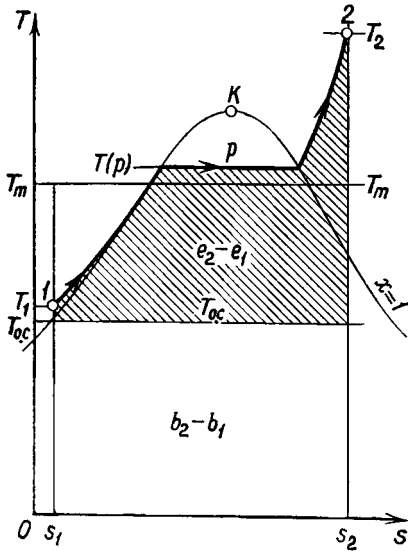


Рис. 9.7. Изобарное изменение состояния воды в парогенераторе. Приращение эксергии $e_2 - e_1$ и анергии $b_2 - b_1$ при $q_{12} = h_2 - h_1 = (e_2 - e_1) + (b_2 - b_1)$.

Тогда для эксергетического к. п. д. парогенератора получим выражение

$$\eta_{e, \kappa} = \eta_{\kappa} \frac{\Delta h_u}{e_B} \left(1 - \frac{T_{o.c}}{T_m} \right).$$

Для получения высокого эксергетического к. п. д. парогенератора среднетермодинамическая температура T_m должна быть как можно более высокой. Так как температура питательной воды T_1 предопределена — она лишь немного выше температуры конденсации $T_0 \approx T_{o.c}$, имеются две возможности повышения T_m : увеличение температуры свежего пара T_2 и общего температурного уровня путем повышения давления p в парогенераторе.

Температура свежего пара T_2 ограничивается прочностью материалов парогенератора. При использовании ферритных сталей верхняя граница составляет $t_2 = 565^\circ\text{C}$; при использовании намного более дорогой аустенитной стали можно повысить t_2 до 600°C и даже выше. Этот путь был реализован в некоторых установках, но оказался связанным со значительными эксплуатационными трудностями, так что наивысшая температура свежего пара составляет теперь около 550°C . При заданных значениях

T_1 и T_2 величину T_m можно повысить путем увеличения давления в парогенераторе (рис. 9.8). Для каждого значения температуры свежего пара T_2 имеется оптимальное давление в паро-

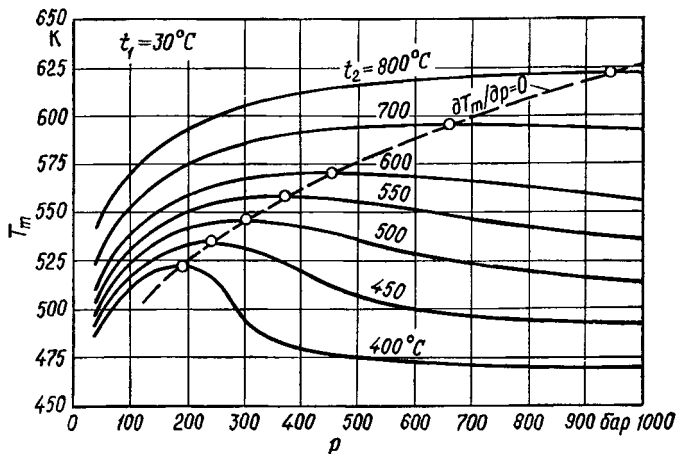


Рис. 9.8. Среднетермодинамическая температура T_m водяного пара при подводе тепла в зависимости от давления в парогенераторе p при различных температурах t_2 свежего пара ($t_1 = 30^\circ\text{C}$).

генераторе $p_{\text{опт}}$, соответствующее максимальному значению T_m , причем $p_{\text{опт}}$ при повышении T_2 существенно возрастает. В табл. 9.1 приведены эти оптимальные значения давления

Таблица 9.1

Оптимальные давления свежего пара $p_{\text{опт}}$, при которых максимальны среднетермодинамическая температура T_m и фактор Карно

$$\eta_C = 1 - \frac{T_{\text{о.с}}}{T_m}, \text{ в зависимости от температуры свежего пара } t_2$$

($t_1 = 30^\circ\text{C}$, $t_{\text{о.с}} = 15^\circ\text{C}$)

t_2 , °C	$p_{\text{опт}}$, бар	T_m , К	η_C
400	187,4	522,2	0,448
450	241,9	534,1	0,461
500	303,4	546,0	0,472
550	373,5	558,1	0,484
600	454,7	570,4	0,495
650	549,4	582,9	0,506
700	660,4	595,8	0,516
750	790,8	608,9	0,527
800	942,4	622,1	0,537

и относящийся к ним фактор Карно

$$\eta_C = 1 - \frac{T_{o.c}}{T_m}$$

Даже при высоких оптимальных давлениях в парогенераторе фактор Карно, а вместе с ним и $\eta_{e.K}$ имеют крайне низкие значения. Так, при $\eta_K = 0,92$ и $\Delta h_u / e_B = 0,95$, например, для $t_2 = 550^\circ\text{C}$ оказывается

$$\eta_{e.K} = \eta_K \frac{\Delta h_u}{e_B} \eta_C = 0,92 \cdot 0,95 \cdot 0,484 = 0,42.$$

Низкий эксергетический к. п. д. отражает большие *потери эксергии в парогенераторе*; к ним относятся:

1. Потери эксергии при горении ($\sim 30\%$).
2. Потери эксергии при теплопередаче ($\sim 25\%$).
3. Потери эксергии с уходящими газами и излучением тепла ($\sim 5\%$).

Парогенератор оказывается, таким образом, источником больших эксергетических потерь, что вообще не находит отражения в энергетическом к. п. д. η_K . Значительные потери вызывает не «неправильно используемая» энергия, учитываемая величиной η_K , а необратимость процессов горения и теплообмена. Именно в этих процессах около половины подводимой эксергии превращается в анергию, которая не только потеряна для последующих энергопреобразований, но даже представляет собой балласт, подлежащий отводу в окружающую среду. Следовательно, все меры по улучшению простой паросиловой установки должны быть связаны прежде всего с уменьшением больших потерь эксергии в парогенераторе. Успех этих мер наглядно проявляется в повышении среднетермодинамической температуры T_m . Этот вопрос рассматривается в разд 9.3.

Пример 9.1. В парогенератор поступает вода при $p = 100$ бар, $t_1 = 30,05^\circ\text{C}$; [$h_1 = 135$ кДж/кг, $s_1 = 0,434$ кДж/(кг·К)], где изобарно нагревается, испаряется и перегревается до $t_2 = 530^\circ\text{C}$ [$h_2 = 3450$ кДж/кг, $s_2 = 6,695$ кДж/(кг·К)]. Массовый расход воды составляет $\dot{m} = 60$ т/ч. Топливо — нефть при $\Delta h_u = 40,5$ МДж/кг и $e_B = 43,0$ МДж/кг. Энергетический к. п. д. парогенератора составляет $\eta_K = 0,90$. Определить расход нефти \dot{m}_B и эксергетический к. п. д. парогенератора $\eta_{e.K}$. Температура окружающей среды $t_{o.c} = 12^\circ\text{C}$.

Расход топлива вычислим из определяющего соотношения для энергетического к. п. д. парогенератора

$$\dot{m}_B = \frac{\dot{m} (h_2 - h_1)}{\eta_K \Delta h_u} = \frac{60 (3450 - 135)}{0,90 \cdot 40,5 \cdot 10^3} = 5,46 \text{ т/ч.}$$

Среднетермодинамическая температура рабочего тела в процессе теплоподвода составляет

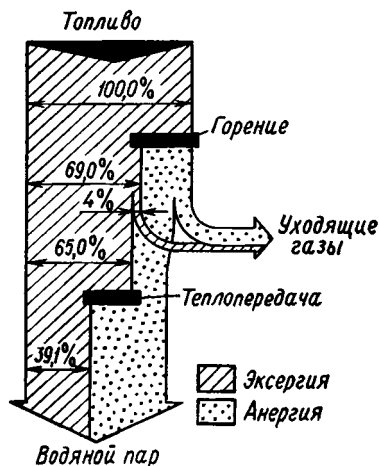
$$T_m = \frac{h_2 - h_1}{s_2 - s_1} = \frac{3450 - 135}{6,695 - 0,434} = 529,5 \text{ К},$$

или $t_m \approx 256^\circ \text{С}$. Тогда для эксергетического к. п. д. получим

$$\eta_{e, \text{к}} = \frac{\Delta h_u}{e_B} \eta_{\text{к}} \left(1 - \frac{T_{0, \text{с}}}{T_m} \right) = \frac{40,5}{43,0} \cdot 0,90 \left(1 - \frac{285,16}{529,5} \right) = 0,391.$$

По диаграмме потоков эксергии и энергии парогенератора (рис. 9.9) можно пояснить отдельные потери эксергии. При вычислениях для рис. 9.9 приняты следующие предпосылки: потери на излучение пренебрежимо малы (адиабатный парогенератор), эксергетический к. п. д. процесса горения составляет 0,69, а эксергия уходящих газов принята равной 4% эксергии топлива. Эти предпосылки соответствуют адиабатному горению без подогрева воздуха при температуре уходящих газов около 150°С . Как видно из рис. 9.9, водяному пару передается только небольшая часть эксергии топлива, причем энергия, воспринятая водяным паром в форме тепла, состоит из эксергии меньше чем наполовину.

Рис. 9.9. Диаграмма потоков эксергии и энергии парогенератора.



9.2.2. Круговой процесс водяного пара

В паросиловой установке водяной пар совершает круговой процесс с возможно более полной отдачей эксергии, воспринятой в парогенераторе, в виде полезной работы. На рис. 9.10 приведена

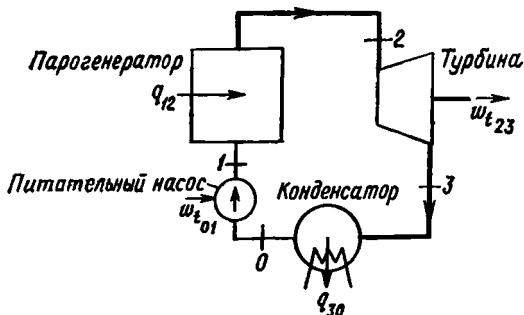


Рис. 9.10. Схема простой паросиловой установки.

схема простой паросиловой установки, а на рис. 9.11 — изменения состояния водяного пара на h, s -диаграмме. Свежий пар (состояние 2) поступает в адиабатную турбину, расширяется там до давления в конденсаторе p_0 (состояние 3) и далее изобарно конденсируется вплоть до линии кипения (состояние 0). Затем адиа-

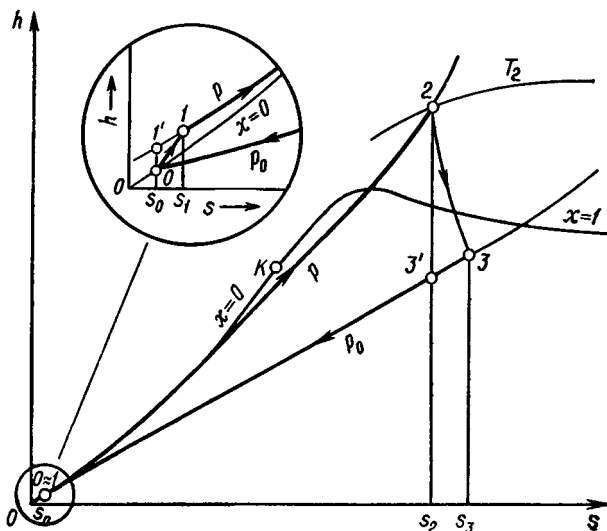


Рис. 9.11. Изменения состояния водяного пара в круговом процессе простой паросиловой установки.

батный питательный насос повышает давление конденсата до давления в парогенераторе p (состояние 1). Для упрощения будем пренебрегать падением давления в парогенераторе ($p_2 = p_1 = p$) и в конденсаторе ($p_3 = p_0$). Если учитывать необратимость процессов в турбине и питательном насосе, то расширение 23 неизэнтропно ($s_3 > s_2$), что в равной мере относится и к сжатию 01 ($s_1 > s_0$). Идеальный круговой процесс 01'23'0, линии изменений состояния которого состоят из двух изобар и двух изэнтроп, называется циклом Клаузиуса — Ренкина.

Применим к этому круговому процессу стационарно циркулирующего вещества Первый закон термодинамики. Для отдаваемой полезной работы (см. стр. 107) получим

$$-w_t = \frac{-P}{\dot{m}} = -(w_{t_{01}} + w_{t_{23}}) = q_{12} + q_{30},$$

где P — полезная мощность, а \dot{m} — массовый расход рабочего тела.

С учетом направления энергетических потоков имеем

$$-w_t = |w_{t_{23}}| - w_{t_{01}} = q_{12} - |q_{30}|,$$

т. е. получаемая полезная работа определяется разностью между работой турбины и затрачиваемой работой насоса, или, иначе, избытком подведенного в парогенераторе тепла q_{12} над теплом q_{30} , отведенным в конденсаторе.

Чтобы вычислить эти потоки энергии, применим Первый закон для открытых систем к четырем частным процессам, пренебрегая при этом изменениями кинетической и потенциальной энергий. К адиабатному *питательному* насосу при $q_{01} = 0$ должна подводиться удельная техническая работа

$$w_{t_{01}} = h_1 - h_0 = \frac{h_{1'} - h_0}{\eta_{sv}} \approx \frac{v_0'}{\eta_{sv}} (p - p_0),$$

где $\eta_{sv} \approx 0,75$ — изэнтропный к. п. д. насоса. Эта работа мала вследствие малости удельных объемов воды (в жидком состоянии), так что изобары в области жидкости располагаются на h, s -диаграмме очень близко друг к другу.

Для теплоподвода в *парогенераторе* в условиях поточного процесса справедливо соотношение

$$q_{12} = h_2 - h_1.$$

Техническая работа адиабатной турбины ($q_{23} = 0$) составит

$$-w_{t_{23}} = h_2 - h_3 = \eta_{sT} (h_2 - h_{3'}),$$

где η_{sT} — изэнтропный к. п. д. турбины.

Наконец, для теплоотвода в *конденсаторе* получим

$$|q_{30}| = h_3 - h_0.$$

Если заданы изэнтропные к. п. д. η_{sT} и η_{sv} то все величины можно вычислить с помощью h, s -диаграммы или таблиц водяного пара.

Получаемая *полезная работа* кругового процесса

$$-w_t = (-w_{t_{23}}) - w_{t_{01}} = h_2 - h_3 - (h_1 - h_0) = \eta_{sT} (h_2 - h_{3'}) - \frac{h_{1'} - h_0}{\eta_{sv}}$$

лишь незначительно отличается от технической работы турбины, так как работа, потребляемая насосом, очень мала.

Термический к. п. д. кругового процесса¹⁾

$$\eta_{\text{th}} = \frac{-w_t}{q_{12}} = \frac{(h_2 - h_3) - (h_1 - h_0)}{h_2 - h_1}$$

никогда не может достичь значения, равного единице, поскольку воспринятое тепло лишь частично состоит из эксергии (см. стр. 172), так что даже в обратимом круговом процессе подведенное тепло нельзя полностью преобразовать в полезную работу.

Для оценки энергетических преобразований в круговом процессе используем *эксергетический к. п. д.*

$$\eta_{e, \text{ц}} \equiv \frac{-P}{\dot{m} (e_2 - e_1)} = \frac{-w_t}{e_2 - e_1}.$$

Эта величина показывает, какая часть воспринятой в парогенераторе эксергии отдается в виде полезной работы. Если круговой процесс обратим, то $\eta_{e, \text{ц}} = 1$; отклонения от этого идеального значения характеризуют термодинамические потери. Чтобы эти потери распределить (по месту их проявления), запишем выражение полезной работы в следующем виде:

$$\begin{aligned} -w_t = h_2 - h_3 - (h_1 - h_0) &= e_2 - e_3 - (e_1 - e_0) + \\ &+ T_{0.c} [(s_2 - s_3) - (s_1 - s_0)] = e_2 - e_1 - (e_3 - e_0) - \\ &- T_{0.c} [(s_3 - s_2) + (s_1 - s_0)] \end{aligned}$$

или

$$-w_t = (e_2 - e_1) - (e_3 - e_0) - d_{e_{23}} - d_{e_{01}}. \quad (9.4)$$

Это соотношение описывает *эксергетический баланс кругового процесса*: полученная полезная работа равна эксергии $(e_2 - e_1)$, воспринятой в парогенераторе, за вычетом эксергии $(e_3 - e_0)$, отданной в конденсаторе, а также потерь эксергии $d_{e_{23}}$ в турбине и $d_{e_{01}}$ в питательном насосе (рис. 9.12). Для эксергетического к. п. д. кругового процесса с учетом соотношения (9.4) получим

$$\eta_{e, \text{ц}} = 1 - \frac{e_3 - e_0}{e_2 - e_1} - \frac{d_{e_{01}} + d_{e_{23}}}{e_2 - e_1}.$$

Как показывает рис. 9.12, потери эксергии $d_{e_{01}}$ в насосе незначительны по сравнению с потерями эксергии $d_{e_{23}}$ в паровой турбине, существенно возрастающими при уменьшении к. п. д. η_{s_T} .

¹⁾ Эта величина, по существу, не коэффициент полезного действия и потому в большей степени заслуживает другого названия — «коэффициент преобразования» или «тепломеханический коэффициент». — *Прим. ред.*

Эксергия, отданная конденсирующимся влажным паром в конденсаторе, составляет

$$e_3 - e_0 = (T_0 - T_{0.c}) (s_3 - s_0) = \frac{T_0 - T_{0.c}}{T_0} |q_{30}| = \frac{T_0 - T_{0.c}}{T_0} x_3 r_0. \quad (9.5)$$

Здесь $|q_{30}|$ — тепло, отведенное в конденсаторе, которое можно определить произведением паросодержания x_3 в конце расширения на энтальпию парообразования r_0 при температуре конденсации T_0 : $|q_{30}| = x_3 r_0$. Эксергия $e_3 - e_0$ частично передается охлаждающей воде и частично превращается при этом необратимом теплообмене в анергию. Однако слабо нагретая охлаждающая вода сбрасывается в окружающую среду без использования ее (очень малой) эксергии, и потому всю эксергию $e_3 - e_0$, отданную в конденсаторе, следует рассматривать как потерю эксергии. Как видно из уравнения (9.5), эту потерю эксергии можно уменьшить, если приближать температуру T_0 к температуре окружающей среды $T_{0.c}$. Этого можно достичь увеличением поверхности теплообмена конденсатора и расхода охлаждающей воды.

На T, s -диаграмме (рис. 9.12) площадь прямоугольника под изобарой 30 выражает тепло q_{30} , отданное конденсирующимся паром, и соответственно энергию, воспринятую охлаждающей водой. Этот энергопоток состоит только из анергии

$$|q_{30}| = b_2 - b_1 + d_e = b_2 - b_1 + (e_3 - e_0) + d_{e_{01}} + d_{e_{23}},$$

а именно из анергии $b_2 - b_1$, воспринимаемой водой с теплом q_{12} в парогенераторе, и из потерь эксергии d_e кругового процесса, т. е. из анергии, произведенной из эксергии вследствие необратимости. Следовательно, в конденсаторе должен быть отведен к окружающей среде весь балласт анергии. Чем больше анергии производится в паросиловой установке вследствие необратимости,

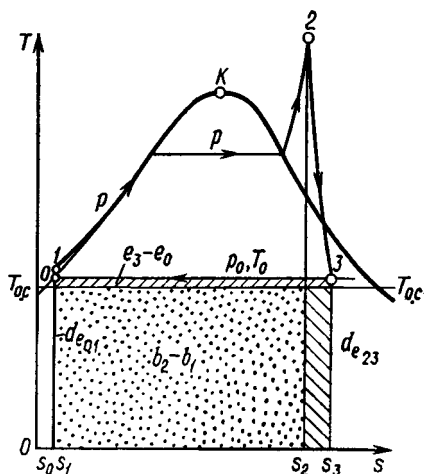


Рис. 9.12. Потери эксергии простой паросиловой установки.

тем больше должны быть размеры конденсатора и расход охлаждающей воды.

Пример 9.2. Для кругового процесса простой паросиловой установки заданы следующие параметры: давление в парогенераторе $p = 100$ бар, давление в конденсаторе $p_0 = 0,04$ бар, температура свежего пара $t_2 = 530^\circ \text{C}$, изэнтропный к. п. д. турбины $\eta_{sT} = 0,80$, к. п. д. питательного насоса $\eta_{sV} = 0,75$. Определить техническую работу турбины и насоса, энергию, подведенную и отведенную в форме тепла, и термический к. п. д. кругового процесса. Начнем с определения затраты работы на питательный насос

$$w_{t_{01}} = h_1 - h_0 = \frac{h_1' - h_0}{\eta_{sV}}.$$

Энтальпию h_1' находим на изобаре $p_1 = p = 100$ бар при условии $s_1' = s_0 = 0,423$ кДж/(кг·К). Интерполируя по табл. 9.2, получаем $h_1' = 131,5$ кДж/(кг), и, следовательно,

$$w_{t_{01}} = \frac{131,5 - 121,4}{0,75} = 13,5 \text{ кДж/кг.}$$

Таблица 9.2

Данные из таблиц воды и водяного пара

	$t, ^\circ\text{C}$	$p = 100$ бар	
		$h, \text{кДж/кг}$	$s, \text{кДж/(кг}\cdot\text{К)}$
$p_0 = 0,04$ бар			
$t_0 = 28,98^\circ\text{C}$			
$h_0' = 121,4$ кДж/кг			
$h_0'' = 2554,5$ кДж/кг			
$s_0' = 0,423$ кДж/(кг·К)	20	93,2	0,294
	30	134,7	0,433
$s_0'' = 8,476$ кДж/(кг·К)	40	176,3	0,568
	530	3450	6,695

В состоянии 1 за насосом на входе в парогенератор энтальпия воды составляет

$$h_1 = h_0 + w_{t_{01}} = 121,4 + 13,5 = 134,9 \text{ кДж/кг.}$$

Кроме того, из табл. 9.2 находим

$$t_1 = 30,05^\circ\text{C} \text{ и } s_1 = 0,434 \text{ кДж/(кг}\cdot\text{К).}$$

Для энергии, переданной в парогенераторе в форме тепла, получаем

$$q_{12} = h_2 - h_1 = 3450 - 135 = 3315 \text{ кДж/кг.}$$

Техническую работу турбины вычислим из соотношения

$$-w_{t_{23}} = h_2 - h_3 = \eta_{sT} (h_2 - h_3').$$

Конечное состояние $3'$ после изэнтропного ($s_{3'} = s_2$) расширения до давления p_0 в конденсаторе находится в области насыщения. Поэтому для него имеем (см. стр. 207)

$$\begin{aligned} h_{3'} &= h'_0 + (s_{3'} - s'_0) T_0 = h'_0 + (s_2 - s'_0) T_0 = \\ &= 121 + (6,695 - 0,423) 302,13 = 2016 \text{ кДж/кг.} \end{aligned}$$

Тогда получаем

$$-w_{t_{23}} = \eta_{s_T} (h_2 - h_{3'}) = 0,80 (3450 - 2016) = 1147 \text{ кДж/кг.}$$

Энтальпия в конце необратимого расширения (состояние 3) равна

$$h_3 = h_2 - w_{t_{23}} = 3450 - 1147 = 2303 \text{ кДж/кг.}$$

Это состояние также находится в области насыщения, причем паросодержание здесь составляет

$$x_3 = \frac{h_3 - h'_0}{h''_0 - h'_0} = \frac{2303 - 121}{2554 - 121} = 0,8968$$

и соответственно этому энтропия составляет

$$s_3 = s'_0 + x_3 (s''_0 - s'_0) = 7,645 \text{ кДж/(кг} \cdot \text{К).}$$

Тепло, отведенное в конденсаторе, равно

$$|q_{30}| = h_3 - h_0 = 2303 - 121 = 2182 \text{ кДж/кг.}$$

Отдаваемая полезная работа кругового процесса

$$-w_t = (-w_{t_{23}}) - w_{t_{01}} = 1147 - 13,5 = 1133 \text{ кДж/кг}$$

оказывается только немногим меньше работы турбины. Отсюда для термического к. п. д. следует

$$\eta_{th} = \frac{-w_t}{q_{12}} = 0,342.$$

Этот коэффициент не может служить мерой термодинамического совершенства кругового процесса, потому что тепло q_{12} принципиально не превратимо полностью в работу. Приведенный ниже эксергетический анализ позволяет выявить термодинамические потери.

Пример 9.3. Исследовать паросиловую установку, рассмотренную в примерах 9.1 и 9.2, используя понятие эксергии. Вычислить потери эксергии, составить диаграмму потоков эксергии и анергии. Для состояния окружающей среды принять $t_{0.c} = 12,0^\circ\text{C}$ и $p_{0.c} = 1,0$ бар.

Прежде всего определим данные для параметров рабочего тела в состоянии окружающей среды и в четырех «узловых» точках кругового процесса

(табл. 9.3). При этом для удельной эксергии e и удельной анергии b использованы соотношения

$$e = h - h_u - T_{o.c} (s - s_{o.c}) = h - b,$$

$$b = T_{o.c} (s - s_{o.c}) + h_u = h - e.$$

Таблица 9.3

Параметры состояния воды и водяного пара

Состояние	$t, ^\circ\text{C}$	$p, \text{бар}$	$h, \text{кДж/кг}$	$s, \text{кДж/(кг}\cdot\text{K)}$	$e, \text{кДж/кг}$	$b, \text{кДж/кг}$
о. с	12,0	1,0	50,5	0,180	0	50,5
O	28,98	0,04	121,4	0,423	1,6	119,8
I	30,05	100,0	134,9	0,434	12,0	122,9
2	530,00	100,0	3450	6,695	1542	1908
3	28,98	0,04	2303	7,645	124	2179

Эксергетический к. п. д. кругового процесса составляет

$$\eta_e = \frac{-w_t}{e_2 - e_1} = \frac{1133}{1542 - 12} = 0,740.$$

В соответствии с этим 26% эксергии, воспринятой рабочим телом в парогенераторе, превращается в анергию. Потери эксергии кругового процесса в целом равны

$$d_e = (e_2 - e_1) + w_t = 1530 - 1133 = 397 \text{ кДж/кг}.$$

Эта величина состоит из следующих отдельных потерь:

а) в питательном насосе

$$d_{e_{01}} = w_{t_{01}} + e_0 - e_1 = T_{o.c} (s_1 - s_0) = 3,5 \text{ кДж/кг} = 0,009d_e;$$

б) в турбине

$$d_{e_{23}} = e_2 - e_3 + w_{t_{23}} = T_{o.c} (s_3 - s_2) = 271 \text{ кДж/кг} = 0,683d_e;$$

в) в конденсаторе

$$d_{e_{30}} = e_3 - e_0 = 122 \text{ кДж/кг} = 0,308d_e.$$

Как видно из этих данных, потери эксергии $d_{e_{01}}$ в насосе незначительны.

По данным табл. 9.3 и примера 9.1 можно составить диаграмму потоков эксергии и анергии всей паросиловой установки (рис. 9.13). На этой диаграмме все потоки энергии, эксергии и анергии отнесены к массе водяного пара. Эксергетический к. п. д. установки равен

$$\eta_e = \frac{\dot{m} (-w_t)}{\dot{m}_B e_B} = \frac{\dot{m} (e_2 - e_1)}{\dot{m}_B e_B} \frac{-w_t}{e_2 - e_1} = \eta_{e, K} \eta_{e, Ц} = 0,391 \cdot 0,740 = 0,289.$$

т. е. более 70% эксергии, подведенной с топливом, здесь превращается в анергию. Значения и распределение потерь эксергии видны из рис. 9.13. Принимаемая эксергию, подведенную с топливом, равной 100%, для отдельных потерь эксергии получим результаты, сведенные в табл. 9.4. Эти данные четко показывают, что наибольшие потери эксергии происходят в парогенераторе (60,9%

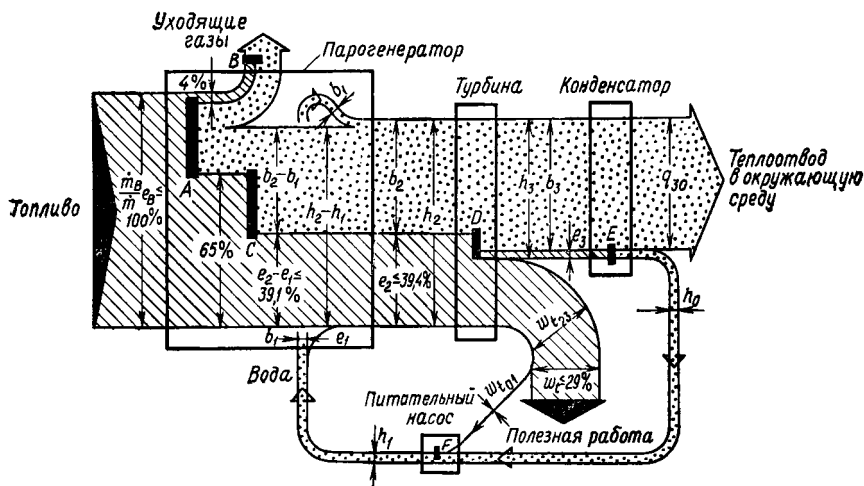


Рис. 9.13. Диаграмма потоков эксергии и анергии простой паросиловой установки.

Необратимое превращение эксергии в анергию: *A* — горение; *B* — уходящие газы; *C* — передача тепла водяному пару; *D* — турбина; *E* — конденсатор; *F* — питательный насос.

эксергии топлива). Именно здесь прежде всего целесообразно и необходимо совершенствование простой паросиловой установки.

Таблица 9.4

Потери эксергии простой паросиловой установки

Обозначения по рис. 9.13	Потери эксергии вследствие необратимости	Потери эксергии, отнесенные к эксергии топлива, %
<i>A</i>	При горении	31,0
<i>B</i>	С уходящими газами	4,0
<i>C</i>	При теплопередаче	25,9
<i>D</i>	В турбине	7,0
<i>E</i>	В конденсаторе	3,1
<i>F</i>	В питательном насосе	0,1

9.2.3. Общий эксергетический к. п. д.

и его ограничения, обусловленные конечной влажностью пара

Мерой термодинамического совершенства простой паросиловой установки на основе Второго закона служит общий эксергетический к. п. д.

$$\eta_e = \frac{-P}{\dot{m}_B e_B} = \frac{\dot{m}(-w_t)}{\dot{m}_B e_B} = \frac{\dot{m}(e_2 - e_1)}{\dot{m}_B e_B} \frac{-w_t}{e_2 - e_1} = \eta_{e, K} \eta_{e, ц}$$

Эта величина разделена здесь на два множителя: эксергетический к. п. д. парогенератора

$$\eta_{e, K} = \frac{\dot{m}}{\dot{m}_B} \frac{e_2 - e_1}{e_B} = \eta_{K} \frac{\Delta h_u}{e_B} \left(1 - \frac{T_{o.c}}{T_m} \right)$$

и эксергетический к. п. д. кругового процесса

$$\eta_{e, ц} = \frac{-w_t}{e_2 - e_1} = 1 - \frac{T_0 - T_{o.c}}{T_0} \frac{|q_{30}|}{e_2 - e_1} - \frac{d_{e_{01}} + d_{e_{23}}}{e_2 - e_1}$$

При этом оказывается $\eta_{e, ц} \approx 0,8$, что довольно благоприятно, но $\eta_{e, K} \approx 0,4$ недостаточно велик, что связано с большими потерями эксергии в парогенераторе. В соответствии с приведенными соотношениями для получения высокого к. п. д. паросиловой установки следует стремиться к выполнению следующих требований:

1. Среднетермодинамическая температура T_m водяного пара при теплоподводе должна быть возможно более высокой.

2. Температура конденсации T_0 должна в наибольшей степени приближаться к температуре окружающей среды.

3. Потери эксергии $d_{e_{23}}$ в турбине должны по возможности снижаться за счет повышения к. п. д. турбины η_{s_T} ; потери эксергии $d_{e_{01}}$ в питательном насосе по сравнению с этим не имеют существенного значения.

Температура свежего пара T_2 ограничена прочностью материалов, поэтому при заданном T_2 величина T_m может быть увеличена только путем повышения давления p в парогенераторе (см. стр. 448). Как видно из T, s -диаграммы (рис. 9.14), при этом состояние 2 свежего пара смещается в сторону меньших значений энтропии и соответственно сдвигается влево также состояние 3 отработавшего пара — к меньшим значениям паросодержания x_3 . Однако здесь имеется предел, определяемый техническими причинами: влажность пара в конце расширения, так называемая *конечная влажность* $1 - x_3$, не должна превышать значений $1 - x_3 = 0,10 \div 0,12$. При более высокой конечной влажности пара в последних ступенях турбины происходит конденсация пара

в виде капель, приводящая к эрозии лопаток турбины, а также к газодинамически неблагоприятным последствиям, снижающим η_{sT} .

Конечное паросодержание x_3 зависит от состояния свежего пара (T_2, p), температуры конденсации T_0 и к. п. д. турбины η_{sT} :

$$x_3 = x_3(T_2, p, T_0, \eta_{sT}).$$

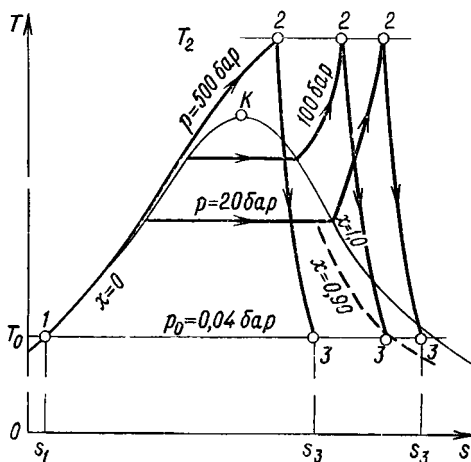


Рис. 9.14. Смещение состояния 3 отработавшего пара при повышении давления p свежего пара.

Если для повышения эксергетического к. п. д. установки в соответствии со сформулированными выше требованиями повышать давление p свежего пара, снижать температуру конденсации T_0 и увеличивать к. п. д. турбины η_T , то конечное паросодержание x_3 соответственно снижается, достигая недопустимо малых значений. Вместе с тем если при заданных температурах T_2 и T_0 выбрать допустимое минимальное значение x_3 (например, $x_3 = 0,90$), то давление свежего пара p будет существенно ограничено. На рис. 9.15 приведена зависимость давления p , обеспечивающего определенные значения x_3 , от температуры свежего пара t_2 . Как видно из этих данных, соблюдение определенного конечного паросодержания x_3 приводит к значительно более низким давлениям свежего пара, чем оптимальные значения $p_{\text{опт}}$ по табл. 9.1, соответствующие максимальным значениям T_m .

Таким образом, давление свежего пара p не свободно выбираемая переменная, а предопределяется «внешними» параметрами: температурой свежего пара t_2 (в зависимости от выбора конструкционных материалов), допустимым конечным паросодержа-

нием x_3 и достижимым к. п. д. турбины η_{sT}^1). Зависимость p от x_3 ограничивает повышение давления свежего пара, что приводит к существенному ограничению T_m и вместе с тем значений эксер-

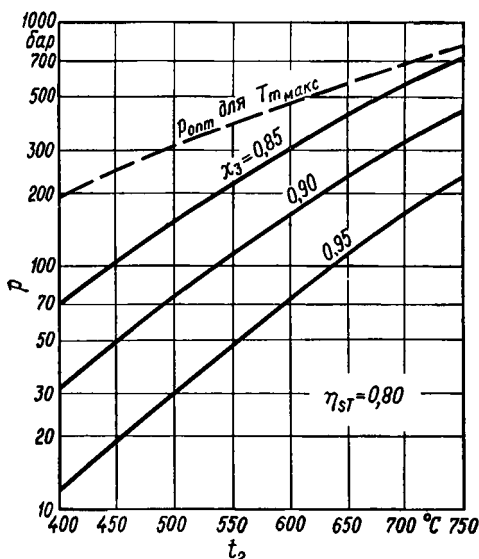


Рис. 9.15. Давление p свежего пара в зависимости от температуры t_2 при различных конечных паросодержаниях x_3 и постоянных значениях $\eta_{sT} = 0,80$, $p_0 = 0,04$ бар.

гетических к. п. д. $\eta_{e,к}$ и η_e . На рис. 9.16 приведены графики η_e , $\eta_{e,к}$, $\eta_{e,ц}$ и p в зависимости от t_2 при $x_3 = 0,90$, $\eta_{sT} = 0,85$, $\eta_{sV} = 0,75$ и $p_0 = 0,04$ бар. Как видно из этих данных, даже значительное увеличение температуры свежего пара t_2 очень мало повышает эксергетический к. п. д. установки. По данным рис. 9.16 простая паросиловая установка при очень высокой температуре свежего пара t_2 может достичь общего к. п. д. η_e , едва превышающего 30%.

Повышение к. п. д. турбины η_{sT} при ограниченном паросодержании x_3 также не приводит к сколь-нибудь заметному улучшению общего к. п. д. установки. Это видно из рис. 9.17: при повышении η_{sT} увеличивается к. п. д. кругового процесса $\eta_{e,ц}$, но одновременно снижается давление свежего пара p , а вместе с ним и к. п. д. парогенератора $\eta_{e,к}$, так что произведение $\eta_e = \eta_{e,к} \eta_{e,ц}$

¹⁾ В теплотехнике устанавливаемые таким приемом взаимосогласованные значения p и t_2 называют сопряженными начальными параметрами паросиловой установки. — Прим. ред.

остается практически неизменным. Этот результат снова подтверждает, что эффективность простой паросиловой установки может быть существенно повышена не путем совершенствования

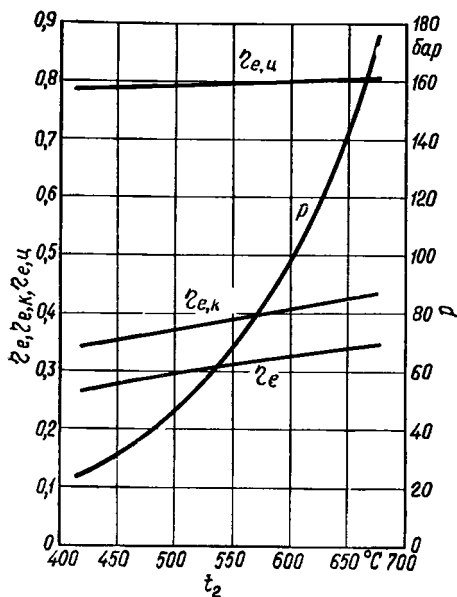


Рис. 9.16. Эксергетические к.п.д. η_e , $\eta_{e,k}$ и $\eta_{e,u}$, а также давление p свежего пара в зависимости от t_2 при $x_3 = 0,90$, $p_0 = 0,04$ бар, $\eta_{sT} = 0,85$, $\eta_{sv} = 0,75$.

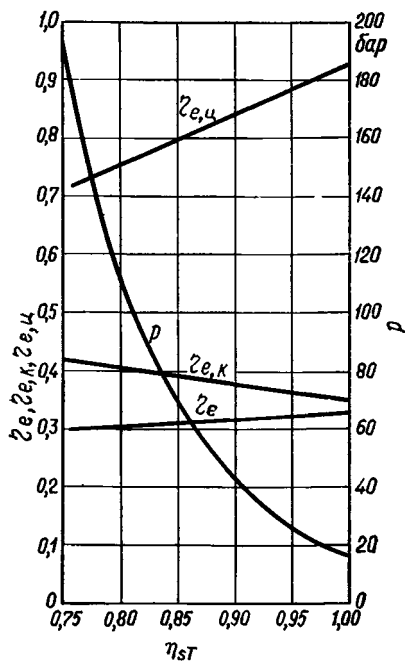


Рис. 9.17. Эксергетические к.п.д. η_e , $\eta_{e,k}$ и $\eta_{e,u}$, а также давление p свежего пара в зависимости от изэнтропного к.п.д. турбины η_{sT} при $t_2 = 550^\circ\text{C}$, $x_3 = 0,90$, $p_0 = 0,04$ бар, $\eta_{sv} = 0,75$.

турбины, где потери эксергии и без того невелики, а посредством мер, снижающих большие потери эксергии в парогенераторе.

9.3. СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОСТОЙ ПАРОСИЛОВОЙ УСТАНОВКИ

Для снижения больших потерь эксергии, возникающих в парогенераторе при горении и при передаче тепла от продуктов сгорания к водяному пару, имеются два эффективных мероприятия: промежуточный перегрев пара и комбинированный подогрев воздуха и питательной воды. Обе эти меры приводят к повышению

среднетермодинамической температуры T_m рабочего тела при восприятии тепла и тем самым к повышению эксергетического к. п. д. парогенератора $\eta_{e,к}$.

9.3.1. Промежуточный перегрев пара

Как показано в разд. 9.2.3 (стр. 461), допустимое минимальное паросодержание x_3 в конце расширения ограничивает давление свежего пара p настолько, что его значения оказываются

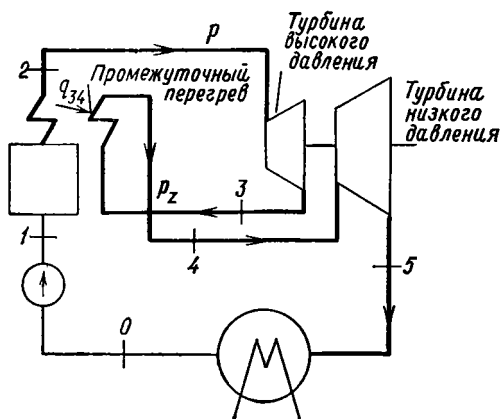


Рис. 9.18. Схема паросиловой установки с промежуточным перегревом пара.

существенно ниже оптимального давления, обеспечивающего максимум T_m . Этого ограничения можно избежать, применяя промежуточный перегрев пара. При этом пар, поступающий из парогенератора, расширяется сначала в турбине высокого давления до промежуточного давления $p_3 = p_z$, а затем снова направляется в парогенератор и перегревается до температуры T_4 , обычно совпадающей с температурой T_2 . После этого пар расширяется во второй турбине (низкого давления) до давления в конденсаторе p_0 (рис. 9.18 и 9.19). В состоянии 5, т. е. в конце расширения, пар имеет большую энтропию s_5 и соответственно повышенное паросодержание x_5 , так что не возникает опасности выпадения капель и эрозии лопаток последних ступеней турбины низкого давления.

Применение промежуточного перегрева позволяет существенно повысить давление в парогенераторе с сохранением допустимой конечной влажности пара. При этом повышается температурный уровень пара в парогенераторе, что снижает потери эксергии при передаче тепла от продуктов сгорания к пару. Здесь улучшение проявляется в повышении величины среднетермодинамической

температуры T_m пара по сравнению с процессом без промежуточного перегрева, протекающим (для предотвращения высокой конечной влажности пара) при существенно более низком давлении в парогенераторе. Повышение T_m при промежуточном перегреве

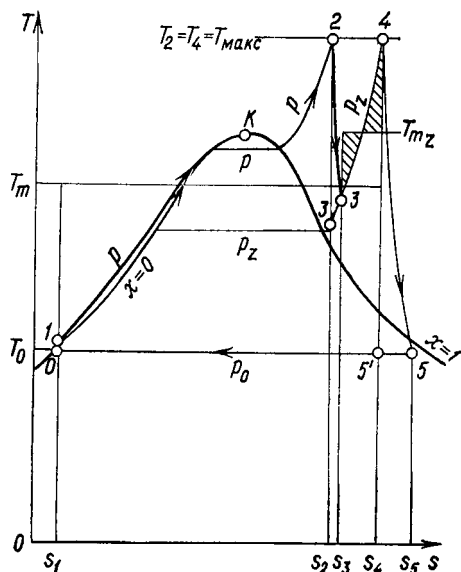


Рис. 9.19. Изменения состояния водяного пара в процессе с промежуточным перегревом пара (T_m — среднетермодинамическая температура общего теплоподвода; T_{mz} — среднетермодинамическая температура теплоподвода в промежуточном перегревателе).

вызвано двумя причинами: повышением давления p в парогенераторе и дополнительным теплоподводом в промежуточном перегревателе, связанным с высокой средней температурой (рис. 9.19)

$$T_{mz} = \frac{h_4 - h_3}{s_4 - s_3}.$$

В паросиловой установке с промежуточным перегревом для исключения опасности эрозии лопаток в последних ступенях турбины низкого давления часто принимают конечную влажность пара $1 - x_3$ всего лишь около 5%. При очень высоких давлениях в парогенераторе, например при сверхкритических давлениях, применяют ради этого двукратный промежуточный перегрев. Точные расчеты должны учитывать падение давления пара в парогенераторе и в промежуточном пароперегревателе, но для упрощения наших рассуждений, имеющих лишь принципиальный

характер, будем этим пренебрегать и изменения состояния 12 и 34 принимать изобарными.

Пример 9.4. Паросиловая установка, рассмотренная в примерах 9.1—9.3, должна быть улучшена введением промежуточного перегрева пара. Давление в парогенераторе составляет теперь $p = 180$ бар (вместо 100 бар), давление промежуточного перегрева $p_z = 28$ бар. Температура свежего пара, как и ранее, $t_2 = t_4 = 530^\circ \text{C}$. Для турбины высокого давления изэнтропный к. п. д. $\eta_{s_T}^{HD} = 0,79$, для цилиндра низкого давления $\eta_{s_T}^{ND} = 0,84$. К. п. д. питательного насоса $\eta_{s_V} = 0,75$, давление в конденсаторе $p_0 = 0,04$ бар. Параметры состояния воды и водяного пара принимаются по табл. 9.2 и 9.5.

Таблица 9.5

Выписка из таблиц водяного пара

$p = 28$ бар			$p = 180$ бар		
$t, ^\circ\text{C}$	$h, \text{кДж/кг}$	$s, \text{кДж/(кг}\cdot\text{К)}$	$t, ^\circ\text{C}$	$h, \text{кДж/кг}$	$s, \text{кДж/(кг}\cdot\text{К)}$
230	2834	6,2738	20	100,7	0,292
240	2865	6,3331	30	142,0	0,431
280	2950	6,4903	40	183,3	0,565
290	2976	6,5374	530	3359	6,337
530	3525	7,3533			

Расчет кругового процесса начнем с питательного насоса, для которого потребляемая работа равна

$$w_{t_{01}} = \frac{h_1 - h_0}{\eta_{s_V}} = \frac{139,2 - 121,4}{0,75} = 23,7 \text{ кДж/кг.}$$

Параметры состояния воды за насосом ($p_1 = p = 180$ бар) при этом составляют

$$h_1 = h_0' + w_{t_{01}} = 121,4 + 23,7 = 145,1 \text{ кДж/кг}$$

и

$$s_1 = 0,441 \text{ кДж/(кг}\cdot\text{К)}.$$

Для технической работы турбины высокого давления получаем

$$-w_{t_{23}} = \eta_{s_T}^{HD} (h_2 - h_{3'}) = 0,79 (3359 - 2867) = 389 \text{ кДж/кг.}$$

Здесь энтальпия $h_{3'}$ (состояние 3' на изобаре $p_z = 28$ бар) определена по условию $s_{3'} = s_2 = 6,337 \text{ кДж/(кг}\cdot\text{К)}$. Состояние 3 пара на выходе из турбины высокого давления, относящееся к той же изобаре, характеризуется параметрами

$$h_3 = h_2 + w_{t_{23}} = 2970 \text{ кДж/кг,}$$

а также

$$s_3 = 6,527 \text{ кДж/(кг}\cdot\text{К)}, \quad t_3 = 287,9^\circ\text{C.}$$

По аналогии с этим для турбины низкого давления получаем

$$-w_{t_{45}} = \eta_{s_T}^{ND} (h_4 - h_5) = \eta_{s_T}^{ND} [h_4 - h_0' - T_0 (s_4 - s_0')] = \\ = 0,84 [3525 - 121 - 302,13 (7,353 - 0,423)] = 1100 \text{ кДж/кг.}$$

Конечная влажность пара 1 — x_5 невелика, так как здесь

$$x_5 = \frac{h_5 - h_0'}{h_0'' - h_0'} = \frac{h_4 + w_{t_{45}} - h_0'}{h_0'' - h_0'} = \frac{3525 - 1100 - 121}{2554 - 121} = 0,947.$$

Полезная работа кругового процесса составит

$$-w_t = (-w_{t_{23}}) + (-w_{t_{45}}) - w_{t_{01}} = 1465 \text{ кДж/кг.}$$

Пар при давлении в парогенераторе $p = 180$ бар получает энергию в форме тепла

$$q_{12} = h_2 - h_1 = 3359 - 145 = 3214 \text{ кДж/кг,}$$

а также тепло в промежуточном пароперегревателе

$$q_{34} = h_4 - h_3 = 3525 - 2970 = 555 \text{ кДж/кг.}$$

Поскольку давление в парогенераторе больше по сравнению с указанным в примере 9.1, среднетермодинамическая температура рабочего тела при восприятии тепла в парогенераторе составляет

$$T_{mK} = \frac{h_2 - h_1}{s_2 - s_1} = \frac{3214}{6,337 - 0,441} = 545,1 \text{ К,}$$

или $t_{mK} = 272^\circ \text{C}$, что выше, чем $t_m = 257^\circ \text{C}$ в примере 9.1. К тому же тепло q_{34} воспринимается в промежуточном пароперегревателе при еще более высокой средней температуре

$$T_{mZ} = \frac{h_4 - h_3}{s_4 - s_3} = \frac{555}{7,353 - 6,527} = 671,9 \text{ К,}$$

или $t_{mZ} = 398,8^\circ \text{C}$, и поэтому среднетермодинамическая температура T_m общего подвода тепла (в парогенераторе и промежуточном пароперегревателе) еще выше, чем T_{mK} . Здесь получается

$$T_m = \frac{(h_2 - h_1) + (h_4 - h_3)}{(s_2 - s_1) + (s_4 - s_3)} = 564,7 \text{ К,} \quad (9.6)$$

или $t_m = 291,6^\circ \text{C}$.

Эксергетический к. п. д. парогенератора

$$\eta_{e,K} = \frac{\Delta h_u}{e_B} \eta_K \left(1 - \frac{T_{o.c}}{T_m} \right) = 0,942 \cdot 0,90 \left(1 - \frac{285,15}{564,7} \right) = 0,420$$

по сравнению с примером 9.1 ($\eta_{e,K} = 0,391$) увеличился. Это улучшение объясняется уменьшением потерь эксергии при теплообмене в парогенераторе-

Для эксергетического к. п. д. кругового процесса получаем

$$\eta_{e, \text{ц}} = \frac{-w_t}{(e_2 - e_1) + (e_4 - e_3)} = \frac{1465}{1533 + 319} = 0,791,$$

а поэтому общий к. п. д. установки оказывается равным

$$\eta_e = \eta_{e, \text{ц}} \eta_{e, \text{к}} = 0,332.$$

При заданном давлении p в парогенераторе и допустимых наибольших температурах $T_2 = T_4$ средняя температура T_m в соответствии с уравнением (9.6) зависит также от выбора промежуточного давления p_Z , принятого здесь равным 28 бар. По Траупелю¹⁾ для получения возможно более высоких средних температур T_m промежуточное давление p_Z следует выбирать так, чтобы для температуры T_3 в начале промежуточного перегрева соблюдалось условие

$$T_3 = T_m.$$

В рассмотренном примере $t_m = 291,6^\circ \text{C}$ и $t_3 = 287,9^\circ \text{C}$, т. е. указанное условие выполняется достаточно хорошо.

9.3.2. Комбинированный подогрев воздуха и питательной воды

Рассмотренный в предыдущем разделе промежуточный перегрев пара устраняет жесткую зависимость давления в парогенераторе от конечного паросодержания на выходе из турбины и дает возможность использовать пар высокого давления. Связанное с этим повышение среднетермодинамической температуры T_m уменьшает температурный напор между продуктами сгорания и водяным паром, что снижает потери эксергии при теплообмене. Для уменьшения потерь эксергии также и при горении применяется уже рассмотренный в разд. 8.4.5 *подогрев воздуха*, когда поступающий из окружающей среды для сжигания топлива воздух подогревается уходящими газами (рис. 9.20). Таким образом, необходимая для подогрева энергия отводится от уходящих газов и подводится к воздуху путем внутреннего (регенеративного) теплообмена.

Подогрев воздуха существенно уменьшает потери эксергии при адиабатном горении, и поэтому образующиеся продукты сгорания имеют более высокую энергию, чем без подогрева воздуха. Вместе с тем больше эксергии может быть передано и водяному пару. Однако если состояние 1 питательной воды на входе и состояние 2 свежего пара на выходе оставить неизменными, то эксергетический к. п. д. парогенератора

$$\eta_{e, \text{к}} = \eta_{\text{к}} \frac{\Delta h_u}{e_B} \frac{e_2 - e_1}{h_2 - h_1} = \eta_{\text{к}} \frac{\Delta h_u}{e_B} \left(1 - \frac{T_{\text{о.с}}}{T_m} \right),$$

¹⁾ Traupel W., Thermische Turbomaschinen, Bd. 1, 2. Aufl., Springer, Berlin — Göttingen — Heidelberg, 1966, S. 46—47.

несмотря на подогрев воздуха, также не изменится, потому что остается прежней эксергия $e_2 - e_1$, воспринимаемая водой. Дополнительная эксергия продуктов сгорания, следовательно, здесь бесполезна для воды: потери эксергии при теплообмене вследствие увеличения разности температур между более горячими продуктами сгорания и водой с неизменной температурой уничтожают

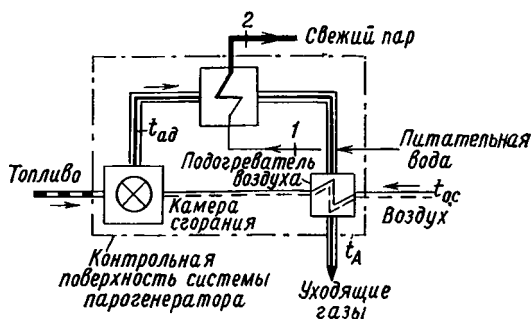


Рис. 9.20. Схема регенеративного подогрева воздуха уходящими газами.

эксергию, дополнительно полученную при сгорании топлива. Подогрев воздуха, таким образом, не достигает цели, если одновременно не повышается температурный уровень воды в парогенераторе.

Состояние 2 свежего пара ограничивается отмеченными в разд. 9.2.1 причинами, и температура T_m может быть увеличена только повышением температуры питательной воды t_1 , т. е. вода должна подогреваться до поступления ее в парогенератор. Для осуществления такого подогрева может быть использован в качестве энергоносителя только водяной пар, так как запас энергии уходящих газов используется для подогрева воздуха. Дальнейший внутренний теплообмен здесь возможен между частью потока пара, отбираемого из турбины, и подогреваемой питательной водой. Такой *регенеративный подогрев питательной воды* с помощью отбора пара следует всегда комбинировать с подогревом воздуха, поскольку подогрев воздуха без подогрева питательной воды, как только что было показано, бесполезен.

Для разъяснения принципа регенеративного подогрева питательной воды рассмотрим схему паросиловой установки по рис. 9.21. Свежий пар при массовом расходе \dot{m} поступает в турбину, где расширяется от начального давления p до промежуточного давления p_E , называемого давлением отбора. Затем часть потока пара в количестве $\mu\dot{m}$ отводится от турбины в подогреватель питательной воды, тогда как остальной поток пара $(1 - \mu)\dot{m}$

расширяется в турбине до давления в конденсаторе p_0 . Отбираемый пар (состояние E) отдает в подогревателе часть своего запаса энергии в форме тепла питательной воде, которая вследствие этого нагревается от температуры t_1 до t_V . При этом пар в подогревателе конденсируется и охлаждается до температуры t_F , которая лишь немногим выше t_1 . Конденсат дросселируется и смешивается с потоком воды, поступающей из конденсатора. На рис. 9.22 пока-

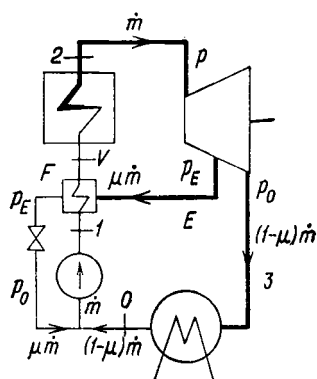


Рис. 9.21. Схема паросиловой установки с подогревателем питательной воды.

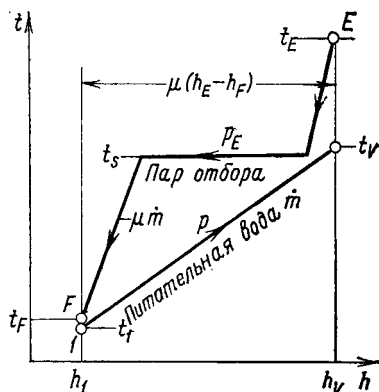


Рис. 9.22. Изменение температур отбираемого пара и питательной воды в подогревателе, отнесенное к удельной энтальпии питательной воды.

заны изменения температуры отбираемого пара и питательной воды в подогревателе в сопоставлении с удельной энтальпией питательной воды. Из энергобаланса адиабатного подогревателя

$$\dot{m} (h_V - h_1) = \mu \dot{m} (h_E - h_F)$$

можно определить долю μ отбираемого пара по отношению к общему потоку пара.

Благодаря подогреву питательной воды температурный уровень пара в парогенераторе повышается. Потери эксергии при теплообмене становятся меньше, и выигрыш эксергии при горении с подогретым воздухом оказывается полезным для водяного пара: энергия $h_2 - h_V$, воспринимаемая водяным паром от продуктов сгорания в форме тепла, имеет повышенный запас эксергии, тогда как энергия $h_V - h_1$ с малым запасом эксергии $e_V - e_1$ и большим содержанием энергии $b_V - b_1$ воспринимается питательной водой от отбираемого пара (рис. 9.23). При повышении температуры подогрева t_V (и соответственно при возрастании энталь-

Общий к. п. д. установки

$$\eta_e = \eta_{e, \kappa} \eta_{e, \mu}$$

достигает при определенной температуре подогрева максимального значения (рис. 9.24). Дальнейшее повышение выше *оптимального*

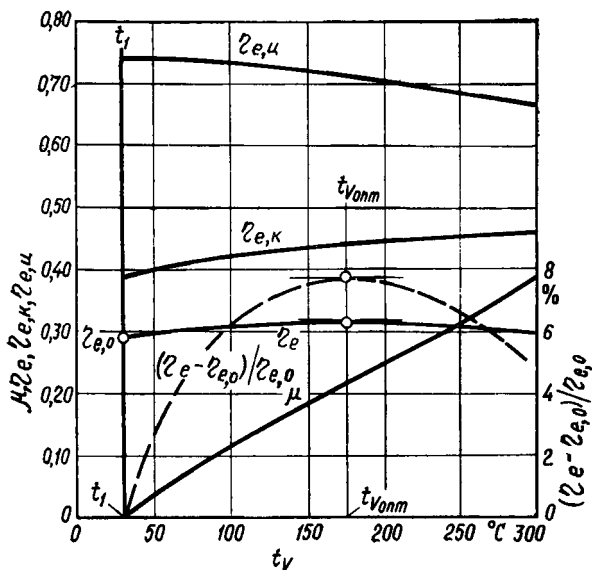


Рис. 9.24. Эксергетические к.п.д. $\eta_e, \eta_{e, \kappa}$ и $\eta_{e, \mu}$, а также доля отбираемого пара в зависимости от температуры питательной воды при одном подогревателе.

— — — относительное увеличение $(\eta_e - \eta_{e,0}) / \eta_{e,0}$ общего эксергетического к. п. д. вследствие подогрева питательной воды.

ной температуры подогрева не имеет смысла, потому что тогда уменьшение потерь эксергии в парогенераторе отстает от увеличения потерь эксергии при теплообмене в подогревателе и общий к. п. д. установки снижается.

Потери эксергии при передаче тепла в подогревателе можно уменьшить, если предусмотреть не один, а несколько подогревателей и соответствующее число отборов пара из турбины. При этом можно лучше согласовать изменения температур различных потоков отбираемого пара с изменением температуры подогреваемой питательной воды. При увеличении числа ступеней подогрева повышается оптимальная температура подогрева, а также возрастает общий эксергетический к. п. д., но эти изменения проявляются тем слабее, чем больше число уже имеющихся подогревате-

лей. Существует поэтому определенное число подогревателей и отборов, превышение которого не оправдывается по экономическим соображениям. Выбор давлений в отборах и оптимальное распределение подогрева по ступеням подогревателей здесь не рассматриваются¹⁾.

9.3.3. Современная паротурбинная электростанция

Рассмотренные в двух последних разделах меры по улучшению паросиловых установок используются на современных паротурбинных тепловых электростанциях совместно. Такие станции имеют высокоразвитую сложную техническую структуру. На рис. 9.25 показана так называемая принципиальная тепловая схема современной паротурбинной тепловой электростанции. Эта схема предусматривает однократный промежуточный перегрев пара и девять отборов пара для подогрева питательной воды. Другие детали схемы здесь не рассматриваются; можно указать обстоятельную книгу Шрёдера²⁾, подробно освещающую техническое состояние теплоэнергетики и направления ее развития³⁾.

9.4. ГАЗОСИЛОВЫЕ УСТАНОВКИ

Газосиловыми называют теплосиловые установки с газообразным (во всей области изменения состояния) рабочим телом. К ним относятся газотурбинные установки и двигатели внутреннего сгорания⁴⁾. В дальнейшем ограничимся термодинамическим исследованием только *газотурбинных установок*, среди которых различают установки открытого и закрытого типа (рис. 9.26). В закрытой газотурбинной установке рабочее тело

¹⁾ Об этом см., например, Traupel W., Thermische Turbomaschinen, Bd. 1, 2. Aufl. Springer, Berlin—Göttingen—Heidelberg, 1966, S. 42—46; Lier, van J. J. C., Der Exergiebegriff im Kraftwerksbetrieb, und Bergmann E., Schmidt K. R., Zur kostenwirtschaftlichen Optimierung der Wärmeaustauscher für die regenerative Speisewasservorwärmung. Обе эти работы см. в кн. Energie und Exergie, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1965. (Русский перевод: сб. «Энергия и эксергия» изд-во «Мир», М., 1968.)

²⁾ Schröder K., Grosse Dampfkraftwerke, 2 Bd., Die Lehre vom Kraftwerksbau, Springer, Berlin—Göttingen—Heidelberg, 1962.

³⁾ Этим важным вопросам посвящена обширная отечественная литература. Здесь можно, например, указать следующие работы: Рыжкин В. Я., Тепловые электрические станции, изд-во «Энергия», М., 1967; Маргулова Т. X., Атомные электростанции, изд. 2, изд-во «Высшая школа», М., 1974; Кендысь П. Н., Теплоэнергетические установки электростанций, Изд-во ЛГУ, 1975; Стерман Л. С., Шарков А. Т., Тевлин С. А., Тепловые и атомные электростанции, Атомиздат, М., 1975.— *Прим. ред.*

⁴⁾ К этой же группе относятся двигатели внешнего сгорания (тоже с внешним подогревом, поскольку в них может использоваться ядерное топливо и солнечное излучение), например двигатели Стирлинга.— *Прим. ред.*

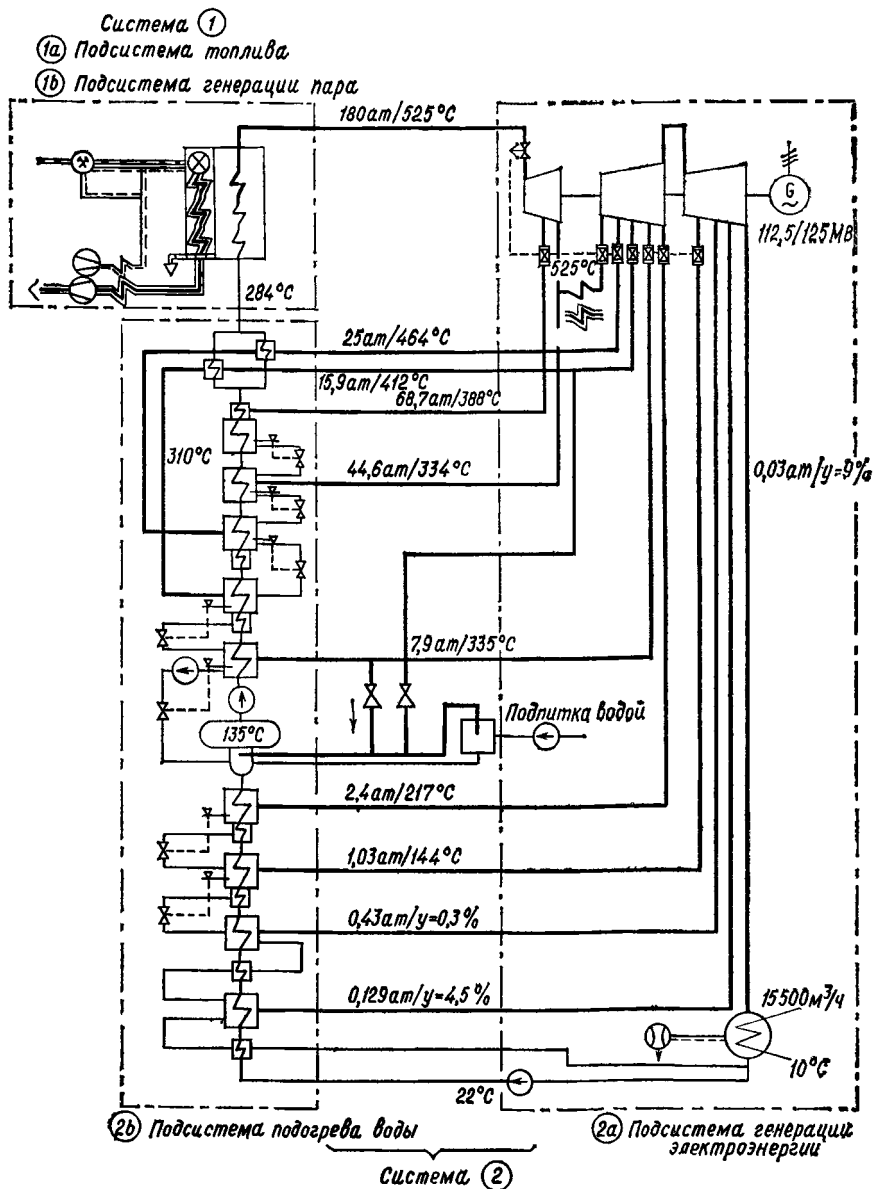


Рис. 9.25. Принципиальная тепловая схема современной паротурбинной электростанции (по Шрёдеру).

Величина $\gamma=1-x$ обозначает влажность пара (1 ат $\approx 0,981$ бар).

теплового двигателя совершает круговой процесс. В открытой газотурбинной установке в отличие от этого рабочим телом двигателя служат продукты сгорания топлива, причем теплообмен между продуктами сгорания и каким-либо другим телом отсутствует.

Преимуществом открытой газотурбинной установки по сравнению с закрытой является меньшая стоимость. Недостаток ее

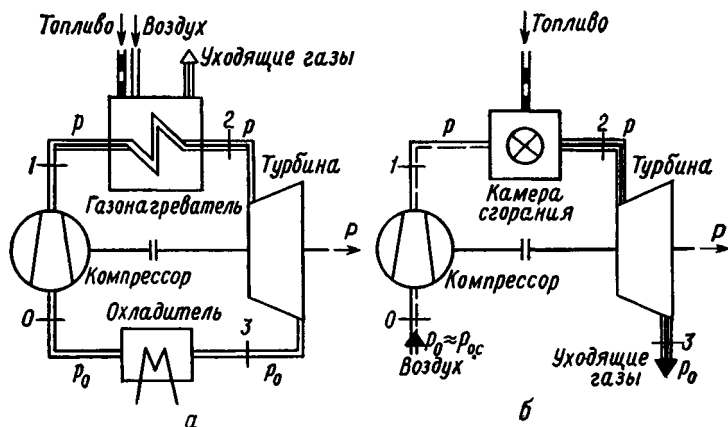


Рис. 9.26. Схемы простых газотурбинных установок.
а — закрытая; б — открытая.

состоит в том, что турбина может загрязняться примесями продуктов сгорания. В закрытых газотурбинных установках нет принципиальных ограничений по выбору рабочего тела, а круговой процесс (цикл) может протекать также и при повышенных давлениях, поскольку давление p_0 на всасывании в компрессор может и не совпадать с атмосферным давлением. При повышенном уровне давлений можно достичь большей полезной мощности, чем в открытых газотурбинных установках; изменение уровня давлений позволяет также более просто регулировать мощность. Построенные до сих пор газотурбинные установки работают, однако, преимущественно по технически более простому открытому процессу. Такие установки (обычно небольшой мощности) отличаются быстрым запуском и служат главным образом для аварийного электроснабжения и компенсации пиковых нагрузок. Газотурбинные установки с закрытым процессом, быть может, получат развитие в сочетании с ядерным реактором (как источником энергии); в качестве рабочего тела перспективным представляется здесь гелий.

9.4.1. Закрытая газотурбинная установка

Закрытая газотурбинная установка по своей структуре подобна простой паросиловой установке. Ее основные элементы — компрессор, газонагреватель, газовая турбина и охладитель — соответствуют питательному насосу, парогенератору, паровой турбине и конденсатору паросиловой установки. Поэтому термодинамический анализ закрытой газотурбинной установки может быть проведен аналогично анализу простой паросиловой установки. Примем, что рабочее тело представляет собой идеальный газ при постоянной теплоемкости c_p^0 , что справедливо, например, для

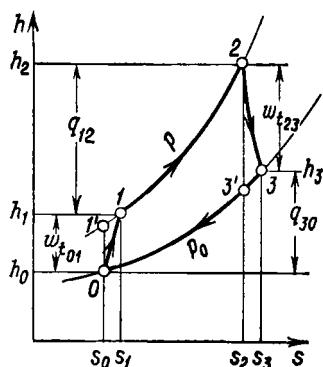


Рис. 9.27. Изменения состояния газа в круговом процессе закрытой газотурбинной установки.

от турбины к компрессору возникают механические потери на трение; учтем их, считая полезной только часть $\eta_m w_{t_{23}}$ работы турбины:

$$-w_t = \eta_m (-w_{t_{23}}) - w_{t_{01}},$$

где η_m — механический к. п. д. передачи работы.

Так как компрессор и турбина — открытые адиабатные системы, то для стационарного поточного процесса (рис. 9.27) из Первого закона термодинамики следует

$$-w_t = \eta_m (h_2 - h_3) - (h_1 - h_0) = \eta_m \eta_{s_T} (h_2 - h_3) - \frac{h_1 - h_0}{\eta_{s_V}}.$$

Входящие в это соотношение изэнтропные разности энтальпий для идеального газа при постоянной теплоемкости c_p^0 определяются

одноатомного газа — гелия. При этом допущении значительно упрощаются соотношения, выражающие основные взаимосвязи в системе. Будем пренебрегать далее снижением давления газа в газонагревателе и охладителе, но учтем неизэнтропность сжатия в адиабатном компрессоре и расширения в адиабатной турбине. На рис. 9.27 показано изменение параметров газа при этих условиях. Внутренне обратимый круговой процесс $01'23'0$, состоящий из двух изобар и двух изэнтроп, называют *циклом Джоуля*.

Полезная работа ($-w_t$) кругового процесса определяется разностью между работой $w_{t_{23}}$ турбины и работой $w_{t_{01}}$, необходимой для привода компрессора. При передаче работы $w_{t_{01}}$

возникают механические потери на трение; учтем их, считая полезной только часть $\eta_m w_{t_{23}}$ работы турбины:

выражениями

$$h_2 - h_3 = c_p^0 (T_2 - T_3) = c_p^0 T_2 \left(1 - \frac{1}{\lambda}\right)$$

и

$$h_1 - h_0 = c_p^0 (T_1 - T_0) = c_p^0 T_0 (\lambda - 1),$$

где

$$\lambda = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{(x-1)/x} = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{R/c_p^0}.$$

Для полезной работы при этом получаем

$$-w_t = c_p^0 T_0 \left[\eta_m \eta_{sT} \frac{T_2}{T_0} \left(1 - \frac{1}{\lambda}\right) - \frac{\lambda - 1}{\eta_{sV}} \right]. \quad (9.7)$$

При возрастании отношения давлений p/p_0 и величины λ увеличиваются работа турбины и работа компрессора. Однако работа компрессора растет быстрее, чем работа турбины, так что имеется *оптимальное отношение давлений*, при котором полезная работа достигает максимума. Из условия

$$\partial w_t / \partial \lambda = 0$$

для этого благоприятного отношения давлений найдем

$$\lambda_{\text{опт}} = \left(\frac{p}{p_0}\right)_{\text{опт}}^{(x-1)/x} = \sqrt{\eta_m \eta_{sT} \eta_{sV} (T_2/T_0)}.$$

Подставляя это выражение в уравнение (9.7), для максимальной полезной работы получим

$$(-w_t)_{\text{макс}} = \frac{c_p^0 T_0}{\eta_{sV}} (\lambda_{\text{опт}} - 1)^2. \quad (9.8)$$

В отличие от паросиловой установки, где работа, потребляемая питательным насосом, очень мала, в газотурбинной установке на привод компрессора затрачивается значительная доля работы турбины. При этом имеем (рис. 9.28)

$$\frac{w_{t_{01}}}{(-w_{t_{23}})} = \frac{\eta_m}{\lambda_{\text{опт}}} = \sqrt{\frac{\eta_m}{\eta_{sV} \eta_{sT}} \frac{T_0}{T_2}}.$$

Поэтому полезная мощность газотурбинной установки составляет лишь малую долю общей установленной мощности турбины и

компрессора. На рис. 9.28 показана также и эта величина, описываемая выражением

$$\frac{-P}{P_{01} + (-P_{23})} = \frac{(-w_t)_{\max}}{w_{t_{01}} + (-w_{t_{23}})} = \frac{\lambda_{\text{опт}} - 1}{(\lambda_{\text{опт}}/\eta_m) + 1}.$$

Как видно из рис. 9.28, более половины мощности турбины расходуется на привод компрессора, так что общая установленная

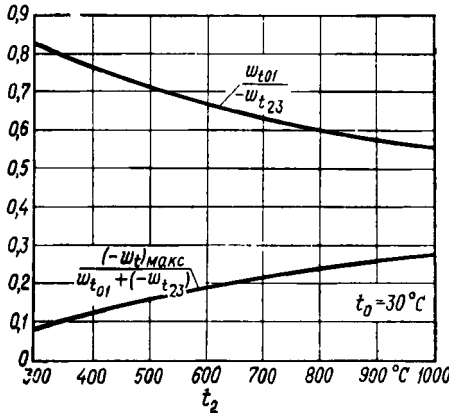


Рис. 9.28. Отношение работы компрессора к работе турбины $w_{t_{01}}/(-w_{t_{23}})$ и отношение $(-w_t)_{\max}/[w_{t_{01}} + (-w_{t_{23}})]$ в зависимости от максимальной температуры газа t_2 при $t_0 = 30^\circ\text{C}$, $\eta_{sV} = 0,85$, $\eta_{sT} = 0,90$, $\eta_m = 0,985$.

мощность агрегатов в 4—6 раз превышает полезную мощность установки. Напомним, что для паросиловой установки полезная мощность всего лишь на несколько процентов меньше мощности турбины.

Эксергетический к. п. д. закрытой газотурбинной установки определим по аналогии с паросиловой установкой

$$\eta_e = \frac{-P}{\dot{m}_B e_B} = \frac{\dot{m}(-w_t)}{\dot{m}_B e_B}.$$

Если энергетический к. п. д. газонагревателя выразить соотношением

$$\eta_K = \frac{\dot{m}(h_2 - h_1)}{\dot{m}_B \Delta h_u},$$

то при этом получим

$$\eta_e = \eta_K \frac{\Delta h_u}{e_B} \frac{(-w_t)}{h_2 - h_1} = \eta_K \frac{\Delta h_u}{e_B} \eta_{\text{th}},$$

где $\eta_{\text{th}} = -w_t/q_{12} = -w_t/(h_2 - h_1) = -w_t/c_p^0(T_2 - T_1)$ — термический к. п. д. кругового процесса (газового цикла). Если далее принять $w_t = (w_t)_{\max}$ по уравнению (9.8), а температуру T_1 в конце сжатия определить соотношением

$$T_1 = T_0 + \frac{1}{\eta_{sV}} (T_{1'} - T_0) = T_0 \left(1 + \frac{h_{\text{опт}} - 1}{\eta_{sV}} \right),$$

то для эксергетического к. п. д. установки получим выражение

$$\eta_e = \eta_K \frac{\Delta h_u}{e_B} \frac{(\lambda_{\text{опт}} - 1)^2}{\eta_{sV} (T_2/T_0 - 1) - (\lambda_{\text{опт}} - 1)}.$$

При $\eta_K = 0,90$, $\Delta h_u / e_B = 0,95$, $\eta_m = 0,985$ и $T_0 = 303,16$ К оказывается $\eta_e = 0,855 \eta_{th}$.

Данные по η_e представлены на рис. 9.29. Даже при высоких температурах газа t_2 величина η_e достигает лишь небольших

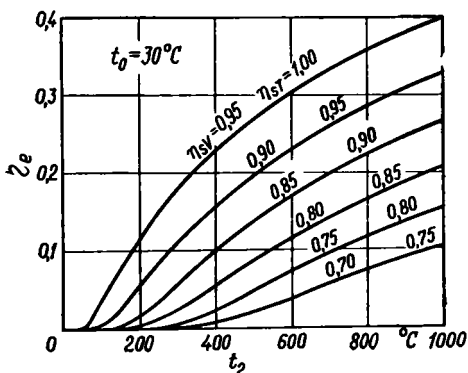


Рис. 9.29. Общий эксергетический к.п.д. η_e закрытой газотурбинной установки в зависимости от максимальной температуры газа t_2 при различных к.п.д. машин.

В расчетах принято: $\eta_K = 0,90$, $\Delta h_u / e_B = 0,95$, $\eta_m = 0,985$, $t_0 = 30^\circ\text{C}$, $t_{0.c} = 15^\circ\text{C}$.

значений, быстро убывающих при снижении к. п. д. компрессора η_{sv} и турбины η_{st} . Такое сильное влияние к. п. д. машин на общий к. п. д. установки указывает на то, что в отличие от паросилового цикла здесь большие потери эксергии возникают в самом газовом цикле.

Сказанное наглядно поясняется T, s -диаграммой (рис. 9.30). Эксергия $e_2 - e_1$, воспринятая газом в нагревателе, представлена здесь площадью, обведенной жирной линией, а потери эксергии показаны заштрихованной площадью. В отличие от паросиловой установки здесь значительны не только потери эксергии в адиабатной турбине

$$d_{e_{23}} = T_{0.c} (s_3 - s_2),$$

но также и потери эксергии в компрессоре

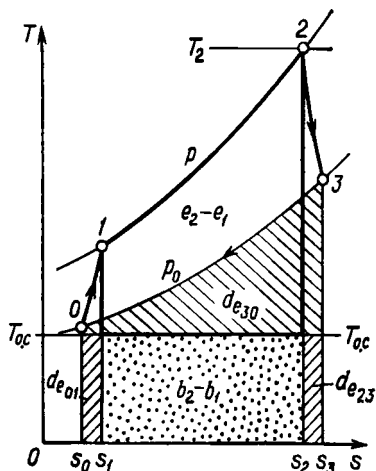


Рис. 9.30. К эксергетическому балансу кругового процесса закрытой газотурбинной установки.

$$d_{e_{01}} = T_{o.c} (s_1 - s_0).$$

Наряду с этим термодинамически неблагоприятный теплоотвод приводит к дальнейшим потерям эксергии

$$d_{e_{30}} = e_3 - e_0 = h_3 - h_0 - T_{o.c} (s_3 - s_0) = |q_{30}| - T_{o.c} (s_3 - s_0).$$

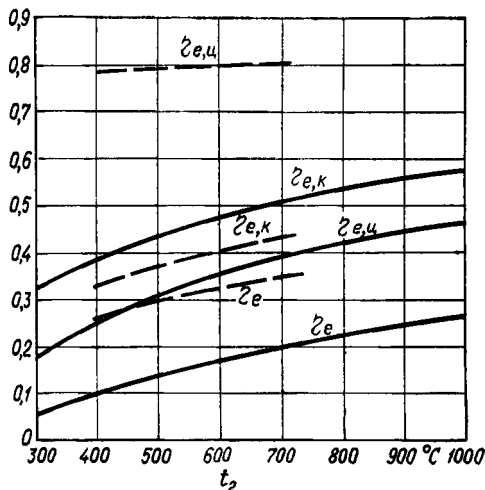


Рис. 9.31. Сравнение эксергетических к.п.д. η_e , $\eta_{e,K}$ и $\eta_{e,ц}$ закрытой газотурбинной установки с соответствующими значениями простой паросиловой установки.

———— газотурбинная установка с данными по рис. 9.28; ---- паросиловая установка с данными по рис. 9.16.

Эти потери вызваны тем, что газ на выходе из турбины имеет все еще высокую температуру t_3 и потому значительную эксергию e_3 , не участвующую в получении полезной работы. Следует отметить, что изотермический теплоотвод в паросиловой установке происходит в намного более благоприятных условиях, так как температура конденсации пара лишь немногим превышает температуру окружающей среды, и поэтому потери эксергии в конденсаторе невелики. Эксергетический к. п. д. кругового процесса закрытой газотурбинной установки

$$\eta_{e,ц} = \frac{-w_t}{e_2 - e_1} = 1 - \frac{d_{e_{01}} + d_{e_{23}} + d_{e_{30}}}{e_2 - e_1}$$

оказывается намного меньше, чем к. п. д. процесса простой паросиловой установки (рис. 9.31). Однако эксергетический к. п. д. газонагревателя

$$\eta_{e,K} = \eta_K \frac{\Delta h_u}{e_B} \left(1 - \frac{T_{o.c}}{T_m} \right)$$

при

$$T_m = \frac{h_2 - h_1}{s_2 - s_1} = \frac{c_p^0 (T_2 - T_1)}{c_p^0 \ln (T_2/T_1)} = \frac{T_2 - T_1}{\ln (T_2/T_1)}$$

достигает более высоких значений, чем в случае парогенератора простой паросиловой установки, потому что здесь выше среднетермодинамическая температура T_m . Максимальная температура газа t_2 может составлять 650—850°C (в паросиловых установках — около 550°C), и, кроме того, температура газа t_1 после адиабатного сжатия находится в пределах 150—250°C. Эти благоприятные условия процесса подвода тепла, однако, не могут компенсировать большие потери эксергии в круговом процессе: общий к. п. д. газотурбинной установки

$$\eta_e = \eta_{e, K} \eta_{e, ц}$$

оказывается ниже, чем для простой паросиловой установки. Это видно по данным рис. 9.31, рассчитанным отнюдь не при неблагоприятных для газотурбинной установки предположениях.

Вопреки широко распространенному мнению закрытые (а также и открытые) газотурбинные установки термодинамически уступают паросиловым установкам. Этим и объясняется все еще ограниченное распространение газотурбинных установок по сравнению с паросиловыми.

Пример 9.5. В газотурбинной установке (рабочее тело — гелий при $c_p^0 = 5,193$ кДж/(кг·К) и $\kappa = 5/3$) в качестве источника энергии используется ядерный реактор. В реакторе гелий нагревается до $t_2 = 800^\circ\text{C}$; минимальная температура газа $t_0 = 30^\circ\text{C}$. К. п. д. элементов установки: $\eta_{sV} = 0,815$, $\eta_{sT} = 0,860$, $\eta_m = 0,975$. Гелий воспринимает в форме тепла 99% энергии, освобождающейся в реакторе при делении; остаток энергии переходит путем излучения в окружающую среду (тепловые потери), т. е. $\eta_K = 0,99$. Определить поток энергии, освобождающейся при ядерном делении (так называемую тепловую мощность реактора E_R), если полезная мощность установки составляет $(-P) = 12,5$ МВт.

Из баланса мощности (энергобаланса) ядерного реактора для искомой мощности реактора следует

$$\dot{E}_R = \frac{\dot{m}}{\eta_K} (h_2 - h_1) = \frac{\dot{m}}{\eta_K} c_p^0 (t_2 - t_1).$$

В этом соотношении неизвестны массовый расход \dot{m} гелия и его температура t_1 на входе в реактор. Эти величины определим по параметрам кругового процесса. Если установка должна отдавать максимальную мощность, то для заданного процесса получим

$$\lambda_{\text{опт}} = \sqrt{\eta_m \eta_{sV} \eta_{sT} \frac{T_2}{T_0}} = \left(0,975 \cdot 0,815 \cdot 0,860 \cdot \frac{1073,15}{303,15} \right)^{1/2} = 1,5554,$$

и, следовательно,

$$p/p_0 = (\lambda_{\text{опт}})^{x/(x-1)} = 1,5554^{2,5} = 3,02.$$

По уравнению (9.8) найдем максимальную полезную работу

$$(-w_t)_{\text{макс}} = \frac{c_p^0 T_0}{\eta_{sV}} (\lambda_{\text{опт}} - 1)^2 = 5,193 \cdot 303,15 \cdot \frac{0,5554^2}{0,815} = 595,8 \text{ кДж/кг},$$

а затем массовый расход гелия

$$\dot{m} = \frac{-P}{(-w_t)_{\text{макс}}} = \frac{12,5 \cdot 10^3}{595,8} = 21,0 \text{ кг/с}.$$

Входная температура t_1 гелия является конечной температурой адиабатного сжатия, и поэтому (см. стр. 478) получаем

$$T_1 = T_0 \left(1 + \frac{\lambda_{\text{опт}} - 1}{\eta_{sV}} \right) = 303,15 \cdot \left(1 + \frac{0,5554}{0,815} \right) = 509,74 \text{ К},$$

или $t_1 = 236,6^\circ \text{С}$.

Наконец, находим тепловую мощность реактора

$$\dot{E}_R = \frac{\dot{m}}{\eta_K} c_p^0 (t_2 - t_1) = \frac{21,0}{0,99} \cdot 5,193 (800 - 236,6) \cdot 10^{-3} = 62,1 \text{ МВт}.$$

Если принять (в соответствии с замечанием на стр. 438), что ядерная энергия полностью состоит из эксергии, то для эксергетического к. п. д. газотурбинной установки с ядерным реактором получается

$$\eta_e = \frac{-P}{\dot{E}_R} = \frac{12,5}{62,1} = 0,201.$$

9.4.2. Открытая газотурбинная установка

Открытую газотурбинную установку (если пренебречь отдачей тепла излучением в окружающую среду) можно разделить на три открытые адиабатные системы: компрессор, камеру сгорания и турбину (рис. 9.32). Адиабатный компрессор подает из окружающей среды в камеру сгорания воздух, необходимый для горения. Мощность компрессора определяется выражением

$$P_V = \dot{m} [h(t_1, p_1) - h(t_0, p_0)],$$

где \dot{m} — массовый расход воздуха.

Для этого процесса воздух можно считать идеальным газом при $c_p^0 = \text{const}$, так как конечное давление p_1 и конечная температура t_1 здесь невелики.

Топливо подается в адиабатную камеру сгорания при температуре окружающей среды и сжигается там в среде сжатого и одновременно «подогретого» до t_1 воздуха. Образующиеся при этом продукты сгорания топлива покидают камеру при давлении p_2 , несколько меньшем, чем p_1 (вследствие падения давления в камере). Выходная температура t_2 путем соответствующего выбора отношения расходов воздуха и топлива \dot{m}/\dot{m}_B должна поддерживаться на таком уровне, чтобы применяемые для камеры сгорания и входной ступени турбины материалы сохраняли достаточную прочность. Эта температура находится в интервале $650—850^\circ\text{C}$, и ее следует рассматривать как величину, предопределяемую выбором конструктивных материалов.

При расчете отношения топливо — воздух используется балансовое уравнение Первого закона для адиабатной камеры сгорания

$$\dot{m}_B h_B(t_{o.c}) + \dot{m} h(t_1) = (\dot{m} + \dot{m}_B) h_V(t_2),$$

где индекс В относится к топливу, а индекс V — к продуктам сгорания. Выразим энтальпию топлива через величину низшей теплоты сгорания Δh_u в соответствии с определяющим уравнением¹⁾

$$\dot{m}_B \Delta h_u(t_{o.c}) = \dot{m}_B h_B(t_{o.c}) + \dot{m} h(t_{o.c}) - (\dot{m} + \dot{m}_B) h_V(t_{o.c})$$

и тогда получим

$$\dot{m}_B \Delta h_u(t_{o.c}) = (\dot{m} + \dot{m}_B) [h_V(t_2) - h_V(t_{o.c})] - \dot{m} [h(t_1) - h(t_{o.c})].$$

Продукты сгорания топлива представляют собой газовую смесь, состав которой зависит не только от вида топлива, но также и от

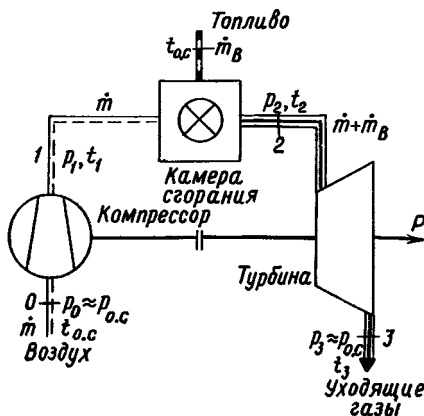
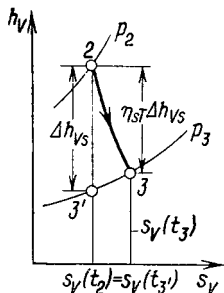


Рис. 9.32. Схема открытой газотурбинной установки.

¹⁾ H_2O в продуктах сгорания предполагается газообразной и при $t = t_{o.c}$.

соотношения топливо — воздух. Поэтому энтальпия h_V продуктов сгорания в свою очередь зависит от заранее неизвестного отношения \dot{m}_B/\dot{m} . Определение этого отношения для заданной температуры t_2 требует, таким образом, обстоятельных вычислений (см. также пример 8.6 на стр. 410).

Продукты сгорания расширяются в турбине от p_2 до давления p_3 , практически совпадающего с давлением окружающей среды $p_{0,c}$. При этом отдается мощность



$$\begin{aligned}
 -P_T &= (\dot{m} + \dot{m}_B) [h_V(t_2, p_2) - h_V(t_3, p_3)] = \\
 &= (\dot{m} + \dot{m}_B) \eta_{sT} [h_V(t_2, p_2) - h_V(t_3', p_3)] = \\
 &= (\dot{m} + \dot{m}_B) \eta_{sT} \Delta h_{Vs}.
 \end{aligned}$$

Здесь t_3 — действительная температура газа на выходе из турбины, а t_3' — температура, соответствующая изэнтропному расширению газа (рис. 9.33), которая определяется из условия

$$s_V(t_2, p_2) = s_V(t_3', p_3).$$

Фиг. 9.33. Адиабатное расширение продуктов сгорания в газовой турбине (h_V , s_V — диаграмма продуктов сгорания).

Полезная мощность установки выражается соотношением

$$-P = \eta_m (-P_T) - P_V,$$

где η_m — механический к. п. д. передачи энергии от турбины к компрессору (см. стр. 476).

Как уже отмечалось, продукты сгорания топлива — это газовая смесь, свойства которой зависят от состава топлива и отношения топливо — воздух. В связи с этим расчет газотурбинного процесса по приведенным здесь соотношениям оказывается громоздким и затруднительным. С целью сокращения вычислений расчеты можно выполнять для стандартной модели продуктов сгорания с известными термодинамическими свойствами. Особенно удачный метод расчета при помощи h, s -диаграммы предложен Траупелем¹⁾. Этот метод далее развит Бэрмом²⁾ с обоснованием расчетов на основе таблиц, а также при использовании ЭВМ. Эти

¹⁾ Traupel W., Thermische Turbomaschinen, Bd. 1, 2. Aufl., Springer, Berlin—Heidelberg—New York, 1966, S. 52—67.

²⁾ Baehr H. D., Gleichungen und Tafeln der thermodynamischen Funktionen von Luft und einem Modell-Verbrennungsgas zur Berechnung von Gasturbinenprozessen, Fortschritt-Ber., VDI-Z., Reihe 6, № 13, VDI-Verlag, Düsseldorf (1967).

возможности точного расчета газотурбинного процесса здесь не обсуждаются.

Для ориентировочных исследований достаточны расчеты с некоторыми дополнительными упрощениями. Как уже отмечалось, максимальная температура продуктов сгорания t_2 с учетом качества конструкционных материалов должна поддерживаться относительно низкой, что обеспечивается при $\dot{m}_B/\dot{m} = 0,01 \div 0,02$. Горение происходит, таким образом, при большом избытке воздуха (коэффициент избытка воздуха $\lambda \approx 3,5 \div 6$), так что свойства продуктов сгорания лишь незначительно отличаются от свойств воздуха. Это позволяет для приближенного анализа газотурбинного процесса принять некоторые *упрощающие допущения*:

1. Рабочее тело предполагается тождественным воздуху, как идеальному газу с теплоемкостью $c_p^0 = c_p^0(t)$, зависящей только от температуры.

2. Горение условно заменяется внешним теплоподводом.

Тогда в качестве исходных данных для проведения расчетов можно использовать параметры состояния воздуха (табл. 10.9), включая также функцию $\pi_s(T)$, введенную в разд. 5.1.4. при рассмотрении изэнтропного изменения состояния газов. Расчет газотурбинного процесса при этих упрощающих допущениях выполнен в следующем примере.

Пример 9.6. Для открытой газотурбинной установки известны следующие данные: давление окружающей среды $p_{o.c} = p_0 = p_3 = 1,0$ бар, конечное давление сжатия $p_1 = 4,1$ бар, давление газа перед турбиной $p_2 = 4,0$ бар, максимальная температура газа $t_2 = 700^\circ \text{C}$, температура окружающей среды $t_{o.c} = t_0 = 10^\circ \text{C}$. К. п. д. элементов установки составляют: $\eta_{sv} = 0,84$, $\eta_{st} = 0,88$, $\eta_m = 0,98$. Теплота сгорания топлива h_u равна $40,5$ МДж/кг при эксергии топлива $e_B = 42,8$ МДж/кг.

Определить мощности турбины и компрессора, расход топлива и эксергетический к. п. д. установки при полезной мощности $(-P) = 10,0$ МВт.

На рис. 9.34 показаны изменения состояния воздуха на h, s -диаграмме. Конечную температуру t_1' изэнтропного сжатия из исходного состояния O находим из табл. 10.9 по значению функции

$$\pi_s(t_1') = \frac{p_1}{p_0} \pi_s(t_0) = \frac{4,1}{1,0} \cdot 1,1339 = 4,6490.$$

Этому значению соответствует $t_1' = 150,0^\circ \text{C}$.

Для удельной работы компрессора получаем

$$w_{t_{01}} = \frac{1}{\eta_{sv}} (h_1' - h_0) = \frac{1}{0,84} (151,2 - 10,0) = 168,1 \text{ кДж/кг},$$

откуда следует

$$h_1 = h_0 + w_{t_{01}} = 178,1 \text{ кДж/кг},$$

причем температура воздуха после сжатия t_1 составляет $176,4^\circ \text{C}$.

Для изэнтропного расширения аналогично предыдущему из табл. 10.9 находим

$$\pi_s(t_{3'}) = \frac{p_3}{p_2} \pi_s(t_2) = \frac{1,0}{4,0} \cdot 102,17 = 25,543,$$

чему соответствует $t_{3'} = 404,7^\circ \text{C}$.

При этом техническая работа турбины равна

$$-w_{t_{23}} = \eta_{sV} (h_2 - h_{3'}) = 0,88 (741,7 - 418,7) = 284,2 \text{ кДж/кг.}$$

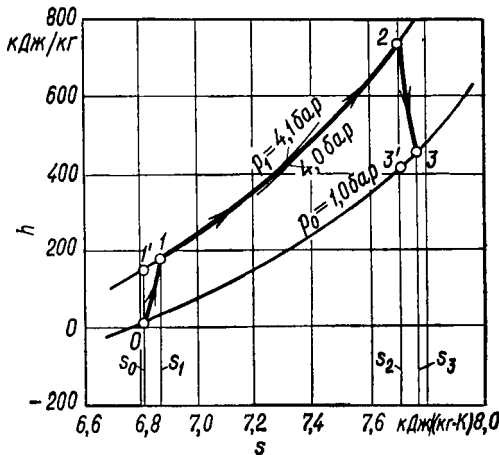


Рис. 9.34. Изменения состояния воздуха в газотурбинном процессе (к примеру 9.6).

Далее находим удельную полезную работу установки

$$-w_t = \eta_m (-w_{t_{23}}) - w_{t_{01}} = 0,98 \cdot 284,2 - 168,1 = 110,5 \text{ кДж/кг}$$

и массовый расход воздуха

$$\dot{m} = \frac{-P}{-w_t} = \frac{10,0}{110,5} \cdot 10^3 = 90,5 \text{ кг/с}$$

Мощности компрессора и турбины составляют

$$P_V = \dot{m} w_{t_{01}} = 15,2 \text{ МВт}, \quad -P_T = \dot{m} (-w_{t_{23}}) = 25,7 \text{ МВт},$$

т. е. общая установленная мощность машин превышает полезную мощность установки более чем в 4 раза.

Тепловой поток, используемый для нагрева воздуха от t_1 до t_2 , выделяется при сгорании топлива. Для выбранного условного процесса можно написать

$$\dot{Q}_{12} = \dot{m} (h_2 - h_1) = \dot{m}_B \Delta h_u,$$

откуда находим расход топлива

$$\dot{m}_B = \frac{h_2 - h_1}{\Delta h_u} \dot{m} = \frac{741,7 - 178,1}{40,5 \cdot 10^3} \dot{m} = 0,01392 \dot{m} = 1,260 \text{ кг/с.}$$

Эксергетический к. п. д. установки составляет

$$\eta_e = \frac{-P}{\dot{m}_B e_B} = \frac{10,0}{1,260 \cdot 42,8} = 0,185.$$

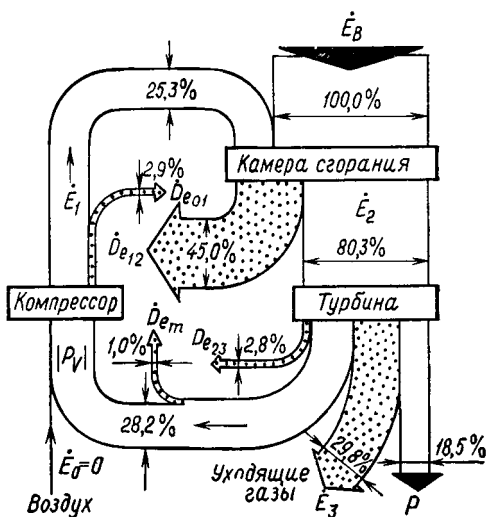


Рис. 9.35. Диаграмма потоков эксергии открытой газотурбинной установки.

Низкое значение η_e указывает на большие потери эксергии, которые показаны, в частности, на диаграмме потоков эксергии (рис. 9.35). Эксергетические потоки отнесены здесь к потоку эксергии, подведенному с топливом и принятому за 100%:

$$\dot{E}_B = \dot{m}_B e_B = 53,9 \text{ МВт.}$$

Как можно видеть из рис. 9.35, здесь существуют два основных источника потерь: камера сгорания, в которой 45% подведенной эксергии топлива превращается в анергию, и уходящие газы турбины, содержащие почти 30% исходной эксергии топлива.

Значительные потери эксергии в камере сгорания возникают при горении с очень большим избытком воздуха (обеспечивающим умеренную температуру продуктов сгорания $t_2 = 700^\circ \text{C}$, приемлемую для конструкционных материалов). Как видно из рис. 8.17, эксергетический к. п. д. адиабатного горения при повышении коэффициента избытка воздуха λ снижается весьма существенно. Хотя в камере сгорания газотурбинной установки топливо сжигается в среде подогретого воздуха ($t_L = t_1$), причем теплообмен между продуктами сгорания и каким-либо другим телом отсутствует, здесь в связи с большим избытком воздуха возникают большие потери эксергии, которые со-

измеримы с потерями эксергии в парогенераторе простой паросиловой установки. Эти потери можно уменьшить только путем значительного повышения температуры горения.

Уходящие газы турбины имеют довольно высокую температуру (здесь $t_3 = 443^\circ \text{C}$). Если эксергия газов в дальнейшем не используется, то ее следует рассматривать как потерю: эта эксергия превращается в анергию при необратимом смешении уходящих газов с воздухом окружающей среды. Существенное улучшение процесса, таким образом, возможно путем использования эксергии уходящих газов.

9.4.3. Совершенствование газотурбинного процесса

Существенный недостаток рассмотренного выше газотурбинного процесса состоит в том, что не используется все еще высокая эксергия уходящих газов турбины, что характерно для простых газотурбинных установок. Эта эксергия превращается в анергию при теплоотводе в охладителе закрытой установки (см. стр. 480), а в открытой установке уходящие газы направляются в окружающую среду, где их эксергия превращается в анергию при необратимом охлаждении и смешении с атмосферным воздухом. Эксергия уходящих газов может использоваться без изменения газотурбинного процесса, если соединить его с процессом, в котором требуется энергия в форме тепла, например для отопительных или производственных нужд (теплофикация). Если такое соединение с «потребителем тепла» невозможно, то существенно улучшить газотурбинный процесс можно путем внутреннего или регенеративного теплообмена в пределах газотурбинной установки.

На рис. 9.36 показана схема открытой газотурбинной установки с дополнительным *теплообменником-регенератором*¹⁾, в котором поступающий из турбины газ охлаждается, отдавая энергию в форме тепла сжатому воздуху. При этом поступающий в камеру сгорания воздух нагревается от T_1 до T_{1*} , благодаря чему уменьшается расход топлива и снижаются потери эксергии при горении. Вместе с тем уходящие газы установки при пониженной температуре $T_{3*} < T_3$ имеют значительно меньшую эксергию, чем в простой установке без регенератора.

На рис. 9.37 показаны изменения состояния рабочего тела в газотурбинном процессе с регенератором без учета (для упрощения) химических изменений рабочего тела. Если бы регенератор имел бесконечно большую поверхность теплообмена, то температура воздуха T_{1*} на выходе могла бы достичь температуры газа T_3 на входе. Воздух воспринял бы тогда тепло $h(T_3) - h(T_1)$. Действительное количество передаваемого тепла $h(T_{1*}) - h(T_1)$, однако, меньше, поскольку для теплопередачи необходима ко-

¹⁾ Автор применяет термин «рекуператор», замененный при переводе принятым в нашей литературе термином «регенератор». — *Прим. ред.*

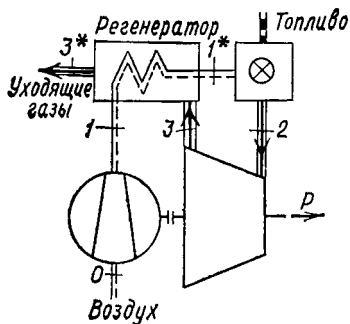


Рис. 9.36. Схема открытой газотурбинной установки с регенератором.

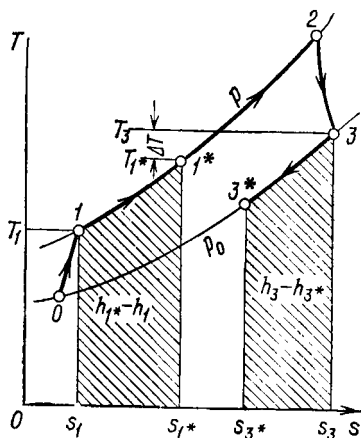


Рис. 9.37. Изменения состояния рабочего тела (без учета химических изменений) в газотурбинном процессе с регенератором. (Заштрихованная площадь — энергия, передаваемая в форме тепла в регенераторе.)

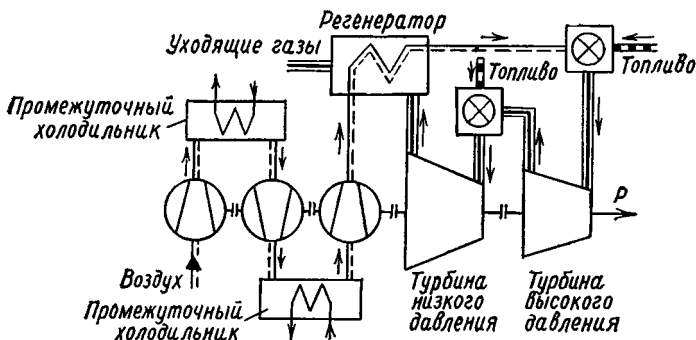


Рис. 9.38. Схема открытой газотурбинной установки при трехступенчатом сжатии воздуха и промежуточном охлаждении с регенератором и при расширении в двух турбинах с промежуточным подогревом.

начная разность температур. Эффективность регенератора характеризуется соотношением

$$\eta_R = \frac{h(T_{1*}) - h(T_1)}{h(T_3) - h(T_1)} \approx \frac{T_{1*} - T_1}{T_3 - T_1} = 1 - \frac{\Delta T}{T_3 - T_1},$$

причем величина $\eta_R < 1$ называется *степенью регенерации*.

Степень регенерации η_R выше 0,75—0,8 на практике не используется, так как регенератор оказывается неэкономично большим.

Описанный здесь регенеративный теплообмен может существенно повысить к. п. д. газотурбинной установки. Дальнейшее улучшение процесса достигается *многоступенчатым сжатием воздуха с промежуточным его охлаждением* и расширением в двух турбинах и *промежуточным нагреванием* газа в дополнительной камере сгорания. Схема такой газотурбинной установки показана на рис. 9.38. Применение этих усовершенствований позволяет достичь значений эксергетического к. п. д. выше 30%. Однако здесь теряется преимущество простоты, и поэтому во многих построенных до сих пор установках избегают сложной схемы, удовлетворяясь более скромными значениями к. п. д. установок.

10. ЕДИНИЦЫ ИЗМЕРЕНИЯ. ТАБЛИЦЫ

10.1. СОДЕРЖАНИЕ ВЕЩЕСТВА И ЕГО МЕРА

В термодинамике широко распространено понятие о количестве рабочих веществ. Об этом говорят, желая охарактеризовать определенное или же неопределенное количество материала. В качестве примера здесь можно указать количество (или расход) топлива, подаваемого на сжигание, либо количество рабочего тела, осуществляющего круговой процесс теплосиловой установки. При этом количество материала понимается не как физическая величина, а как объект, свойства которого определяются посредством физических величин. Имеется, например, в виду, что вещество обладает определенной массой m , занимает в пространстве определенный объем V и находится при определенном давлении p . В дальнейшем рассматриваются свойства, количественно характеризующие величины, относящиеся к содержанию вещества и служащие его мерой. Таковы физические величины: масса m , число частиц N и количество вещества n , а также объем V_n при нормальных условиях.

10.1.1. Масса, вес и сила тяжести

При выборе требуемой в механике третьей основной единицы (массы или силы) в качестве меры количества материала и при обосновании наиболее целесообразной системы единиц измерений особую роль играет понятие веса. Это привычное всем из повседневной жизни понятие дает, однако, повод к значительным разногласиям, и даже в настоящее время встречаются все еще ошибочные представления об этой величине. Поэтому необходимо кратко обсудить относящиеся сюда вопросы. Для более детального их рассмотрения отсылаем читателя к дополнительной литературе¹⁾.

В повседневной жизни, в торговле и экономике слово вес означает результат взвешивания. Как физическая величина, определяемая с помощью весов — одного из чаще всего используемых измерительных приборов, — вес выступает определенным призна-

¹⁾ Baehr H. D., Gewicht und Masse in den Grössengleichungen der Technik, *Konstruktion*, 12, 203—207 (1960). В этой статье можно найти обширную библиографию.

ком, конкретным свойством взвешиваемого тела. Но о какой именно физической величине здесь идет речь? Чтобы ответить на этот вопрос, рассмотрим схематически показанные на рис. 10.1 рычажные весы¹⁾ с известными длинами плеч рычага l_1 и l_2 . На одну чашку весов кладется взвешиваемое тело, а другая чашка весов нагружается затем гирями (разновесами) с известной мас-

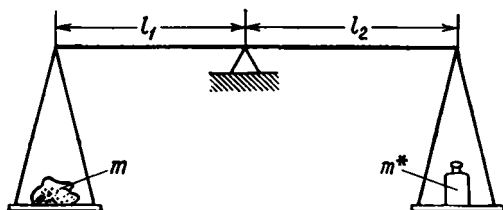


Рис. 10.1. Схематическое изображение рычажных весов.

сой m^* до достижения «равновесия». Тогда для покоящегося рычага весов в соответствии с уравнением моментов сил имеем

$$\underbrace{\text{сила} \times \text{плечо}}_{\text{слева}} = \underbrace{\text{сила} \times \text{плечо}}_{\text{справа}},$$

откуда получаем

$$mgl_1 = m^*gl_2,$$

где m — масса взвешиваемого тела, g — ускорение силы тяжести.

Затем после сокращения ускорения силы тяжести для массы взвешиваемого тела находим

$$m = m^* \frac{l_2}{l_1}.$$

Итак, единственным свойством тела, определяемым посредством взвешивания, является масса. Поэтому можно утверждать, что *вес как результат взвешивания характеризует массу взвешиваемого тела*. Весы измеряют массу тела путем сравнения ее с известной (выверенной) массой гирь.

Однако этот вывод по недоразумению неоднократно подвергался сомнению, причем утверждалось, что при взвешивании определяется сила. Но это заблуждение: единственным свойством

¹⁾ Пружинные весы для измерения количества материала непригодны. Они используются разве что дворовыми старьевщицами и существуют в основном в книгах по физике.

тела, проявляющимся при его взвешивании, является масса, тогда как ускорение силы тяжести g в пункте взвешивания с помощью весов определено быть не может. Хотя весы и реагируют на изменения сил и их моментов, но не эти величины являются здесь объектом измерения и, более того, они посредством весов неопределимы. Весы служат не измерителем силы (динамометром), а измерителем массы. Ошибочное понимание весов как измерителей силы привело бы к утверждению о том, что масса представляет некоторую неизмеримую «расчетную» величину, получаемую только путем деления силы на ускорение.

Вместе с тем еще со времен Ньютона известно *другое определение веса*. Здесь имеется в виду *сила*

$$G = mg,$$

с которой, например, тело, висящее на пружине пружинных «весов», ее удлиняет. Будем называть G *силой тяжести*, чтобы избежать путаницы с весом (как результатом взвешивания, т. е. массой взвешиваемого тела)¹⁾.

Сила тяжести G — это особая, зависящая от пункта измерения сила, которая действует на тело массой m . Масса m (вес) — это, напротив, не зависящее от пункта измерения свойство тела, не изменяющееся в области классической (нерелятивистской) механики.

Сила тяжести G имеет значение лишь в случаях, когда существенно проявление гравитации. В термодинамике такие случаи редки, и поэтому здесь сила тяжести практически не встречается. Во избежание возможной путаницы мы не пользовались для массы тела выражением его веса и всегда (в тексте книги) применяли название массы²⁾.

Масса m является удобным, количественно измеримым свойством вещества. Она не зависит от времени и места измерений и

¹⁾ К этому предложению после выхода в свет первого издания книги 1962 г. присоединился Комитет норм и стандартов ФРГ (DIN) — см. Normblatt DIN 1305: Masse, Gewicht, Gewichtskraft, Fallbeschleunigung, Begriffe (издано в июне 1968 г.).

²⁾ Использование двух наименований для одной физической величины — силы тяжести и веса — вряд ли целесообразно. Более четким представляется разделение этих величин с учетом понятия силы тяжести $G = mg$, определяемой динамометрически. При этом под весом тела P понимается сила, с которой тело действует на горизонтальную опору или растягивает нить подвеса вследствие притяжения этого тела к Земле:

$$P = m(g \pm a),$$

где a — ускорение, с которым движется тело. Очевидно, что при $a = 0$ оказывается $P = G$, т. е. понятие веса тела по физическому смыслу ближе к силе тяжести, чем к массе, как результату взвешивания тела на рычажных весах в условиях относительного покоя тела и гирь. — *Прим. ред.*

допускает точное и простое измерение путем взвешивания тел на рычажных весах. В торговле и экономике масса является предпочитаемой мерой количества материалов, и только в повседневной жизни массу называют весом. В науке и технике нет каких-либо причин не измерять содержание вещества его массой, а поэтому такое измерение используется и в термодинамике. Отнесенные к массе величины называют удельными (разд. 1.2.3); примерами здесь служат удельный объем v , удельные энергии u , h , e и удельная энтропия s .

В технике длительное время было принято содержание вещества измерять посредством силы тяжести (это употребляют или, вернее, этим злоупотребляют также еще и теперь)

$$G = mg.$$

Но это неверно, так как ускорение силы тяжести изменяется в зависимости от пункта измерения. Сила тяжести не может рассматриваться как свойство вещества: в разных пунктах данному содержанию материала должна соответствовать одна и та же масса, но при этом значения силы тяжести оказываются разными (пример 10.1). Использование силы тяжести в качестве меры количества материала связано с неправильным пониманием функции весов и результата взвешивания как силы тяжести, тогда как этот результат дает массу (вес) тела.

Указанное ошибочное понимание можно устранить искусственным приемом, имеющим, однако, серьезные недостатки. Так, еще в 1901 г. было введено понятие *стандартного веса* (стандартной силы тяжести)

$$G_n = mg_n,$$

где в качестве определяющего значения g принято *стандартное ускорение силы тяжести* $g_n = 9,80665 \text{ м/с}^2$. Стандартный вес строго пропорционален массе тела, но остается силой, которая в этом условном приеме выступает количественной мерой массы.

Такой прием, однако, явно нецелесообразен. Не говоря о том, что подобное определение связано с излишней величиной G_n и с бесполезным усложнением вычислений, здесь проявляется метрологическая некорректность. Стандартный вес вообще непосредственно неизмерим, так как практически невозможно найти на Земле пункт, для которого ускорение силы тяжести в точности совпадает со стандартным. Но, даже если это оказалось бы возможным, измерение силы тяжести G_n и последующее вычисление массы производилось бы с невысокой относительной точностью (порядка 10^{-3}). Значительно проще и точнее измерять массу непосредственно с помощью весов, как это имеет место в повседневной жизни. Такое измерение массы (взвешивание), кроме того, намного точнее, чем когда-либо достигнутое измерение силы. Понятие стандартного веса, таким образом, излишне и как мера вещества нецелесообразно.

Пример 10.1. Стальной блок массой $m = 1000,0 \text{ кг}$ перевозится из Берлина на Килиманджаро. Каков вес этого блока в Берлине и на Килиманджаро и какова сила тяжести для него в этих пунктах?

Вес тела равен его массе, и поэтому вес блока при доставке его из Берлина на Килиманджаро не изменяется. Взвешивание блока в обоих пунктах даст одинаковый результат: $1000,0 \text{ кг}$.

Для определения *силы тяжести* должно быть известно ускорение силы тяжести g . Эту величину можно определить из опыта с маятником или гравиметрически с относительной точностью до 10^{-5} — 10^{-6} . Так, для Берлина оказывается $g = 9,8127 \text{ м/с}^2$, а для Килиманджаро $g = 9,7703 \text{ м/с}^2$. Тогда для силы тяжести получается

в Берлине $G = mg = 1000,0 \cdot 9,8127 = 9812,7 \text{ Н} = 1000,6 \text{ кг}$;
на Килиманджаро $G = 1000,0 \cdot 9,7703 = 9770,3 \text{ Н} = 996,3 \text{ кг}$.

Такое различие сил тяжести и ускорений сил тяжести можно также измерить непосредственно динамометрически. При этом, однако, достигается меньшая точность измерений — около 10^{-3} .

10.1.2. Число частиц и количество вещества

Естественной мерой содержания вещества является число частиц (молекул, атомов, ионов и т. д.), из которых состоит вещество. Число частиц N фигурирует всякий раз, когда имеется в виду строение вещества из дискретных частиц; величина эта оказывается, например, предпочтительной в статистической термодинамике. Но число частиц тела макроскопических размеров всегда очень велико ($N \approx 10^{25}$), так что такую величину путем прямого счега измерить нельзя.

Поэтому вводится новая величина, пропорциональная числу частиц, но определяемая путем макроскопических измерений¹⁾. Такая величина (в последнее время) получила название *количества вещества* (Substanzmenge). Количество вещества n строго пропорционально числу частиц N , и одинаковые количества вещества всегда содержат одно и то же число частиц. Отсюда следует

$$n = \frac{N}{N_A},$$

где N_A — универсальная константа, называемая *числом Авогадро*.

Но число частиц — величина безразмерная, и поэтому единица измерения числа Авогадро устанавливается по единице измерения количества вещества, которая относится в настоящее время к категории основных в Международной системе единиц и получила наименование моля (с обозначением: моль) при следующем определении: 1 моль равен количеству вещества системы определенного состава, содержащей столько частиц, сколько содержится атомов в нуклиде ^{12}C массой точно 12 г. Этим устанавливается определяемое экспериментально значение числа Авогадро

$$N_A = \frac{N}{n} = \frac{N^*}{[n]},$$

где $[n]$ — единица измерения количества вещества, например $[n] = 1$ моль; N^* — число частиц, содержащееся в системе с единственным количеством вещества, например если количество вещества системы равно 1 молю.

¹⁾ См. обстоятельное изложение Stille U., Messen und Rechnen in der Physik, 2 Aufl., Fr. Viewig und Sohn, Braunschweig, 1961, S. 364—374. Здесь также рассматриваются употребляемое в химии понятие «число молей» и некоторые вышедшие из употребления молярные понятия.

Число Авогадро определяет, таким образом, количество частиц, соответствующее единице количества вещества. Последняя его наилучшая оценка¹⁾

$$N_A = (6,02217 \pm 0,00012) \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}.$$

Подобно тому как для данного содержания вещества количество вещества n пропорционально числу частиц N , масса m также пропорциональна количеству вещества n

$$m = Mn,$$

причем масса, отнесенная к соответствующему ей количеству вещества, определяет *мольную (молярную) массу* M . В то время как число Авогадро по определению представляет собой универсальную константу, мольная масса для разных веществ различна, потому что частицы их имеют разную массу. Мольная масса, таким образом, является постоянной, принимающей значения, соответствующие типу частиц. Значения мольной массы для ряда веществ приведены в табл. 10.6.

Мольная масса

$$M = \frac{m}{n}$$

представляет собой пример мольной, т. е. отнесенной к количеству вещества, величины. Такие величины, образуемые делением значений экстенсивных параметров на количество вещества системы, уже рассматривались ранее (разд. 1.2.3).

Пример 10.2. Определить количество вещества n и число частиц N азота массой $m = 1,00$ г. Какова масса молекулы этого вещества?

По мольной массе для N_2 (табл. 10.6) находим количество вещества

$$n = \frac{m}{M} = \frac{1,00}{28,013} = 0,03570 \text{ моль}.$$

Число частиц при этом составляет

$$N = nN_A = 0,03570 \cdot 6,0222 \cdot 10^{23} = 2,150 \cdot 10^{22}.$$

В результате для массы молекулы азота получаем

$$\frac{m}{N} = \frac{1,00}{2,150 \cdot 10^{22}} = 4,652 \cdot 10^{-23} \text{ г}.$$

¹⁾ Taylor B. N., Parker W. H., Langenberg D. N., Determination of e/h , Using Macroscopic Quantum Phase Coherence in Superconductors: Implications for Quantum Electrodynamics and the Fundamental Physical Constants, *Reviews of Mod. Phys.*, 41, 375—496 (1969).

10.1.3. Нормальное состояние и нормальный объем

Наряду с рассмотренными мерами вещества — массой (весом), числом частиц и количеством вещества — имеется еще величина, особенно удобная для газов, а именно нормальный объем¹⁾.

Объем простой системы, например газа или жидкости, зависит от давления и температуры, причем, будучи экстенсивной величиной, пропорционален массе и количеству вещества системы

$$V = mv(T, p) = nV_M(T, p),$$

где удельный объем v и мольный объем V_M зависят только от T и p . В стандартном состоянии с согласованными значениями $T = T_0$ и $p = p_0$ удельный и мольный объемы для каждого вещества имеют определенные значения, различные для разных веществ. Объем вещества в стандартном состоянии

$$V_0 = mv(T_0, p_0) = nV_M(T_0, p_0)$$

для каждого вещества связан с его массой и количеством вещества постоянным множителем и поэтому может служить мерой вещества.

Таким стандартным объемом, пригодным в качестве меры вещества, является, в частности, *нормальный объем* V_n по DIN 1343²⁾. Это объем в *нормальном состоянии*, т. е. при нормальных температуре $T_n = 273,16$ К ($t_n = 0^\circ\text{C}$) и давлении $p_n = 1,01325$ бар = = 1 атм

$$V_n = mv(T_n, p_n) = nV_M(T_n, p_n).$$

Единицей измерения нормального объема служит м³, так как величина V_n относится к категории объема. В технической практике единицу измерения нормального объема часто называют «нормальным кубическим метром» (с сокращенным обозначением м³_н) с тем, чтобы уже единицей измерения оттенить особенность величины V_n . При этом вместо нормального объема, например 3,5 м³, говорят не вполне корректно, но короче, о 3,5 м³_н.

Особенно простое соотношение между величинами V_n , m и n существует для *идеальных газов*. Согласно разд. 5.1.2, мольный объем *всех* идеальных газов универсален и имеет одинаковое значение

$$V_{M_n} = \frac{R_M T_n}{p_n} = (22,414 \pm 0,003) \text{ м}^3/\text{кмоль}.$$

¹⁾ См. также Grigull U., Normvolumen und Normkubikmeter Brennst-Wärme-Kraft, 19, 561—563 (1967).

²⁾ DIN 1343: Normzustand, Normvolumen (издано в мае 1964 г.). (Аналогичный стандарт установлен в Советском Союзе: ГОСТ 2939-63. Газы. Условия для определения объема.— *Прим. ред.*)

Поэтому из соотношения

$$V_n = m \frac{V_{M_n}}{M} = nV_{M_n}$$

следует, что идеальные газы при равновеликих нормальных объемах независимо от вида газа всегда содержат одинаковые количества вещества. При этом нормальному объему $V_n = 1 \text{ м}^3$ соответствует количество вещества

$$n = \frac{V_n}{V_{M_n}} = \frac{1}{V_{M_n}} = 44,615 \text{ моль.}$$

Массы m идеальных газов при одинаковых нормальных объемах, однако, различаются в зависимости от их молярной массы M . Так, масса идеального газа при $V_n = 1 \text{ м}^3$ составляет

$$m = \frac{MV_n}{V_{M_n}} = \frac{M \cdot 1}{V_{M_n}} = M \cdot 44,615 \text{ г.}$$

Чтобы связать с массой и количеством вещества *нормальные объемы реальных газов* (и жидкостей), необходимо знать молярные объемы V_{M_n} этих веществ в нормальном состоянии и их молярные массы M . Ограничиваясь веществами, которые в нормальном состоянии газообразны, можно в первом приближении использовать значения V_{M_n} для идеальных газов; учитывая, что нормальное давление $p_n = 1 \text{ атм}$ относительно невелико, именно в нормальном состоянии реальные газы еще могут быть отнесены к идеальным газам.

Пример 10.3. Определить нормальный объем кислорода O_2 массой $m = 1,0000 \text{ кг}$.

Предположим сначала, что кислород в нормальном состоянии относится к идеальным газам. Тогда можно определить его нормальный объем

$$V_n = m \frac{V_{M_n}}{M} = 1,0000 \cdot \frac{22,414}{31,9998} = 0,7005 \text{ м}^3$$

(значение молярной массы M для O_2 принято по табл. 10.6).

С другой стороны, кислород как реальный газ по точным измерениям имеет в нормальном состоянии плотность $\rho_n = 1,4290 \text{ кг/м}^3$. Этому соответствует более достоверное значение нормального объема

$$V_n = mv_n = \frac{m}{\rho_n} = \frac{1,0000}{1,4290} = 0,6998 \text{ м}^3.$$

10.2. ЕДИНИЦЫ ИЗМЕРЕНИЯ

Для численной оценки размерных соотношений и при задании различных величин в этой книге использовались единицы Международной системы (СИ), а также десятичные дольные и кратные им единицы. Эти единицы измерения в ФРГ приняты по закону¹⁾ обязательными для использования в торговле и технике²⁾. В этом разделе приводится определение единиц СИ и обзор соответствующих переводных множителей для некоторых старых, но все еще употребляемых внесистемных единиц.

10.2.1. Единицы Международной системы (СИ)

Международная система единиц построена на семи *основных единицах* для семи базовых величин, причем на этой основе определяются размеры различных величин во всех областях науки и техники³⁾. Табл. 10.1 содержит указанные базовые величины с относящимися к ним основными единицами (включая их сокращенные обозначения), а также определения основных единиц по резолюциям соответствующих компетентных Международных организаций, обобщаемым Генеральными конференциями по мерам и весам. Следует заметить, что из этих базовых величин для термодинамики сила тока имеет второстепенное значение, а сила света практически не встречается.

Из основных единиц СИ посредством их умножения или деления образуются *производные единицы*. Если при образовании производных единиц используются числовые множители, равные только 1, то система называется *когерентной* (согласованной). Так, например, для единицы силы (при $f = ma$) в таком случае оказывается

$$1 \text{ ньютон} = 1 \text{ Н} = \frac{1 \text{ кг} \cdot 1 \text{ м}}{1 \text{ с}^2} = 1 \frac{\text{кг} \cdot \text{м}}{\text{с}^2}.$$

¹⁾ Gesetz über Einheiten im Messwesen Bundesgesetzblatt 1969, Teil I, № 55, S. 709, а также Bundesgesetzblatt, 1970, Teil I, № 62, S. 981.

²⁾ В СССР принят ГОСТ 9867-61 «Международная система единиц», по которому эта система должна применяться как предпочтительная во всех областях науки, техники и народного хозяйства, а также при преподавании. — *Прим. ред.*

³⁾ Вычислительные действия с величинами и расчетными соотношениями (рассматривавшиеся в предшествующих изданиях этой книги еще подробнее) должны, впрочем, быть профессионально отработанными приемами всех инженеров. См. к этому, например DIN Taschenbuch 22, Normen für Grossen und Einheiten in Naturwissenschaft und Technik, 3. Aufl., Berlin, Köln, Frankfurt/M., Beuth-Vertrieb 1972; Stille U., Messen und Rechnen in der Physik, 2. Aufl., Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn, 1961, а также Westphal W. H., Die Grundlagen des physikalischen Begriffssystems, Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn, 1965.

Основные единицы Международной системы единиц (СИ)

Наименование величин	Наименование единиц	Определение ¹⁾
Длина	Метр (м)	Метр равен длине 1 650 763,73 волн в вакууме излучения, соответствующего переходу между уровнями $2p_{10}$ и $5d_5$ атома криптона-86 (Одиннадцатая Генеральная конференция по мерам и весам, 1960 г.)
Масса	Килограмм (кг)	Килограмм равен массе международного прототипа килограмма (Первая и Третья Генеральные конференции по мерам и весам, 1889 и 1901 гг.)
Время	Секунда (с)	Секунда равна 9 192 631 770 периодам излучения, соответствующего переходу между двумя сверхтонкими уровнями основного состояния атома цезия-133 (Тринадцатая Генеральная конференция по мерам и весам, 1967 г.)
Количество вещества	Моль (моль)	Моль равен количеству вещества системы, содержащей столько же структурных элементов, сколько содержится атомов в углероде-12 массой 0,012 кг. При применении моля структурные элементы должны быть специфицированы и могут быть атомами, молекулами, ионами, электронами и другими частицами или специфицированными группами частиц (Четырнадцатая Генеральная конференция по мерам и весам, 1971 г.)
Термодинамическая температура	Кельвин ²⁾ (К)	Кельвин равен $1/273,16$ термодинамической температуры тройной точки воды ³⁾ (Тринадцатая Генеральная конференция по мерам и весам, 1967 г.)
Сила электрического тока	Ампер (А)	Ампер равен силе неизменяющегося тока, который при прохождении по двум параллельным проводникам бесконечной длины и взаимно перпендикулярно сечению, расположенным в вакууме на расстоянии 1 м один от другого, вызвал бы на участке проводника длиной 1 м силу взаимодействия, равную $2 \cdot 10^{-7}$ Н (Девятая Генеральная конференция по мерам и весам, 1948 г.)
Сила света	Кандела (кд)	Кандела равна силе света, испускаемого с поверхности площадью $1/600 000$ м ² полчатого излучателя в перпендикулярном направлении, при температуре излучателя, равной температуре затвердевания платины при давлении 101 325 Па (Тринадцатая Генеральная конференция по мерам и весам, 1967 г.)

¹⁾ Определения даны по проекту ГОСТ СССР «Единицы физических величин» (197 г.). — Прим. ред.

²⁾ Наименование кельвин и его обозначение применяются также для определения интервала или разности температур. — Прим. ред.

³⁾ Особое наименование для кельвина при использовании температуры Цельсия — градус Цельсия (°C) (см. стр. 38).

Производные единицы СИ на базе семи основных единиц образуют когерентную систему единиц, которая не содержит переводных множителей, отличающихся от 1. Многие производные единицы измерения имеют собственные наименования; в табл. 10.2 приведены такие единицы, наиболее важные для термодинамики.

Таблица 10.2

Некоторые производные единицы СИ с особыми наименованиями

Величина	Единица		Формула размерности
Сила	Ньютон	Н	$1 \text{ Н} = 1 \text{ кг} \cdot \text{м} \cdot \text{с}^{-2}$
Давление	Паскаль	Па	$1 \text{ Па} = 1 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2} = 1 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{с}^{-2}$
Энергия	Джоуль	Дж	$1 \text{ Дж} = 1 \text{ Н} \cdot \text{м} = 1 \text{ кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-2}$
Мощность	Ватт	Вт	$1 \text{ Вт} = 1 \text{ Дж} \cdot \text{с}^{-1} = 1 \text{ кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-3}$
Электрическое напряжение	Вольт	В	$1 \text{ В} = 1 \text{ Вт} \cdot \text{А}^{-1} = 1 \text{ Дж} \cdot \text{А}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
Электрическое сопротивление	Ом	Ом	$1 \text{ Ом} = 1 \text{ В} \cdot \text{А}^{-1}$
Электрический заряд	Кулон	Кл	$1 \text{ Кл} = 1 \text{ А} \cdot \text{с}$

Когерентная система единиц имеет обычно тот недостаток, что некоторые производные единицы оказываются непрактично большими или слишком малыми. В качестве типичного примера здесь можно привести единицу измерения давления, называемую в СИ паскалем (Па): 1 Па составляет примерно стотысячную (10^{-5}) часть атмосферного давления, так что, будучи весьма удобной в вакуумной технике, эта единица для большинства других измерений непрактично мала. Поэтому оказывается целесообразным использовать десятичные кратные и дольные от единиц, составляющих когерентную систему. Такие единицы обозначаются соответствующими приставками к наименованиям и обозначениям когерентных единиц. Так, например, одну тысячную (10^{-3}) долю метра называют *миллиметром*

$$10^{-3} \text{ м} = 1 \text{ мм.}$$

Согласованные Международными соглашениями и стандартизированные приставки СИ и их сокращенные обозначения приведены в табл. 10.3. При использовании приставок и их обозначений следует иметь в виду, что единица измерения образует с приставкой единое целое. Поэтому, например,

Таблица 10.3

Приставки СИ и их сокращенные обозначения для образования десятичных кратных и дольных единиц¹

Приставка	Обозначение приставки	Десятичный множитель	Приставка	Обозначение приставки	Десятичный множитель
Тера	Т	10^{12}	Санти	с	10^{-2}
Гига	Г	10^9	Милли	м	10^{-3}
Мега	М	10^6	Микро	мк	10^{-6}
Кило	к	10^3	Нано	н	10^{-9}
Гекто	г	10^2	Пико	п	10^{-12}
Дека	да	10^1	Фемто	ф	10^{-15}
Деци	д	10^{-1}	Атто	а	10^{-18}

¹ По проекту ГОСТ СССР «Единицы физических величин» (1973 г.) приставки рекомендуется выбирать таким образом, чтобы числовые значения величин находились в пределах 0,1—1000. — *Прим. ред.*

$$1 \text{ см}^2 = (1 \text{ см}) \cdot (1 \text{ см}) = 10^{-4} \text{ м}^2,$$

но не 10^{-2} м^2 .

Некоторые часто применяемые десятичные кратные и дольные единицы СИ получили собственные наименования с соответствующими обозначениями. Таковы единица объема — литр — с сокращенным обозначением л

$$1 \text{ л} = 10^{-3} \text{ м}^3 = 1 \text{ дм}^3,$$

единица массы — тонна (т)

$$1 \text{ т} = 10^3 \text{ кг} = 1 \text{ Мг},$$

и, наконец, единица давления — бар (бар)

$$1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па} = 10^5 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}.$$

Поскольку 1 бар соответствует примерно величине атмосферного давления, эта единица оказывается практически весьма удобной и наглядной. Поэтому в тексте книги в качестве единицы давления предпочтение и было отдано бару вместо непрактично малой единицы паскаль.

Пример 10.4. В термодинамике часто встречается произведение объема на давление, имеющее смысл энергии. Поэтому в качестве единицы энергии во многих расчетах выступает произведение единиц объема и давления. Для указанных выше практически удобных единиц — литра и бара — при этом получается

$$1 \text{ м}^3 \cdot \text{бар} = 10^5 \text{ м}^3 \cdot \text{Па} = 10^5 \text{ Дж} = 100 \text{ кДж},$$

$$1 \text{ дм}^3 \cdot \text{бар} = 1 \text{ л} \cdot \text{бар} = 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot 10^5 \text{ Па} = 100 \text{ Дж} = 0,1 \text{ кДж}.$$

10.2.2. Внесистемные единицы измерения. Переводные множители

Когерентная система единиц СИ получила в последние годы широкое распространение, хотя некоторые ее единицы были в Германии¹⁾ стандартными уже на протяжении 100 лет. Вместе с тем пока еще употребительны также и некоторые внесистемные единицы измерения. Ниже приводится перечень применяемых в термодинамике внесистемных единиц и соответствующих переводных множителей для пересчета их в единицы СИ.

Единицы времени:

$$1 \text{ минута} = 1 \text{ мин} = 60 \text{ с},$$

$$1 \text{ час} = 1 \text{ ч} = 60 \text{ мин} = 3600 \text{ с}.$$

Единицы силы:

$$1 \text{ дина} = 1 \text{ дин} = 1 \text{ г} \cdot \text{см}/\text{с}^2 = 10^{-5} \text{ Н},$$

$$1 \text{ килограмм-сила}^2) = 1 \text{ кг} = 10^3 \text{ Г} = 9,80665 \text{ Н}.$$

Единицы давления:

$$1 \text{ техн. атмосфера} = 1 \text{ ат} = 1 \text{ кг}/\text{см}^2 = 0,980665 \text{ бар} = \\ = 98066,5 \text{ Па},$$

$$1 \text{ физ. атмосфера} = 1 \text{ атм} = 1,01325 \text{ бар} = 101\,325 \text{ Па},$$

$$1 \text{ торр} = 1/760 \text{ атм} = 1,333224 \text{ мбар} = 133,3224 \text{ Па},$$

$$1 \text{ метр водяного столба} = 1 \text{ м вод. ст.} = 0,1 \text{ ат} = 9806,65 \text{ Па},$$

$$1 \text{ миллиметр ртутного столба} = 1 \text{ мм рт. ст.} = 133,322 \text{ Па}.$$

Единицы энергии:

$$1 \text{ эрг} = 1 \text{ дин} \cdot \text{см} = 10^{-7} \text{ Дж},$$

$$1 \text{ кг} \cdot \text{м} = 9,80665 \text{ Дж},$$

$$1 \text{ кВт} \cdot \text{ч} = 3,6 \cdot 10^6 \text{ Дж} = 3,6 \text{ МДж},$$

$$1 \text{ калория}^3) \text{ (международная)} = 1 \text{ кал} = 4,1868 \text{ Дж}.$$

Единицы мощности:

$$1 \text{ лошадиная сила} = 1 \text{ л. с.} = 75 \text{ кг} \cdot \text{м}/\text{с} = 735,49875 \text{ Вт},$$

$$1 \text{ ккал}/\text{ч} = 1,163 \text{ Вт}.$$

Англосаксонские единицы измерения. Табл. 10.4 содержит соотношения между важнейшими единицами, употребляемыми в Англии и США, и единицами СИ. Более подробные данные об этом приведены, например, U. Stille (см. примечание на стр. 499).

¹⁾ Это относится и ко многим другим странам (в том числе и к России), подписавшим в 1875 г. метрическую конвенцию в Париже.— *Прим. ред.*

²⁾ В ФРГ, ГДР и некоторых других странах килограмм-силу называют *килопондом* (Kilopond, kp).— *Прим. ред.*

³⁾ Для единицы энергии калория (кал) в разное время давались различные определения, мало, впрочем, отличавшиеся между собой по размеру; см., например, U. Stille (примечание на стр. 499), S. 107—115, 357—358. Все же при точных числовых расчетах необходимо уточнить, о какой именно калории идет речь.

Пересчет некоторых англосаксонских единиц в единицы СИ

Величина	Англосаксонская единица	Переводный множитель
Длина	Дюйм	1 inch = 25,400 мм
	Фут	1 ft. = 0,30480 м
	Ярд	1 yd = 0,91440 м
Площадь	Квадратный дюйм	1 sq. in. = 6,4516 см ²
	Квадратный фут	1 sq. ft = 0,09290 м ²
Объем	Кубический фут	1 cu. ft. = 28,317 дм ³
Масса	Унция	1 ounce = 28,35 г
	Фунт	1 lb = 0,45359 кг
	Тонна короткая	1 sh ton = 907,18 кг
	Тонна длинная	1 lg ton = 1016,05 кг
Сила	Фунт-сила	1 Lb = 4,4482 Н
Удельный объем	Кубический фут на фунт	1 cft/lb = 0,062429 м ³ /кг
Давление	Фунт-сила на квадратный дюйм	1 Lb/sq.in. = 0,068948 бар
Энергия	Британская тепловая единица Б.Т.Е.	1 B. th. u. = 1,05506 кДж
Мощность	Лошадиная сила (британская)	1 h. p. = 0,74567 кВт

Данные о температурных единицах Ренкина и Фаренгейта приведены ранее, на стр. 38.

10.3 ТАБЛИЦЫ

Значения универсальных постоянных¹⁾

Число Авогадро	$N_A = (6,02217 \pm 0,00012) \cdot 10^{23}$ моль ⁻¹
Универсальная газовая постоянная	$R_M = (8,3143 \pm 0,0011)$ Дж/(моль·К)
Постоянная Больцмана	$k = (1,38062 \pm 0,00018) \cdot 10^{-23}$ Дж/К
Электрический элементарный заряд	$e = (1,60219 \pm 0,00002) \cdot 10^{-19}$ Кл
Постоянная Фарадея	$F = (96486,7 \pm 1,6)$ Кл/моль
Постоянная Планка	$h = (6,62620 \pm 0,00015) \cdot 10^{-34}$ Дж·с

¹⁾ По Taylor B. N., Parker W. H., Langenberg D. N., см. примечание на стр. 496.

Молярная масса M , газовая постоянная R , молярная энтальпия образования H_M^0 и молярная абсолютная энтропия S_M^0 некоторых веществ в стандартном состоянии¹⁾ ($T_0 = 298,16$ К, $P_0 = 1$ атм)

Вещество	M , кг/кмоль	R , Дж/(кг·К)	H_M^0 , кДж/моль	S_M^0 , Дж/(моль·К)	Фазовое состояние в стандартных условиях
He	4,0026	2077,2	0	126,04	Газ
Ne	20,183	411,9	0	146,22	»
Ar	39,948	208,13	0	154,73	»
Kr	83,80	99,22	0	163,97	»
Xe	131,30	63,32	0	169,57	»
H ₂	2,0159	4124,4	0	130,57	»
O ₂	31,9988	259,83	0	205,03	»
H ₂ O	18,0153	461,51	-285,83	69,91	Жидкость
			-241,82	188,72	Газ
F ₂	37,9968	218,82	0	202,7	»
Cl ₂	70,906	117,26	0	222,96	»
HCl	36,461	228,03	-93,31	186,80	»
S	32,064	259,30	0	31,8	Твердое тело, ромбическая структура
SO ₂	64,0628	129,78	-296,83	248,1	Газ
H ₂ S	34,0799	243,96	-20,6	205,7	»
N ₂	28,0134	296,80	0	191,5	»
Воздух	28,964	287,06	—	198,5	»
NH ₃	17,0306	488,20	-46,11	192,3	»
NO ₂	46,0055	180,72	33,2	240,0	»
N ₂ O	44,0128	188,91	82,05	219,7	»
C	12,0112	692,21	0	5,740	Твердый графит
			1,895	2,377	Твердый алмаз
CO	28,0106	296,83	-110,52	197,56	Газ
CO ₂	44,0100	188,92	-393,51	213,6	»
CH ₄	16,0430	518,25	-74,81	186,15	»
CH ₃ OH	32,0424	259,48	-238,7	128	Жидкость
CCl ₄	153,823	54,05	-135,4	216,4	»
CHCl ₃	119,378	69,65	-134,5	202	»
CF ₂ Cl ₂	120,914	68,76	-477	300,7	Газ
CFCI ₃	137,369	60,53	-301,3	255,4	Жидкость
C ₂ H ₂	26,0382	319,31	226,7	200,8	Газ
C ₂ H ₄	28,0542	296,37	52,26	219,5	»
C ₂ H ₆	30,0701	276,50	-84,68	229,5	»
C ₂ H ₅ OH	46,0695	180,47	-277,7	160,7	Жидкость
C ₃ H ₈	44,097	188,55	-103,9	269,9	Газ
n-C ₄ H ₁₀	58,124	143,04	-124,7	310,0	»
n-C ₅ H ₁₂	72,151	115,23	-173,1	262,7	Жидкость
n-C ₆ H ₁₄	86,179	96,48	-198,8	296,0	»
C ₆ H ₆	78,115	106,44	-49,0	173,2	»
n-C ₇ H ₁₆	100,206	82,97	-224,4	328,0	»
n-C ₈ H ₁₈	114,233	72,78	-250,0	361,2	»

¹⁾ Значения по Wagman D. D., Evans W. H., Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties. Natl. Bur. Stand. Techn. Note 270-3, Washington, 1968, а также Landolt-Börnstein, Zahlenwerte u. Funktionen, 6. Aufl., Bd. II/4 Tab. 2413, Springer, Berlin—Göttingen—Heidelberg, 1961. Там также приведены данные для многих других веществ.

Средняя удельная теплоемкость $[c_p^0]_0^t$ идеальных газов (кДж/(кг·К))
как функция температуры по Цельсию¹⁾

$t, ^\circ\text{C}$	Воздух	N_2	O_2	CO	H_2O	CO_2	SO_2
0	1,0033	1,0387	0,9148	1,0397	1,8584	0,8165	0,6083
25	1,0036	1,0387	0,9164	1,0399	1,8608	0,8299	0,6153
50	1,0042	1,0389	0,9182	1,0403	1,8640	0,8429	0,6224
100	1,0059	1,0396	0,9230	1,0416	1,8718	0,8677	0,6365
150	1,0081	1,0408	0,9288	1,0435	1,8814	0,8907	0,6503
200	1,0111	1,0426	0,9354	1,0462	1,8924	0,9122	0,6634
250	1,0145	1,0450	0,9425	1,0496	1,9046	0,9321	0,6700
300	1,0185	1,0480	0,9499	1,0537	1,9177	0,9509	0,6878
350	1,0229	1,0516	0,9574	1,0583	1,9316	0,9685	0,6988
400	1,0278	1,0556	0,9649	1,0634	1,9460	0,9850	0,7090
450	1,0328	1,0601	0,9721	1,0688	1,9608	1,0005	0,7186
500	1,0380	1,0648	0,9792	1,0745	1,9760	1,0152	0,7274
550	1,0434	1,0698	0,9860	1,0803	1,9915	1,0291	0,7357
600	1,0488	1,0750	0,9925	1,0862	2,0074	1,0422	0,7434
650	1,0542	1,0802	0,9987	1,0921	2,0236	1,0546	0,7505
700	1,0595	1,0855	1,0047	1,0979	2,0400	1,0663	0,7572
750	1,0648	1,0907	1,0103	1,1036	2,0566	1,0775	0,7634
800	1,0700	1,0960	1,0157	1,1092	2,0733	1,0880	0,7692
850	1,0751	1,1011	1,0209	1,1148	2,0901	1,0981	0,7747
900	1,0800	1,1062	1,0258	1,1201	2,1070	1,1076	0,7798
950	1,0848	1,1112	1,0305	1,1254	2,1239	1,1167	0,7846
1000	1,0895	1,1160	1,0350	1,1304	2,1408	1,1253	0,7891
1100	1,0935	1,1254	1,0434	1,1402	2,1744	1,1413	0,7975
1200	1,1069	1,1343	1,0511	1,1492	2,2075	1,1560	0,8050
1300		1,1426	1,0583	1,1577	2,2399	1,1693	0,8117
1400		1,1504	1,0651	1,1656	2,2716	1,1816	0,8179
1500		1,1578	1,0715	1,1730	2,3024	1,1928	0,8235
1600		1,1647	1,0775	1,1799	2,3322	1,2032	0,8286
1700		1,1711	1,0832	1,1863	2,3610	1,2128	0,8334
1800		1,1772	1,0888	1,1924	2,3889	1,2217	0,8378
1900		1,1829	1,0941	1,1980	2,4157	1,2299	0,8419
2000		1,1883	1,0993	1,2034	2,4416	1,2376	0,8457
2100		1,1934	1,1043	1,2084	1,4666	1,2449	0,8493
2200		1,1981	1,1092	1,2131	2,4906	1,2516	0,8527
2300		1,2026	1,1140	1,2175	2,5138	1,2580	0,8559
2400		1,2069	1,1186	1,2217	2,5362	1,2640	0,8590
2500		1,2109	1,1232	1,2257	2,5577	1,2696	0,8619
2600		1,2147	1,1276	1,2295	2,5785	1,2750	0,8647
2700		1,2184	1,1320	1,2331	2,5986	1,2800	0,8673
2800		1,2218	1,1363	1,2365	2,6180	1,2848	0,8699
2900		1,2251	1,1405	1,2398	2,6368	1,2894	0,8723
3000		1,2282	1,1446	1,2429	2,6549	1,2938	0,8747

¹⁾ По Baehr H. D., Hartmann H., Pohl H.-Chr., Schömmacker H., Thermodynamische Funktionen idealer Gase für Temperaturen bis 6000°K, Springer, Berlin—Heidelberg—New York, 1968. Данные для воздуха вычислены по значениям удельной энтальпии, приведенным в табл. 10.9.

Удельная абсолютная энтропия $s(t, p_0)$ идеальных газов при $p_0 = 1$ бар в кДж/(кг·К) как функция температуры¹⁾

$t, ^\circ\text{C}$	Ar	Воздух	N ₂	O ₂	CO	H ₂ O	CO ₂	SO ₂
0	3,8304	6,7757	6,7482	6,3307	6,9652	10,318	4,7840	3,8206
25	3,8760	6,8635	6,8392	6,4109	7,0563	10,481	4,8566	3,8744
50	3,9179	6,9445	6,9229	6,4850	7,1401	10,631	4,9256	3,9251
100	3,9928	7,0894	7,0726	6,6184	7,2901	10,902	5,0538	4,0187
150	4,0582	7,2168	7,2037	6,7367	7,4218	11,141	5,1716	4,1039
200	4,1163	7,3306	7,3207	6,8434	7,5396	11,356	5,2806	4,1823
250	4,1687	7,4339	7,4267	6,9409	7,6464	11,552	5,3823	4,2553
300	4,2162	7,5287	7,5237	7,0310	7,7444	11,733	5,4776	4,3234
350	4,2597	7,6165	7,6135	7,1148	7,8352	11,901	5,5674	4,3874
400	4,2999	7,6984	7,6971	7,1933	7,9201	12,059	5,6523	4,4476
450	4,3370	7,7753	7,7756	7,2671	7,9998	12,208	5,7329	4,5046
500	4,3718	7,8478	7,8497	7,3368	8,0750	12,350	5,8096	4,5585
550	4,4045	7,9166	7,9199	7,4028	8,1463	12,484	5,8828	4,6098
600	4,4351	7,9819	7,9866	7,4656	8,2142	12,613	5,9527	4,6586
650	4,4641	8,0442	8,0502	7,5253	8,2789	12,736	6,0197	4,7052
700	4,4916	8,1038	8,1111	7,5824	8,3408	12,855	6,0840	4,7497
750	4,5178	8,1609	8,1694	7,6370	8,4001	12,970	6,1458	4,7923
800	4,5426	8,2156	8,2254	7,6894	8,4571	13,081	6,2053	4,8332
850	4,5661	8,2683	8,2793	7,7396	8,5119	13,188	6,2626	4,8724
900	4,5887	8,3190	2,3313	7,7879	8,5646	13,292	6,3179	4,9102
950	4,6105	8,3679	8,3814	7,8344	8,6155	13,394	6,3713	4,9465
1000	4,6314	8,4152	8,4298	7,8793	8,6647	13,492	6,4230	4,9816
1100	4,6708	8,5051	8,5220	7,9646	8,7582	13,682	6,5214	5,0482
1200	4,7073	8,5894	8,6086	8,0444	8,8460	13,683	6,6140	5,1106
1300	4,7415		8,6901	8,1196	8,9287	14,036	6,7013	5,1692
1400	4,7735		8,7673	8,1907	9,0069	14,201	6,7839	5,2245
1500	4,8037		8,8405	8,2580	9,0810	14,360	6,8623	5,2769
1600	4,8323		8,9101	8,3221	9,1514	14,512	6,9308	5,3266
1700	4,8593		8,9764	8,3832	9,2185	14,658	7,0079	5,3739
1800	4,8850		9,0397	8,4417	9,2825	14,800	7,0758	5,4190
1900	4,9096		9,1002	8,4978	9,3437	14,937	7,1407	5,4622
2000	4,9331		9,1583	8,5517	9,4024	15,069	7,2030	5,5035
2100	4,9554		9,2140	8,6035	9,4587	15,197	7,2628	5,5432
2200	4,9768		9,2676	8,6535	9,5129	15,320	7,3203	5,5813
2300	2,9974		9,3192	8,7018	9,5550	15,440	7,3757	5,6180
2400	5,0174		9,369	8,7486	9,6153	15,556	7,4292	5,6534
2500	5,0365		9,417	8,7939	9,6638	15,669	7,4808	5,6877
2600	5,0548		9,463	8,8378	9,7107	15,779	7,5307	5,7207
2700	5,0726		9,508	8,8804	9,7561	15,886	7,5790	5,7528
2800	5,0899		9,552	8,9218	9,8001	15,990	7,6258	5,7838
2900	5,1065		9,594	8,9621	9,8427	16,091	7,6711	5,8140
3000	5,1226		9,635	9,0013	9,8841	16,190	7,7152	5,8432

1) По Faehr H. D., Hartmann H. u. a.; см. примечание на стр. 506. Данные для воздуха — по Faehr H. D., Gleichungen und Tafeln der thermodynamischen Funktionen von Luft und einem Modell-Verbrennungsgas, VDI-Z, 6, № 13 (1967).

Удельная энтальпия h и энтропийная температурная функция $\tau_s(t)$
для сухого воздуха как функция температуры по Цельсию¹⁾

$t, ^\circ\text{C}$	$h, \text{кДж/кг}$	τ_s	$t, ^\circ\text{C}$	$h, \text{кДж/кг}$	τ_s	$t, ^\circ\text{C}$	$h, \text{кДж/кг}$	τ_s
-40	-40,11	0,5752	310	316,01	14,677	660	696,46	86,605
-39	-30,09	0,6660	320	326,48	15,616	670	707,73	90,307
-20	-20,06	0,7667	330	336,97	16,601	680	719,03	94,133
-10	-10,03	0,8778	340	347,49	17,632	690	730,34	98,085
0	0	1,0000	350	358,03	18,711	700	741,67	102,17
10	10,03	1,1339	360	368,60	19,840	710	753,02	106,38
20	20,07	1,2802	370	379,19	21,021	720	764,39	110,73
30	30,11	1,4396	380	389,80	22,254	730	775,78	115,22
40	40,16	1,6128	390	400,44	23,543	740	787,18	119,86
50	50,21	1,8005	400	411,10	24,889	750	798,61	124,64
60	60,27	2,0034	410	421,78	26,293	760	810,05	129,56
70	70,34	2,2223	420	432,49	27,758	770	821,51	134,64
80	80,41	2,4580	430	443,22	29,284	780	832,99	139,88
90	90,50	2,7114	440	453,98	30,876	790	844,48	145,28
100	100,59	2,9831	450	464,76	32,533	800	856,00	150,84
110	110,69	3,2741	460	475,56	34,259	810	867,53	156,56
120	120,81	3,5852	470	486,39	36,055	820	879,07	162,46
130	130,93	3,9174	480	497,24	37,924	830	890,64	168,53
140	141,07	4,2715	490	508,11	39,867	840	902,22	174,78
150	151,22	4,6485	500	519,01	41,887	850	913,81	181,21
160	161,39	5,0493	510	529,93	43,986	860	925,42	187,83
170	171,57	5,4751	520	540,88	46,167	870	937,05	194,63
180	181,77	5,9267	530	551,85	48,431	880	948,69	201,63
190	191,98	6,4053	540	562,84	50,781	890	960,35	208,83
200	202,21	6,9120	550	573,85	53,219	900	972,02	216,23
210	212,46	7,4477	560	584,89	55,749	910	983,71	223,84
220	222,72	8,0138	570	595,95	58,371	920	995,41	231,65
230	233,01	8,6114	580	607,03	61,090	930	1007,1	239,68
240	243,31	9,2417	590	618,14	63,906	940	1018,9	247,93
250	253,63	9,9058	600	629,26	66,824	950	1030,6	256,41
260	263,97	10,605	610	640,41	69,846	960	1042,4	265,11
270	274,34	11,341	620	651,58	72,974	970	1054,1	274,04
280	284,72	12,115	630	662,77	76,211	980	1065,9	283,21
290	295,13	12,928	640	673,98	79,560	990	1077,7	292,62
300	305,56	13,781	650	685,21	83,024	1000	1089,5	302,28

¹⁾ По Baehr H. D., Gleichungen und Tafeln; см. примечание на стр. 507.

Свойства водяного пара в области насыщения¹⁾

t , °С	p , бар	v' , дм ³ /кг	v'' , м ³ /кг	h' , кДж/кг	h'' , кДж/кг	g , кДж/кг	s' , кДж/(кг·К)	s'' , кДж/(кг·К)
0,01	0,006142	1,0002	206,2	0,00	2501,6	2501,6	0,0000	9,1575
5	0,008718	1,0000	147,2	21,01	2510,7	2489,7	0,0762	9,0269
10	0,01227	1,0003	106,4	41,99	2519,9	2477,9	0,1510	8,9020
15	0,01704	1,0008	77,98	62,94	2529,1	2466,1	0,2243	8,7826
20	0,02337	1,0017	57,84	83,86	2538,2	2454,3	0,2963	8,6684
25	0,03166	1,0029	43,40	104,77	2547,3	2442,5	0,3670	8,5592
30	0,04241	1,0043	32,93	125,66	2556,4	2430,7	0,4365	8,4546
35	0,05622	1,0060	25,24	146,56	2565,4	2418,8	0,5049	8,3543
40	0,07375	1,0078	19,55	167,45	2574,4	2406,9	0,5721	8,2583
45	0,09582	1,0099	15,28	188,35	2583,3	2394,9	0,6383	8,1661
50	0,12335	1,0121	12,05	209,26	2592,2	2382,9	0,7035	8,0776
55	0,1574	1,0145	9,579	230,17	2601,0	2370,8	0,7677	7,9926
60	0,1992	1,0171	7,679	251,09	2609,7	2358,6	0,8310	7,9108
65	0,2501	1,0199	6,202	272,02	2618,4	2346,3	0,8933	7,8322
70	0,3116	1,0228	5,046	292,97	2626,9	2334,0	0,9548	7,7565
75	0,3855	1,0259	4,134	313,94	2635,4	2321,5	1,0154	7,6835
80	0,4736	1,0292	3,409	334,92	2643,8	2308,8	1,0753	7,6132
85	0,5780	1,0326	2,829	355,92	2652,0	2296,5	1,1343	7,5454
90	0,7011	1,0361	2,361	376,94	2660,1	2283,2	1,1925	7,4799
95	0,8453	1,0399	1,982	397,99	2668,1	2270,2	1,2501	7,4166
100	1,0133	1,0437	1,673	419,1	2676,0	2256,9	1,3069	7,3554
110	1,4327	1,0519	1,210	461,3	2691,3	2230,0	1,4185	7,2388
120	1,9854	1,0606	0,8915	503,7	2706,0	2202,3	1,5276	7,1293
130	2,701	1,0700	0,6681	546,3	2719,9	2173,6	1,6344	7,0261
140	3,614	1,0801	0,5085	589,1	2733,1	2144,0	1,7390	6,9284

$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{ бар}$	$v', \text{ дм}^3/\text{кг}$	$v'', \text{ м}^3/\text{кг}$	$h', \text{ кДж/кг}$	$h'', \text{ кДж/кг}$	$g, \text{ кДж/кг}$	$s', \text{ кДж/(кг}\cdot\text{К)}$	$s'', \text{ кДж/(кг}\cdot\text{К)}$
150	4,760	1,0908	0,3924	632,2	2745,4	2113,2	1,8416	6,8358
160	6,481	1,4022	0,3068	675,5	2736,7	2081,2	1,9425	6,7475
170	7,920	1,4145	0,2426	719,1	2767,1	2048,0	2,0416	6,6630
180	10,027	1,4275	0,1938	763,1	2776,3	2013,2	2,1393	6,5819
190	12,551	1,4415	0,1563	807,5	2784,3	1976,8	2,2356	6,5036
200	15,549	1,4565	0,1272	852,4	2790,9	1938,5	2,3307	6,4278
210	19,077	1,473	0,1042	897,5	2796,2	1898,7	2,4247	6,3539
220	23,198	1,490	0,08604	943,7	2799,9	1856,2	2,5178	6,2817
230	27,976	1,209	0,07145	990,3	2802,0	1811,7	2,6102	6,2107
240	33,478	1,229	0,05965	1037,6	2802,2	1764,6	2,7020	6,1406
250	39,776	1,251	0,05004	1085,8	2800,4	1714,6	2,7935	6,0708
260	46,943	1,276	0,04213	1134,9	2796,4	1661,5	2,8848	6,0010
270	55,058	1,303	0,03559	1185,2	2789,9	1604,4	2,9763	5,9304
280	64,202	1,332	0,03013	1236,8	2780,4	1543,6	3,0683	5,8586
290	74,461	1,366	0,02554	1290,0	2767,6	1477,6	3,1611	5,7848
300	85,927	1,404	0,02165	1345,0	2751,0	1406,0	3,2552	5,7081
310	98,700	1,448	0,01833	1402,4	2730,0	1327,6	3,3512	5,6278
320	112,89	1,500	0,01548	1462,6	2703,7	1241,1	3,4500	5,5423
330	128,63	1,562	0,01290	1526,5	2670,2	1143,6	3,5528	5,4490
340	146,05	1,639	0,01078	1595,5	2626,2	1030,7	3,6616	5,3427
350	165,35	1,741	0,00880	1671,9	2567,7	895,7	3,7800	5,2177
360	186,75	1,896	0,00694	1764,2	2485,4	721,3	3,9210	5,0600
370	210,54	2,214	0,00497	1890,2	2342,8	452,6	4,1108	4,8144
374,15	221,20	3,17	0,00317	2107,4	2107,4	0,0	4,4429	4,4429

1) Эти данные заимствованы из соответствующих таблиц термодинамических свойств воды и водяного пара, составленных Шимптом (см. примечание на стр. 198).

Мольные теплоты сгорания ΔH_{M_o} и ΔH_{M_u} , работа обратимой реакции $(W_{M_t})_{обр}$ и мольная эксергия E_{MB} химически однородных топлив при $t = t_{o.c} = 25^\circ\text{C}$, $p = p_{o.c} = 1 \text{ атм} = 1,01325 \text{ бар}$ в атмосферном воздухе с парциальными давлениями по табл. 8.8 (кДж/моль)

Твердое и газообразное топлива					Жидкое топливо				
Топливо	ΔH_{M_o}	ΔH_{M_u}	$(-W_{M_t})_{обр}$	E_{MB}	Топливо	ΔH_{M_o}	ΔH_{M_u}	$(-W_{M_t})_{обр}$	E_{MB}
S	296,6	296,6	299,8	—	C_5H_6	3268	3135	3202	3293
H_2	285,9	241,8	237,3	235,3	C_6H_{12}	3920	3656	3817	3902
CO	283,0	283,0	257,3	275,4	$n\text{-C}_6\text{H}_{14}$	4164	3855	4023	4106
CH_4	890,5	802,3	818,1	830,3	C_7H_8	3906	3730	3820	3925
C_2H_2	1300	1256	1235	1265	$n\text{-C}_7\text{H}_{16}$	4817	4465	4660	4757
C_2H_4	1411	1323	1332	1360	$n\text{-C}_8\text{H}_{18}$	5471	5074	5297	5408
C_2H_6	1560	1428	1468	1494	$n\text{-C}_8\text{H}_{20}$	6125	5684	5934	6059
C_3H_6	2059	1926	1970	2012	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$	6779	6294	6571	6711
C_3H_8	2220	2044	2109	2149	CH_3OH	726,6	638,4	702,5	716,7
$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	2879	2658	2748	2803	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1367,1	1234,8	1325,8	1354,1

Таблица 10.12

Состав и теплота сгорания жидких топлив¹⁾

Топливо	Плотность при 15°C , кг/дм ³	Массовый состав				Теплота сгорания, МДж/кг	
		c	h	o+n	s	Δh_o	Δh_u
Бензин	0,726	0,855	0,1445	—	0,0005	46,5	43,5
Бензино-бензольная смесь	0,786	0,890	0,1095	—	0,0005	44,5	42,1
Дизельное топливо . .	0,840	0,860	0,132	0,002	0,006	45,4	42,7
Моторный бензол . . .	0,875	0,918	0,082	—	<0,0003	42,3	40,4
Мазут EL	0,850	0,857	0,131	0,002	0,010	45,4	42,7
Мазут M	0,920	0,853	0,116	0,006	0,025	43,3	40,8
Мазут S	0,980	0,849	0,106	0,010	0,035	42,3	40,0
Каменноугольная смола	1,10	0,898	0,065	0,029	0,008	38,9	37,7

¹⁾ Данные по Gutz (см. примечание 1 на стр. 512). Обширный обзор свойств твердых, жидких и газообразных топлив имеется в работе Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, IV. Band Technik, Teil 4b., Tab. 4911, Springer-Verlag, Berlin — Heidelberg — New York, 1972, S. 225—332.

Состав и теплота сгорания твердых топлив¹⁾

Топливо ²⁾	Состав горючей массы ³⁾				Теплота сгорания горючей массы ⁴⁾ , МДж/кг		Влажность и зольность рабочей массы		Средние значения теплот сгорания рабочей массы, МДж/кг		
	C	H ₂	O ₂	N ₂	S	Δh^*_0	Δh^*_u	ω	α	Δh_0	Δh_u
	Древесина, высушенная на воздухе	0,50	0,06	0,44	<0,01	0	20,2	18,8	0,12—0,25	0,002—0,008	16,9
Торф, высушенный на воздухе	0,56	0,06	0,34	0,04	<0,01	23,2	22,0	0,25—0,50	0,01—0,04	13	10
Бурый уголь (Рейнско-й области)	0,688	0,050	0,247	0,010	0,005	26,8	25,6	0,52—0,62	0,02—0,22	9,9	8,1
Буроугольные брикеты								0,42—0,48	0,04—0,10	20,6	19,3
Каменный уголь (Рур):											
газопламенный	0,831	0,054	0,090	0,017	0,009	34,4	33,2				
жирный	0,887	0,049	0,041	0,016	0,007	36,1	35,1				
спекающийся	0,909	0,044	0,025	0,016	0,006	36,4	35,4				
тощий	0,912	0,041	0,024	0,016	0,008	36,2	35,3				
антрацит	0,918	0,036	0,026	0,014	0,007	35,9	35,1	0,00—0,05	0,02—0,10	30—34	28—32
Каменный уголь (Саар):											
длиннопламенный	0,824	0,053	0,098	0,011	0,014	33,5	32,4				
жирный А	0,863	0,055	0,058	0,014	0,010	35,6	34,4				
каменноугольный кокс	0,975	0,003	0,003	0,010	0,009	33,4	33,2	0,02—0,16	0,08—0,10	30	29

¹⁾ Дополнительные данные см., например, Gunz W., Brennstoffe und Verbrennung, Dubbels Taschenbuch für den Maschinenbau, Bd. 1. 12. Aufl., Springer, Berlin—Göttingen—Heidelberg, 1961, S. 468—490. Там же имеются соответствующая библиография.

²⁾ Справочные данные по топливам СССР см. Теплохимический справочник, т. 1, изд. 2, изд-во «Энергия», 1975, а также Справочник химико-энергетика, т. 3, изд-во «Энергия», М., 1972. — Прим. ред.

³⁾ Пересчет состава на рабочую массу топлива производится путем умножения массовых долей на $1-\omega-a$.

⁴⁾ Пересчет теплот сгорания рабочей массы производится по формулам $\Delta h_0 = \Delta h^*_0 (1-\omega-a)$ и $\Delta h_u = \Delta h^*_u (1-\omega-a) - 2,5 (MДж/кг)$ ш.

КРАТКАЯ БИБЛИОГРАФИЯ

1. Кириллин В. А., Сычев В. В., Шейндлин А. Е., Техническая термодинамика, изд-во «Энергия», 1974.
2. Кинан Дж., Термодинамика, Госэнергоиздат, 1963. Перевод с английского под ред. М. П. Вукаловича.
3. Шаргут Я., Петела Р., Эксергия, изд-во «Энергия», 1968. Перевод с польского под ред. В. М. Бродянского.
4. Бродянский В. М., Эксергетический метод термодинамического анализа, изд-во «Энергия», 1973.
5. Бошнякович Ф., Техническая термодинамика, Госэнергоиздат, 1955. Перевод с немецкого под ред. М. П. Вукаловича и В. А. Кириллина, ч. I и II.
6. Мартыновский В. С., Анализ действительных термодинамических циклов, изд-во «Энергия», 1972.
7. Marchal R., La thermodynamique et le théorème de l'énergie utilisable, Parsis, 1956.
8. Grassmann P., Zur allgemeinen Definition des Wirkungsgrades, *Chemie Eng.—Technik*, 22, № 4, 77—80 (1950).
9. Grassmann P., Die Darstellung thermodynamischer Prozesse durch das Flussbild der technischen Arbeitsfähigkeit, *Techn. Mitt.*, Essen, 46, № 10, 297—302 (1953).
10. Grassmann P., Freie Enthalpie, Maximale Arbeit und Exergie, *BWK*, 17, № 2, 76—79 (1965).
11. Fratzscher W., Der Anhang zu M. P. Wukalowitsch Technische Thermodynamik. Einführung des Exergiebegriffes in die Technische Thermodynamik, Leipzig, 1962.
12. Raut Z., Exergie — ein neues Wort für technische Arbeitsfähigkeit, *Forsch. Ing. Wes.*, 22, № 1, 36—37 (1962).
13. Tribus M., Evans R., Thermoeconomic design under conditions of variable price structure. First International Symposium on Water Desalination, Washington, 1965, SWD/78.
14. Шамбадаль П., Развитие и приложения понятия энтропии, изд-во «Наука», 1967.
15. Михайлов В. В., Понятие о теплоте в термодинамике, сб. «Исследования по термодинамике», изд-во «Наука», 1973, стр. 11—25.
16. Нутлов К. А., Термодинамика, изд-во «Наука», 1971.
17. Леонова В. Ф., Термодинамика, изд-во «Высшая школа», 1968.
18. Кричевский И. Р., Понятия и основы термодинамики, изд-во «Химия», 1972.
19. Radçenco V., Termodinamica tehnica și mașini termice, București, 1976.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редакторов русского издания	5
Предисловие	8
Обозначения	10
Глава I. Общие положения	15
1.1. Термодинамика	15
1.1.1. Из истории развития термодинамики	15
1.1.2. Что такое термодинамика?	21
1.2. Система и состояние	23
1.2.1. Система и границы системы	23
1.2.2. Состояние и параметры состояния	25
1.2.3. Интенсивные, экстенсивные, удельные и молярные параметры состояния	28
1.2.4. Простые системы	30
1.3. Температура	31
1.3.1. Термическое равновесие	31
1.3.2. Нулевой закон термодинамики и температура	32
1.3.3. Термометр и эмпирическая температура	34
1.3.4. Температура идеального газового термометра. Температура Цельсия	35
1.3.5. Термическое уравнение состояния	39
1.4. Термодинамический процесс	41
1.4.1. Процесс и изменение состояния	41
1.4.2. Естественные процессы	44
1.4.3. Обратимые и необратимые процессы	45
1.4.4. Второй закон термодинамики как принцип необратимости	48
1.4.5. Квазистатические изменения состояния и необратимый процесс	49
1.4.6. Стационарные поточные процессы	50
Глава 2. Первый закон термодинамики	54
2.1. Работа	54
2.1.1. Механическая работа и механическая энергия	54
2.1.2. Работа изменения объема	58
2.1.3. Работа вала	62
2.1.4. Работа элемента массы движущегося вещества	65
2.1.5. Электрическая работа и работа сложных систем	69
2.2. Первый закон термодинамики для закрытой системы	73
2.2.1. Внутренняя энергия	73
2.2.2. Тепло	76
2.2.3. Первый закон термодинамики для покоящейся закрытой системы	79
2.2.4. Первый закон термодинамики для движущейся закрытой системы	82

2.2.5. Калорическое уравнение состояния	85
2.3. Первый закон термодинамики для стационарных поточных процессов	89
2.3.1. Техническая работа	89
2.3.2. Первый закон термодинамики для стационарного поточного процесса	91
2.3.3. Нестационарные процессы в открытых системах. Энергия потока	98
2.3.4. Энтальпия	103
2.3.5. Круговой процесс со стационарно циркулирующей средой	106
Глава 3. Второй закон термодинамики	114
3.1. Энтропия и термодинамическая температура	115
3.1.1. Проявления принципа необратимости в адиабатной системе	115
3.1.2. Эмпирическая энтропия	118
3.1.3. Метрическая энтропия и термодинамическая температура	125
3.1.4. Энтропия и Второй закон термодинамики	129
3.1.5. T, s-диаграмма	135
3.2. Энтропия, тепло и энергия диссипации	138
3.2.1. Необратимость процесса теплообмена	138
3.2.2. Перенос энтропии и производство энтропии	145
3.2.3. Диссипация энергии	147
3.2.4. Баланс энтропии для стационарного поточного процесса	152
3.3. Применение Второго закона термодинамики к преобразованиям энергии. Эксергия и анергия	156
3.3.1. Ограничения превратимости энергии	156
3.3.2. Влияние окружающей среды на преобразование энергии	159
3.3.3. Эксергия и анергия	164
3.3.4. Эксергия и анергия тепла и преобразование тепла в полезную работу	168
3.3.5. Эксергия и анергия стационарного потока вещества	175
3.3.6. Определение потерь эксергии	179
3.3.7. Диаграммы потоков энергии и анергии. Эксергетический к. н. д.	182
Глава 4. Термодинамические свойства чистых веществ	190
4.1. Термические параметры состояния чистых веществ	190
4.1.1. p, v, T-поверхность	190
4.1.2. p, T-диаграмма	194
4.1.3. Термическое уравнение состояния для газов и жидкостей	195
4.1.4. Гетерогенные области состояний	199
4.2. Область насыщения	201
4.2.1. Влажный пар	202
4.2.2. Параметры состояния в области насыщения	204
4.2.3. Уравнение Клапейрона — Клаузиуса	210
4.3. Уравнения состояния, таблицы и диаграммы для газов и жидкостей	213
4.3.1. Определение энтальпии и энтропии по термическому уравнению состояния	214
4.3.2. Таблицы параметров состояния	219
4.3.3. Диаграммы состояний	222
4.3.4. Определение изэнтропной разности энтальпий	227

4.4.	Область состояния твердого тела	230
4.4.1.	Коэффициенты расширения и сжатия	230
4.4.2.	Удельная теплоемкость	233
4.4.3.	Плавление и сублимация	236
Глава 5.	Идеальные газы, газовые и парогазовые смеси	239
5.1.	Идеальные газы	239
5.1.1.	Термическое и calorическое уравнения состояния	239
5.1.2.	Универсальная газовая постоянная	240
5.1.3.	Удельная теплоемкость	242
5.1.4.	Энтропия и изэнтропное изменение состояния идеального газа	245
5.2.	Идеальные газовые смеси	248
5.2.1.	Массовые и молярные концентрации. Парциальные давления	248
5.2.2.	Свойства идеальных газовых смесей	251
5.2.3.	Энтропия идеальных газовых смесей	254
5.3.	Парогазовые смеси. Влажный воздух	257
5.3.1.	Общие сведения	257
5.3.2.	Давление насыщения пара	258
5.3.3.	Точка росы	260
5.3.4.	Влажный воздух	262
5.3.5.	Влажностное содержание влажного воздуха	263
5.3.6.	Абсолютная и относительная влажность	265
5.3.7.	Удельный объем влажного воздуха	267
5.3.8.	Удельная энтальпия влажного воздуха	268
5.3.9.	h, x -диаграмма для влажного воздуха	271
Глава 6.	Стационарные поточные процессы	275
6.1.	Техническая работа, энергия диссипации и изменение состояния текущей среды	275
6.1.1.	Энергия диссипации в стационарном потоке	
6.1.2.	Энергия диссипации и техническая работа. Одномерная теория	277
6.1.3.	Собственная работа. Гидравлический коэффициент полезного действия	284
6.2.	Процессы течения	288
6.2.1.	Процессы течения с подводом тепла	289
6.2.2.	Скорость звука	290
6.2.3.	Прямой скачок уплотнения	293
6.2.4.	Адиабатные процессы течения	298
6.2.5.	Адиабатное течение в соплах и диффузорах	304
6.2.6.	Площади поперечного сечения и значения массовой плотности тока при изэнтропном течении в соплах и диффузорах	308
6.2.7.	Течение в сопле Лавала при различных противодавлениях	313
6.3.	Процессы смешения	316
6.3.1.	Балансы массы, энергии и энтропии	316
6.3.2.	Изобарно-изотермическое смешение идеальных газов	321
6.3.3.	Смешение двух потоков влажного воздуха	325
6.3.4.	Добавка воды или водяного пара к влажному воздуху	328
6.4.	Рабочие процессы	330
6.4.1.	Адиабатное расширение в турбинах	330
6.4.2.	Адиабатное сжатие	333
6.4.3.	Энергия диссипации, потери работы и потери энергии при адиабатном расширении и сжатии	335

6.4.4. Неадиабатное сжатие	342
Глава 7. Термодинамика получения холода	346
7.1. Нагрев и охлаждение как термодинамические задачи	346
7.1.1. Эксергия и анергия при теплопередаче	346
7.1.2. Основные задачи теплотехники и холодильной техники	348
7.1.3. Обратимый и необратимый нагрев. Тепловой насос	351
7.1.4. Холодильная установка	356
7.2. Некоторые способы получения холода	363
7.2.1. Паровые компрессионные холодильные установки	363
7.2.2. Улучшения процесса. Многоступенчатые компрессионные холодильные установки	371
7.2.3. Газовая холодильная установка с адиабатным расширением	378
7.2.4. Ожижение воздуха посредством процесса Линде	384
Глава 8. Процессы горения	389
8.1. Введение	389
8.2. Расчеты материального баланса при полном сгорании	390
8.2.1. Уравнения горения	391
8.2.2. Смесь химически однородных веществ	393
8.2.3. Твердые и жидкие виды топлива	395
8.2.4. Контроль процесса горения с помощью анализа дымового газа	398
8.3. Энергетика процессов горения	400
8.3.1. Применение Первого закона термодинамики	400
8.3.2. Теплота сгорания топлива	403
8.3.3. h, t -диаграмма процесса горения	406
8.3.4. Химические однородные вещества. Энтальпия реакции	411
8.4. Применение Второго закона термодинамики к процессам горения	415
8.4.1. Обратимая химическая реакция	415
8.4.2. Абсолютная энтропия. Тепловая теорема Цернста	418
8.4.3. Топливные элементы	421
8.4.4. Эксергия топлива	426
8.4.5. Потери эксергии при адиабатном горении	432
Глава 9. Термодинамика теплосиловых установок	438
9.1. Преобразование химической и ядерной энергии в полезную работу и электроэнергию	438
9.1.1. Обзор способов преобразования энергии	438
9.1.2. Основные типы теплосиловых установок	441
9.2. Простая паросиловая установка	443
9.2.1. Парогенератор	444
9.2.2. Круговой процесс водяного пара	451
9.2.3. Общий эксергетический к. н. д. и его ограничения, обусловленные конечной влажностью пара	460
9.3. Совершенство простой паросиловой установки	463
9.3.1. Промежуточный перегрев пара	464
9.3.2. Комбинированный подогрев воздуха и питательной воды	468
9.3.3. Современная паротурбинная электростанция	473
9.4. Газосиловые установки	473
9.4.1. Закрытая газотурбинная установка	476
9.4.2. Открытая газотурбинная установка	482
9.4.3. Совершенство газотурбинного процесса	488
Глава 10. Единицы измерения. Таблицы	491

10.1. Содержание вещества и его мера	491
10.1.1. Масса, вес и сила тяжести	491
10.1.2. Число единиц и количество вещества	495
10.1.3. Нормальное состояние и нормальный объем	497
10.2. Единицы измерения	499
10.2.1. Единицы Международной системы (СИ)	499
10.2.2. Внесистемные единицы измерения. Переводные мно- жители	503
10.3. Таблицы	504
Краткая библиография	513

ИБ № 1173

Г. Д. Бар

ТЕХНИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Редактор Ю. Воронов
Художник С. Бычков
Художественный редактор В. Сафаров
Технический редактор Н. Маюхина
Корректор М. Смирнов

Сдано в набор 30/VIII 1976 г. Подписано к печати
10/III 1977 г. Бумага машинелованная 60×90¹/₁₆=
16,25 бум. л. Печ. л. 32,50. Уч.-изд. л. 29,67.
Изд. № 20/8687. Цена 2 р. 97 к. Зак. 702.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

Москва, 1-й Рижский пер., 2.

Ярославский полиграфкомбинат Союзполиграфпрома при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 150014, Ярославль, ул. Свободы, 97.