

БАКАЛАВР. АКАДЕМИЧЕСКИЙ КУРС

Г. В. Белов

ТЕРМОДИНАМИКА

Часть 2

УЧЕБНИК и ПРАКТИКУМ

2-е издание



СООТВЕТСТВУЕТ
ПРОГРАММАМ
ВЕДУЩИХ НАУЧНО-
ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ
ШКОЛ

Юрайт
ИЗДАТЕЛЬСТВО

biblio-online.ru

УМО ВО рекомендует

Г. В. Белов

ТЕРМОДИНАМИКА

Часть 2

УЧЕБНИК И ПРАКТИКУМ
ДЛЯ АКАДЕМИЧЕСКОГО БАКАЛАВРИАТА

2-е издание, исправленное и дополненное

*Рекомендовано Учебно-методическим отделом высшего образования
в качестве учебника для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по естественнонаучным и инженерно-техническим
направлениям и специальностям*

Книга доступна в электронной библиотечной системе
biblio-online.ru

Москва ■ Юрайт ■ 2016

УДК 536(075.8)

ББК 22.3я73

Б43

Автор:

Белов Глеб Витальевич — доктор технических наук, ведущий научный сотрудник кафедры физической химии химического факультета Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова, профессор Московского государственного технического университета имени Н. Э. Баумана, старший научный сотрудник Объединенного института высоких температур РАН.

Рецензенты:

Хвесюк В. И. — доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой теплофизики Московского государственного технического университета имени Н. Э. Баумана;

Еремин В. В. — доктор физико-математических наук, профессор химического факультета Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова.

Белов, Г. В.

Б43 Термодинамика. В 2 ч. Ч. 2 : учебник и практикум для академического бакалавриата / Г. В. Белов. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2016. — 248 с. — Серия : Бакалавр. Академический курс.

ISBN 978-5-9916-7252-8 (ч. 2)

ISBN 978-5-9916-7160-6

В данном учебнике нашли отражение практически все вопросы, которые содержатся в традиционных учебниках по термодинамике. Его особенностью является то, что при изложении основных законов термодинамики используются такие понятия, как мощность, поток массы, поток теплоты, что должно облегчить понимание студентами роли и места термодинамики в системе естественнонаучных предметов и научить их применять законы термодинамики для решения практических задач. При изложении материала смысл теоретических положений во многих местах раскрывается путем разбора задач. Для закрепления полученных знаний в конце каждой главы приводится большое количество качественных вопросов и задач разной сложности.

Соответствует актуальным требованиям Федерального государственного образовательного стандарта высшего образования.

Для студентов высших учебных заведений, обучающихся по естественнонаучным и инженерно-техническим направлениям и специальностям.

УДК 536(075.8)

ББК 22.3я73



Все права защищены. Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельцев авторских прав. Правовую поддержку издательства обеспечивает юридическая компания «Дельфи».

ISBN 978-5-9916-7252-8 (ч. 2)

ISBN 978-5-9916-7160-6

© Белов Г. В., 2016

© Белов Г. В., 2016, с изменениями

© ООО «Издательство Юрайт», 2016

Оглавление

Глава 10. Термодинамические свойства веществ	6
10.1. $p-v-T$ диаграмма воды.....	7
10.2. Калорические параметры состояния водяного пара.....	22
10.3. Дросселирование. Эффект Джоуля – Томсона.....	29
<i>Резюме</i>	34
<i>Вопросы и задания для самопроверки</i>	35
<i>Задачи для самостоятельного решения</i>	35
Глава 11. Реальный газ	38
11.1. Силы межмолекулярного взаимодействия.....	38
11.2. Модель газа Ван-дер-Ваальса.....	46
11.3. Уравнение состояния Ван-дер-Ваальса.....	51
11.4. Закон соответственных состояний.....	53
11.5. Правило Максвелла.....	55
11.6. Уравнения состояния для практического применения.....	58
11.7. Расширенный закон соответственных состояний.....	62
11.8. Модели реального газа.....	64
11.9. Смеси газов.....	67
<i>Резюме</i>	68
<i>Список рекомендуемой литературы</i>	69
<i>Вопросы и задания для самопроверки</i>	69
<i>Задачи для самостоятельного решения</i>	69
Глава 12. Теплосиловые паровые циклы и установки	72
12.1. О моделировании теплосиловых паровых установок.....	72
12.2. Реализация цикла Карно.....	74
12.3. Цикл Ренкина.....	75
12.4. Бинарный цикл.....	86
12.5. Теплофикационный цикл.....	87
<i>Резюме</i>	89
<i>Список рекомендуемой литературы</i>	89
<i>Вопросы и задания для самопроверки</i>	90
<i>Задачи для самостоятельного решения</i>	90
Глава 13. Теплосиловые газовые циклы	93
13.1. Циклы поршневых двигателей внутреннего сгорания.....	93
13.2. Циклы газотурбинных установок.....	104
13.3. Цикл Брайтона.....	106
13.4. Газовые турбины в авиации.....	119
13.5. Циклы парогазовых установок.....	121

13.6. Обобщенный цикл Карно	125
13.7. Циклы Стирлинга и Эрикссона	126
13.8. Цикл ракетного двигателя.....	129
<i>Резюме</i>	130
<i>Вопросы и задания для самоконтроля</i>	131
<i>Задачи для самостоятельного решения</i>	132
Глава 14. Холодильники и тепловые насосы.....	135
14.1. Парокомпрессионные холодильные установки.....	135
14.2. Газокомпрессионный цикл	141
14.3. Тепловые насосы	142
14.4. Трансформация тепловой энергии.....	143
<i>Резюме</i>	146
<i>Вопросы и задания для самопроверки</i>	147
<i>Задачи для самостоятельного решения</i>	148
Глава 15. Особенности термодинамики сложных систем	150
15.1. Теорема Эйлера об однородных функциях.....	150
15.2. Фундаментальные уравнения.....	152
15.3. Условия равновесия по Гиббсу	156
15.4. Устойчивость термодинамического равновесия.....	157
15.5. Характеристические функции и термодинамические потенциалы.....	162
15.6. Изображение процессов в термодинамическом конфигурационном пространстве	165
15.7. Принципы экстремумов.....	168
15.8. Фазовые равновесия.....	170
15.9. Равновесие жидкость – пар.....	174
<i>Резюме</i>	175
<i>Список рекомендуемой литературы</i>	176
<i>Вопросы и задания для самопроверки</i>	176
<i>Задачи для самостоятельного решения</i>	176
Глава 16. Термодинамика химических реакций.....	179
16.1. Понятие о координате реакции	180
16.2. Химическое сродство реакции.....	181
16.3. Термодинамические характеристики химической реакции.....	183
16.4. Теплоемкость твердых веществ.....	183
16.5. Постулаты Нернста и Планка, третий закон термодинамики.....	186
16.6. Закон Гесса и следствия из него.....	188
16.7. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры	191
16.8. Термодинамические свойства индивидуальных веществ.....	192
16.9. Термодинамические свойства идеальных многокомпонентных систем ...	195
16.10. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса.....	197
16.11. Равновесие химической реакции.....	199
<i>Резюме</i>	208
<i>Список рекомендуемой литературы</i>	208
<i>Вопросы и задания для самопроверки</i>	208
<i>Задачи для самостоятельного решения</i>	209

Глава 17. Термодинамика процессов горения.....	211
17.1. О процессах горения.....	211
17.2. Баланс энергии для реагирующих систем.....	216
17.3. Метод неопределенных множителей Лагранжа.....	220
17.4. Расчет равновесного состава многокомпонентной гомогенной системы.....	222
17.5. Равновесная теплоемкость.....	224
<i>Резюме.....</i>	226
<i>Список рекомендуемой литературы.....</i>	226
<i>Вопросы и задания для самопроверки.....</i>	226
<i>Задачи для самостоятельного решения.....</i>	227
Глава 18. Влажный воздух.....	230
18.1. Основные понятия.....	230
18.2. Свойства влажного воздуха.....	233
18.3. Определение температуры точки росы.....	236
18.4. Закон сохранения энергии для влажного воздуха.....	238
18.5. Адиабатное насыщение воздуха влагой.....	239
18.6. Психрометр.....	241
<i>Резюме.....</i>	243
<i>Вопросы и задания для самопроверки.....</i>	243
<i>Задачи для самостоятельного решения.....</i>	244
Список рекомендуемой литературы.....	246

Глава 10

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ

В результате изучения материала данной главы студент должен:

знать

- как выглядит фазовая диаграмма воды в координатах температура — давление — объем, а также ее частные случаи в координатах давление — температура, давление — объем, температура — объем;
- что такое калорические параметры состояния пара и где их можно найти;
- что такое дифференциальный и интегральный дроссель-эффект, его использование в технике;

уметь

- пользоваться справочниками по теплофизическим свойствам воды, водяного пара, технически важных газов;
- пользоваться $T-s$ и $H-s$ диаграммами воды;
- определять тепловой поток, необходимый для испарения данного количества жидкости;
- вычислять дифференциальный и интегральный дроссель-эффект;

владеть

- навыками использования справочных данных по теплофизическим свойствам воды, водяного пара, технически важных газов.

Ключевые слова: плавление, испарение, сублимация, насыщенный пар, насыщенная жидкость, фазовая диаграмма, влажный пар, перегретый пар, тройная точка, линия насыщения (бинодаль), критическая точка, критическая температура, критическое давление, критический объем, степень сухости, диаграмма Моляе, дроссель-эффект.

В данной главе на примере воды рассмотрена $p-V-T$ диаграмма реального вещества, а также ее проекции в координатах $p-V$, $p-T$, $T-V$. Рассмотрены также вопросы фазовых переходов веществ из одного состояния в другое. Вводятся важные понятия: критическая точка, тройная точка, степень сухости, линия насыщения. Дана интерпретация фазовых переходов с молекулярно-кинетической точки зрения. Приведены примеры использования зависимости температуры кипения от давления для практических целей. Рассмотрены способы представления в справочной литературе информации о калорических свойствах веществ. Далее рассматривается дросселирование, дифференциальный и интегральный эффект Джоуля — Томсона.

Цель этой главы — показать сложность взаимосвязи давления, температуры и объема вещества в широком диапазоне изменения параметров, которая обуславливает сложность термического уравнения состояния вещества, а также необходимость использования таблиц и диаграмм в ситуациях,

когда модели идеального газа и несжимаемого вещества становится непригодными. Также следует обратить внимание на эффект Джоуля — Томсона, который играет важную роль в технике.

10.1. $p-v-T$ диаграмма воды

Ранее мы рассматривали взаимосвязи между различными термодинамическими параметрами, а также балансовые соотношения. И те, и другие совершенно не зависят от свойств конкретного вещества. При использовании формул мы до сих пор основывались на модели идеального газа и идеальной несжимаемой жидкости, которые можно рассматривать как предельный случай реальных физических моделей веществ. Это самые простые модели, которые оказываются полезными при решении многих практических задач.

В данной главе речь пойдет о свойствах реальных веществ в твердом, жидком и газообразном состояниях. Рассмотрим также вопросы фазовых переходов веществ из одного состояния в другое. Явления такого рода характерны для всех веществ и отличаются только диапазоном температур и давлений. Фазовые переходы играют существенную роль в технических процессах. Свойства вещества зависят от его агрегатного состояния.

Плавление — переход вещества из твердого состояния в жидкое. Обратный процесс называется затвердеванием или замерзанием.

Сублимация — переход из твердого состояния в газообразное, обратный процесс называется **десублимацией**.

Испарение — переход из жидкого состояния в газообразное, обратный процесс называется **конденсацией**.

Пар — это газ вблизи температуры конденсации. Пар называется насыщенным, если при произвольно малом охлаждении происходит его конденсация. Пар называется перегретым, если для того чтобы осуществить конденсацию, его нужно охладить на конечную величину ΔT .

Таким образом, газ является сильно перегретым паром. Поскольку любой газ можно перевести в жидкое состояние, принципиальной разницы между паром и газом нет. При достаточно высокой температуре и низком давлении поведение газа хорошо описывается с использованием модели идеального газа.

Жидкость называется *насыщенной*, если при произвольно малом нагреве происходит кипение. Термины «насыщенная жидкость» и «насыщенный пар» связаны с концепцией «теплорода». В свое время французский химик А. Лавуазье предположил, что жидкость начинает кипеть в тот момент, когда она «насыщается» теплородом, отсюда и термин «насыщенная жидкость». Аналогичные рассуждения можно применить для описания свойств пара в точке начала конденсации.

Для изображения взаимосвязей между состоянием вещества и термодинамическими параметрами широко используются фазовые диаграммы.

Следует отметить, что феноменологическая термодинамика не может сказать ничего о свойствах реального вещества. Эти свойства определя-

ются либо из эксперимента, либо расчетным путем с использованием методов статистической физики. Результаты измерений или расчетов удобно использовать в виде термических и калорических уравнений состояния, а также в виде таблиц и диаграмм.

Рассмотрим воду в качестве примера реального вещества, хотя свойства других веществ в принципе не отличаются от свойств воды. Все вещества ведут себя примерно одинаково, отличаясь лишь числовыми значениями термодинамических свойств. В первую очередь нас будут интересовать жидкая фаза и фазовые переходы, поскольку именно они наиболее значимы в технике.

В двухфазной системе жидкость — пар жидкость отделена от пара видимой границей, при пересечении которой свойства вещества резко меняются. При этом температура и давление одинаковы в обеих фазах. Аналогичная картина имеет место в двухфазной системе вода — лед.

Фаза не обязательно состоит из химически чистого вещества, это может быть и смесь нескольких веществ. Газы почти всегда смешиваются неограниченно, за исключением области очень высоких давлений, в которой возможно расслаивание газов. Поэтому если в системе есть газы, они обычно образуют одну фазу. Среди жидких и твердых веществ есть немало таких, которые с чем-то смешиваются, а с чем-то нет (вода — масло).

Химически чистое вещество может иметь несколько модификаций кристаллических решеток в разном диапазоне параметров (графит, алмаз).

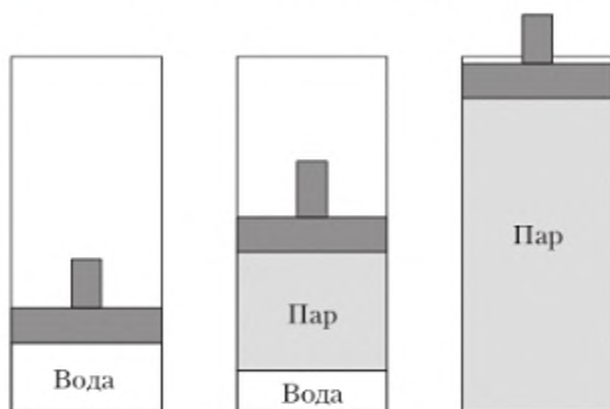


Рис. 10.1. Нагрев воды в цилиндре под поршнем

Пусть в цилиндре под поршнем находится 1 кг воды при давлении 1 бар и температуре 0°C (рис. 10.1). Если начать нагревать воду, то поршень будет перемещаться. Вначале он немного опустится, наименьший объем воды под поршнем будет достигнут при 4°C . При дальнейшем нагревании поршень будет перемещаться вверх.

Уменьшение объема жидкости при нагреве воды от 0 до 4°C является необычным. В случае воды оно объясняется наличием в жидкости ассоциатов вида H_4O_2 и H_6O_3 , которые имеют разные плотности. Таким образом, чистая вода в действительности является раствором, причем соотношение молекул H_2O , H_4O_2 и H_6O_3 зависит от температуры. Если с повышением

температуры растет число молекул с более высокой плотностью, то плотность жидкости возрастает, объем уменьшается. Хотя при этом объем жидкости из молекул каждого сорта возрастает!

Когда при постоянном давлении 1 бар температура воды под поршнем достигает значения 100°C (строго говоря, $99,632^{\circ}\text{C}$), вода закипает, начинает испаряться, объем системы возрастает. При этом температура и давление жидкости и пара одинаковы. Температура системы не меняется при нагреве до тех пор, пока в цилиндре есть две фазы. Состояние, при котором вода и пар находятся в равновесии, называется состоянием насыщения, оно характеризуется давлением насыщения и температурой насыщения. Непосредственно после того, как вся вода превратилась в пар, объем системы при 100°C в 1673 раза больше объема системы при 4°C .

Объем жидкой фазы меняется с температурой гораздо меньше объема газовой фазы. Для воды в широком интервале температур в координатах $T-v$ и $p-v$ объем жидкой фазы изображается практически вертикальной линией, поэтому в целях наглядности удобнее пользоваться координатами $T-\log(v)$ и $p-\log(v)$.

Рассмотрим, что происходит с 1 кг жидкой воды при 20°C , которая находится в цилиндре под поршнем (точка 1 на рис. 10.2). Пусть вода медленно нагревается при постоянном давлении 1 бар. С ростом температуры объем системы возрастает. Далее система попадает на линию насыщения (точка 2 на рис. 10.2). Участок 1–2 изображает состояние недогретой или *сжатой жидкости*. Жидкость в точке 2 – насыщенная жидкость. При дальнейшем нагреве происходит кипение воды при постоянных давлении и температуре (участок 2–3–4), объем системы при этом быстро растет. В точке 4 вся жидкость испаряется. Дальнейший нагрев приводит к увеличению температуры и объема.



Рис. 10.2. Нагрев воды на $T-v$ диаграмме

Двухфазная смесь, жидкость – пар, на участке 2–4 называется *влажным паром*. Насыщенный пар в точке 4 не содержит влаги, это *сухой насы-*

щенный пар. При дальнейшем нагреве системы пар выходит из состояния насыщения. Влажный пар в точке 3 — смесь насыщенной жидкости и сухого насыщенного пара. Пар, температура которого превышает температура насыщения при данном давлении, называют *перегретым паром*.

Если осуществлять испарение жидкости при разных давлениях, температура кипения будет меняться (рис. 10.3). Чем выше давление, тем выше проходит изобара на диаграмме.

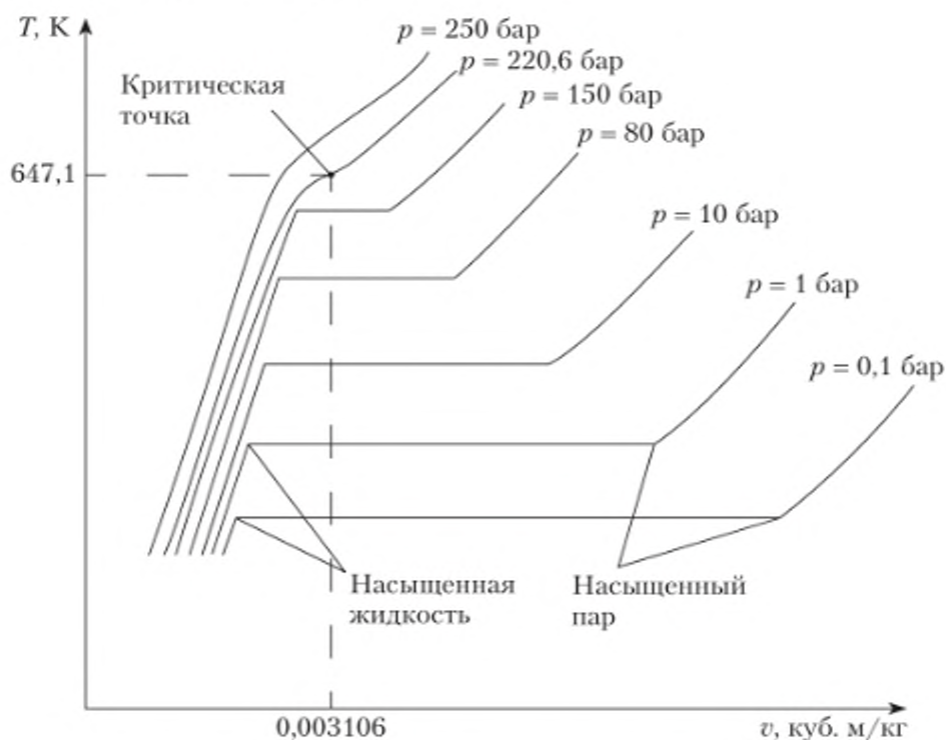


Рис. 10.3. Процессы нагрева и испарения воды при разных давлениях на $T-v$ диаграмме

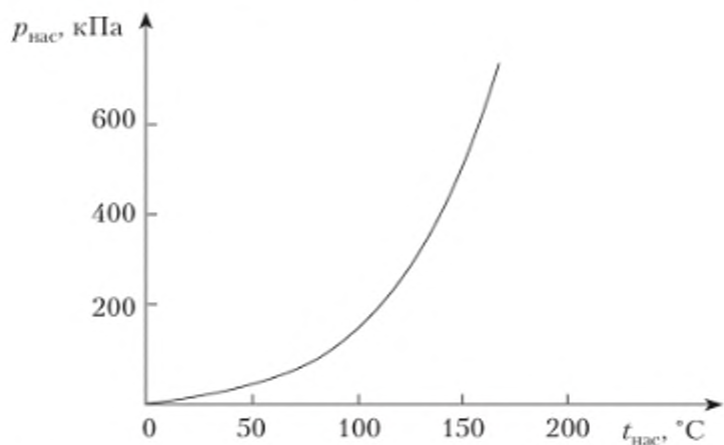


Рис. 10.4. Кривая насыщенного пара в координатах $p-T$

Зависимость давления насыщения от температуры насыщения определяет кривую насыщенного пара (рис. 10.4). Кривая начинается в *тройной точке* — состоянии, в котором сосуществуют три фазы — твердая, жидкая и газообразная. Заканчивается кривая в критической точке, в которой жидкая и газовая фазы непрерывно переходят одна в другую.

Процессы нагрева и испарения вещества можно изобразить в координатах $T-\log(v)$ и $p-\log(v)$ (рис. 10.5, 10.6). Множество точек, изображающих состояние насыщенной жидкости и насыщенного пара, образует *линию насыщения (бинодаль)*, которая состоит из *линии насыщенной жидкости* и *линии насыщенного пара* (см. рис. 10.5).

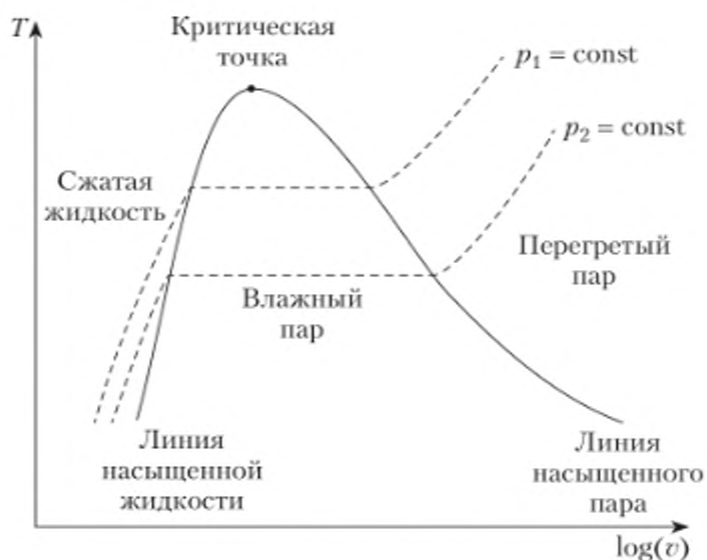


Рис. 10.5. $T-\log(v)$ диаграмма чистого вещества



Рис. 10.6. $p-\log(v)$ диаграмма чистого вещества

Если сжимать пар при постоянной температуре, давление будет возрастать приблизительно по закону параболы, как для идеального газа (см. рис. 10.6). Как только будет достигнуто давление насыщения, пар начнет конденсироваться. При дальнейшем охлаждении системы, которое сопровождается уменьшением объема, происходит конденсация пара. Когда система попадает в точку на линии насыщенной жидкости, пара в системе больше нет. Если уменьшать объем системы дальше, давление будет резко расти, поскольку жидкость сжимается плохо.

Сжатие можно проводить при разных температурах, при этом на диаграмме получается семейство изотерм. Чем выше температура, тем выше проходит изотерма. Двухфазная область на диаграмме изображается горизонтальным участком области изотермы.

Как видно из графиков $T-\log(v)$ и $p-\log(v)$, с ростом давления и температуры объем системы при испарении меняется все меньше, а в *критической точке* испарение жидкости происходит без изменения объема. В критической точке касательная к изотерме проходит параллельно оси абсцисс, кроме того, критическая точка является точкой перегиба на изотерме.

Таким образом, в критической точке выполняются соотношения

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0; \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = 0.$$

Если нагревать жидкость при давлении выше критического, то температура и объем системы будут расти, но фазового перехода жидкость — пар не наблюдается, жидкость переходит в пар непрерывно, без образования фазовой границы. Такой нагрев происходит иногда в паровых котлах.

Критическое давление — это давление, при котором испарение происходит без изменения объема при постоянной температуре. Жидкая фаза при этом переходит в газовую непрерывно. Температура, при которой происходит такой переход, называется *критической температурой*, а объем — *критическим объемом*. Параметры критической точки воды: $p_k = 220,64$ бар, $T_k = 647,096$ К, $v_k = 3,106 \cdot 10^{-3}$ м³/кг.

Принято считать, что при давлении, существенно меньше критического, термические свойства пара с приемлемой точностью можно описать с использованием уравнения состояния идеального газа. Поскольку критическое давление большинства веществ гораздо больше атмосферного, поведение многих газов при атмосферном давлении вполне удовлетворительно описывается с использованием модели идеального газа. Однако в общем случае для описания свойств водяного пара необходимо использовать более реалистичное уравнение состояния.

Если сжимать газ при температуре выше критической, то ни при каком давлении нельзя перевести газ в жидкое состояние. По этой причине долгое время считалось, что есть газы, которые невозможно перевести в жидкое состояние. Только после создания технологии достижения очень низких температур удалось перевести в жидкое состояние такие газы.

Семейство кривых, изображенное на $p-v$ и $T-v$ диаграммах, — это графическое изображение уравнения состояния вещества. Это уравнение

можно представить в виде поверхности в пространстве координат $p-v-T$, так же, как это было сделано в случае идеального газа (рис. 10.7).

Отрезки в двухфазной области на поверхности уравнения состояния являются прямыми линиями в пространстве, они параллельны оси объема v и ортогональны осям давления p и температуры T .

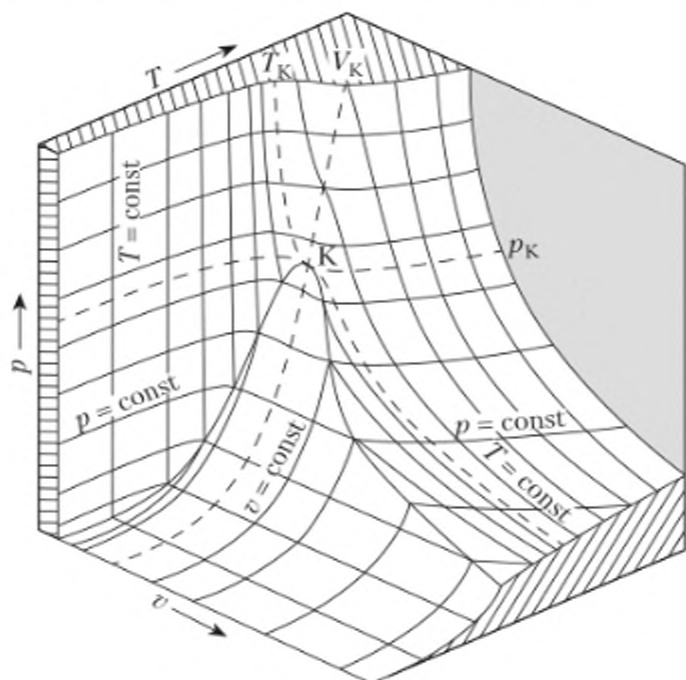


Рис. 10.7. Фрагмент поверхности уравнения состояния чистого вещества

Если пересечь поверхность уравнения состояния плоскостями, параллельными осям v и T (изобарами), и спроектировать линии пересечения на плоскость $T-v$, получится семейство изобар для уравнения состояния (рис. 10.8).

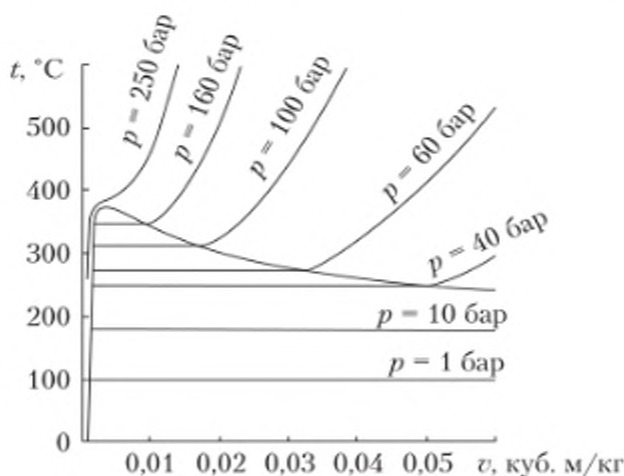


Рис. 10.8. Семейство изобар на $T-v$ диаграмме воды

Аналогичным образом можно получить семейство изохор (рис. 10.9). К — критическая точка. Линии над 0—К относятся к жидкому состоянию, линии под этой кривой — к газообразному.

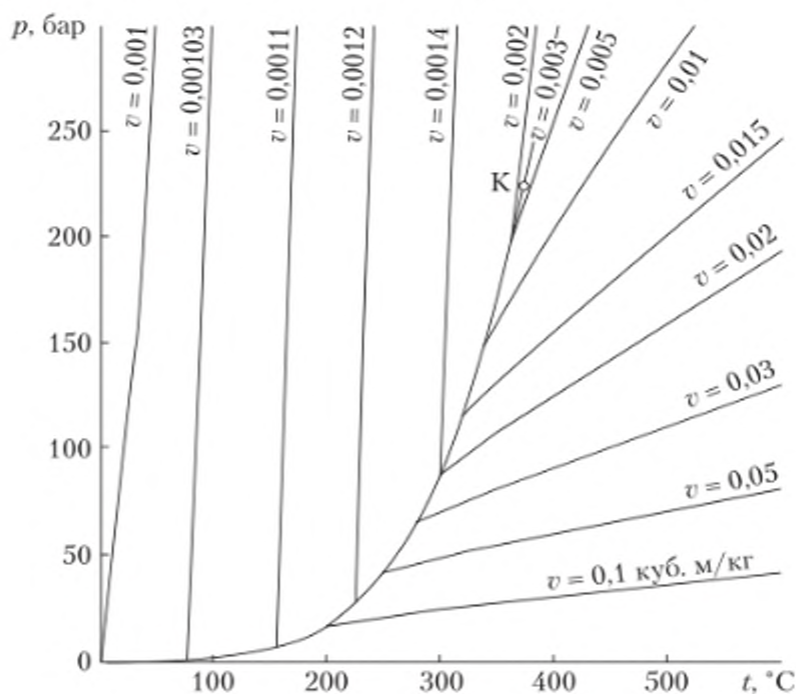


Рис. 10.9. Семейство изохор на p — T диаграмме воды

Область двухфазных состояний ограничена линиями насыщенной жидкости и насыщенного пара, эти линии вместе образуют бинодаль. За пределами этой линии вещество находится в однофазном состоянии. Процессы испарения и конденсации протекают при постоянстве давления и температуры, поэтому в области под бинодалью давление и температура взаимосвязаны: если известно давление, можно определить температуру, а если задана температура, можно найти давление. Однако объем системы в процессах испарения — конденсации меняется. Как известно, состояние простой системы характеризуется значениями двух параметров, поэтому для описания точки в двухфазной области приходится вводить еще один параметр, *степень сухости* x :

$$x = \frac{\text{Масса насыщенного пара}}{\text{Масса кипящей жидкости} + \text{Масса насыщенного пара}}$$

В справочной литературе параметры воды на линии насыщения обозначаются штрихом ('), а параметры водяного пара на линии насыщения — двумя штрихами ("). Таким образом,

$$x = \frac{m''}{m' + m''} = \frac{m_{\text{пар}}}{m_{\text{жидк}} + m_{\text{пар}}}$$

Как нетрудно видеть, степень сухости характеризует массовую долю пара в системе жидкость — пар. В англоязычной литературе этот параметр называется *quality* (качество), что вполне соответствует его физическому смыслу, поскольку с точки зрения теплоэнергетики степень сухости действительно характеризует качество парожидкостной системы.

Для кипящей жидкости на левой границе двухфазной области $m'' = 0$, поэтому степень сухости в этой точке равна нулю. На правой границе вся жидкость испарилась, поэтому $m' = 0$, а степень сухости равна единице.

Объем влажного пара в двухфазной области равен сумме объемов кипящей жидкости $m'v'$ и насыщенного пара $m''v''$,

$$V = m'v' + m''v''.$$

Удельный объем парожидкостной системы (влажного пара) $v = V / (m' + m'')$,

$$v = \frac{V}{m' + m''} = \frac{m'}{m' + m''}v' + \frac{m''}{m' + m''}v'' = (1-x)v' + xv'',$$

или

$$v = v' + x(v'' - v').$$

На рис. 10.10 пунктиром обозначены линии одинаковой степени сухости воды в координатах $p-v$.

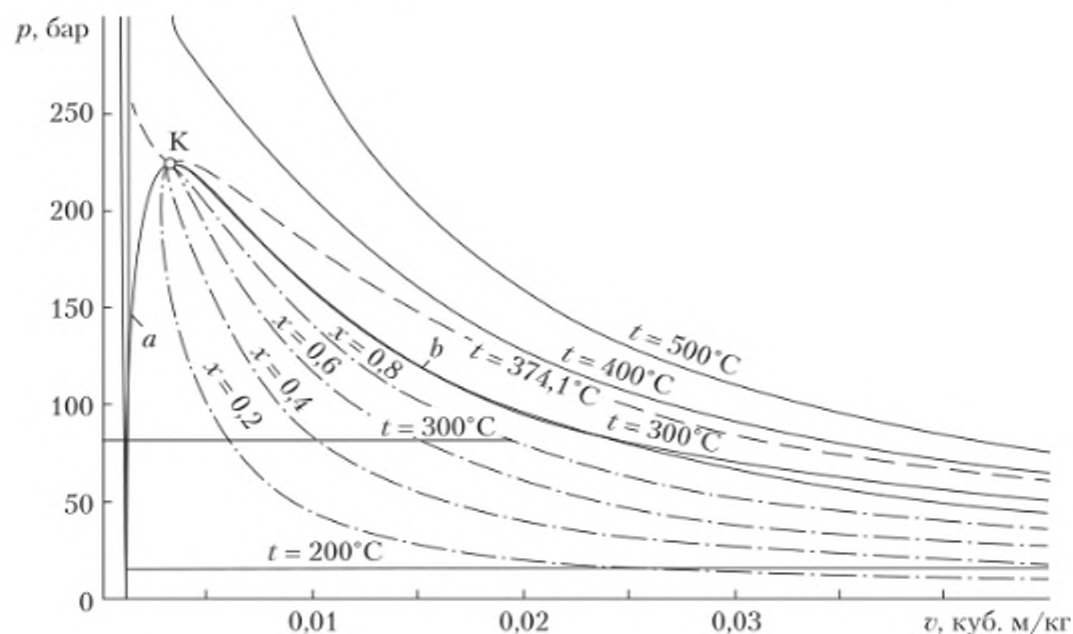


Рис. 10.10. Линии одинаковой степени сухости (пунктир) на $p-v$ диаграмме воды

Рассмотрим изохорное изменение состояния жидкости при нагреве в автоклаве (рис. 10.11).

При нагреве жидкости вдоль линии ab (объем меньше критического) в автоклаве наблюдается увеличение жидкой фазы, при этом в точке b все

вещество переходит в жидкое состояние. Если нагрев проводить вдоль линии 1–2 (объем больше критического), то с повышением температуры и давления объем жидкой фазы будет убывать, а на линии насыщенного пара жидкая фаза исчезнет. Наконец, если нагрев жидкости осуществляется при $v = v_k$, то жидкая фаза будет присутствовать в автоклаве почти до критической точки. В критической точке пар становится непрозрачным, наблюдается критическая опалесценция. При дальнейшем нагреве пар вновь становится прозрачным.

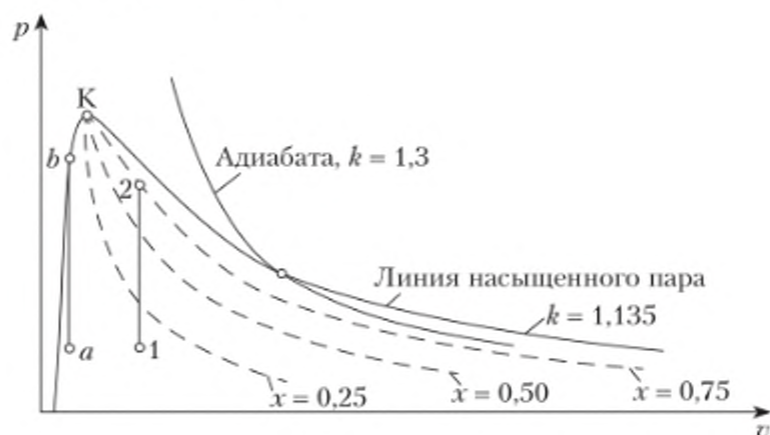


Рис. 10.11. Изохорный нагрев жидкости в автоклаве, пунктиром показаны линии постоянной степени сухости

На рис. 10.12 изображено несколько экспериментальных изобар водяного пара в координатах $(pv/T) - T$. Этот рисунок дает представление о степени влияния давления на свойства пара и характеризует отклонение свойств пара от модели идеального газа. Поскольку уравнение состояния газа в общем случае можно записать в виде $pv = zRT$, где z — фактор сжимаемости, изотермы на данном графике фактически изображены в координатах $zR - T$, $R = 462$ Дж/(кг·К).

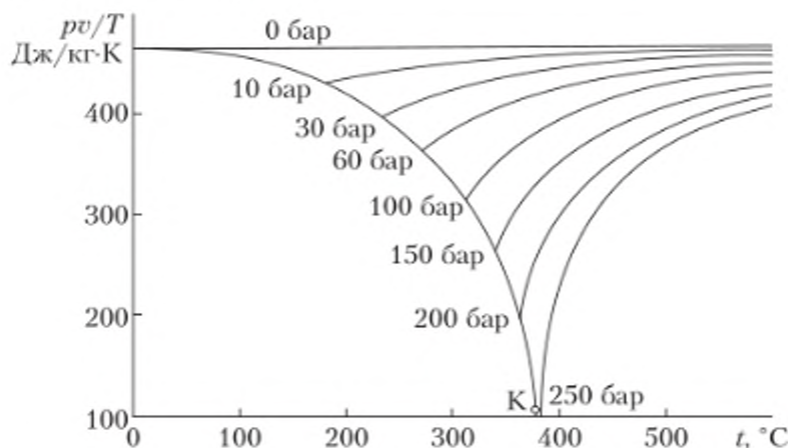


Рис. 10.12. Изобары водяного пара в координатах $(pv/T) - T$

Из экспериментов известно, что при давлении около 20 бар отклонение величины z от единицы для воздуха и водяного пара не превышает 1%. С уменьшением давления z стремится к единице, что соответствует модели идеального газа.

При высоких давлениях, особенно в окрестности точки конденсации, отклонение z от единицы возрастает, причем в зависимости от температуры z может быть как больше, так и меньше единицы.

Мы рассмотрели области существования жидкой и газовой фаз. Рассмотрим теперь область твердой фазы и фазовый переход жидкость — твердое.

Как известно, при давлении 1 атм = 1,01325 бар вода замерзает при 0°C. Поскольку объем воды при замерзании возрастает, повышая давление, можно препятствовать расширению воды, тем самым понижая температуру замерзания. И, наоборот, понижая давление, можно повысить температуру замерзания. В частности, при давлении 0,006112 бар вода замерзает при 0,01°C. Это состояние воды, в котором жидкость, вода и лед находятся в равновесии, называется *тройной точкой*. Строго говоря, это состояние изображается точкой лишь на p - T диаграмме. В координатах p - v и T - v равенство трех фаз изображается тройной линией. В тройной точке температура и давление определены однозначно. Напомним, что состояние критической точки определено значениями трех параметров.

Две фазы, например, пар — жидкость, жидкость — лед, могут сосуществовать в некотором диапазоне температур и давлений. Эта область параметров, которая соответствует двухфазной области, на p - T диаграмме изображается линией (рис. 10.13).



Рис. 10.13. Фазовая диаграмма воды в координатах p - T

На рис. 10.13 область пара отделена от области жидкости линией насыщенного пара, область жидкости отделена от области льда линией плавления, область льда от области пара — линией сублимации. Каждая линия характеризует двухфазное равновесие.

Зависимость температуры плавления воды от давления является аномальной. Как правило, фазовая диаграмма вещества в координатах p - T выглядит так, как показано на рис. 10.14.



Рис. 10.14. Фазовая диаграмма вещества в координатах p – T

Термодинамическая поверхность чистого вещества показана на рис. 10.15. Как было сказано выше, все чистые вещества ведут себя примерно одинаково, взаимосвязь параметров всех чистых веществ также примерно одинакова, однако каждое вещество характеризуется своим положением граничных линий на термодинамической поверхности. На рис. 10.15 изображены однофазные и двухфазные области, а также их границы. Двухфазная область жидкость – пар расположена под критической точкой и ограничена линиями насыщенного жидкости и насыщенного пара. Область существования твердое – газ ограничена тройной линией, линиями сублимации и десублимации. Область существования твердое – жидкость ограничена линиями плавления и затвердевания. Вдоль тройной линии имеет место равновесие трех фаз: твердое – жидкость – пар. Проекция поверхности термического уравнения состояния на плоскость давление – объем показана на рис. 10.16.



Рис. 10.15. Термодинамическая поверхность состояния чистого вещества

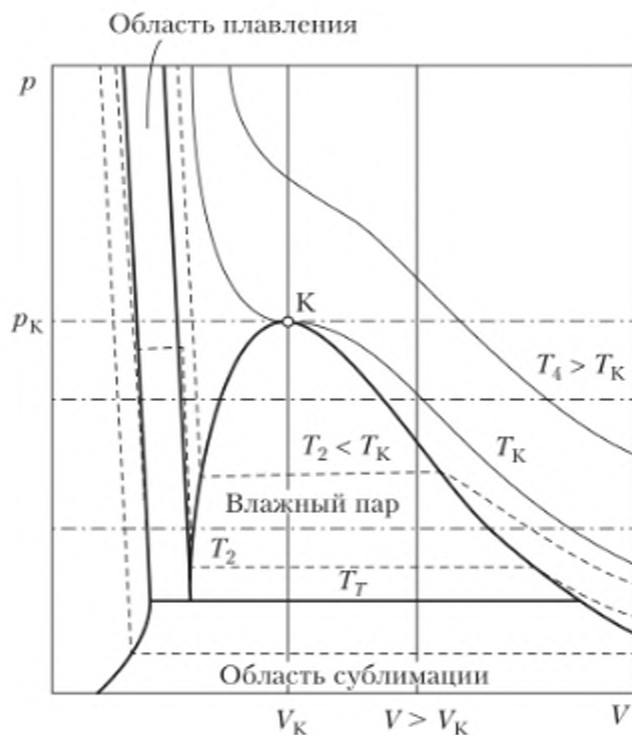


Рис. 10.16. Проекция поверхности термического уравнения состояния на плоскость давление — объем

Вода ведет себя аномально по сравнению с другими чистыми веществами, поэтому плотность льда меньше плотности жидкой воды. Удельный объем льда больше, чем удельный объем воды. Результатом такого аномального поведения воды в окрестности температуры замерзания является то, что лед всплывает, находится над водой. Еще одна аномалия льда связана с тем, что при повышении давления температура плавления льда понижается. В частности, при давлении 200 МПа лед плавится при температуре около -20°C .

Существование различных агрегатных состояний вещества можно объяснить с точки зрения молекулярной физики. Между молекулами действуют силы притяжения и отталкивания. В зависимости от того, как соотносятся потенциальная энергия взаимодействия молекул и их кинетическая энергия, вещество находится в твердом, жидком или газообразном состоянии (рис. 10.17). Конденсированная фаза характеризуется упорядоченным расположением молекул, которые колеблются в узлах кристаллической решетки. Потенциальная энергия взаимодействия существенно превышает кинетическую энергию частиц. При нагреве вещества его внутренняя энергия возрастает, а вместе с ней растет кинетическая энергия частиц, постепенно энергии движения и взаимодействия становятся сопоставимыми по величине, молекулы покидают узлы решетки и могут перемещаться относительно свободно. Вещество переходит в жидкое состояние. Дальний порядок в структуре вещества частично утрачивается, но ближ-

ний порядок сохраняется. При нагреве жидкости, которая находится при температуре кипения, происходит интенсивное испарение, сопровождающееся резким увеличением расстояния между частицами. Их кинетическая энергия становится существенно больше потенциальной. Таким образом, энергия, подводимая к системе в форме теплоты, затрачивается на разрыв связей между частицами и увеличение их кинетической энергии.

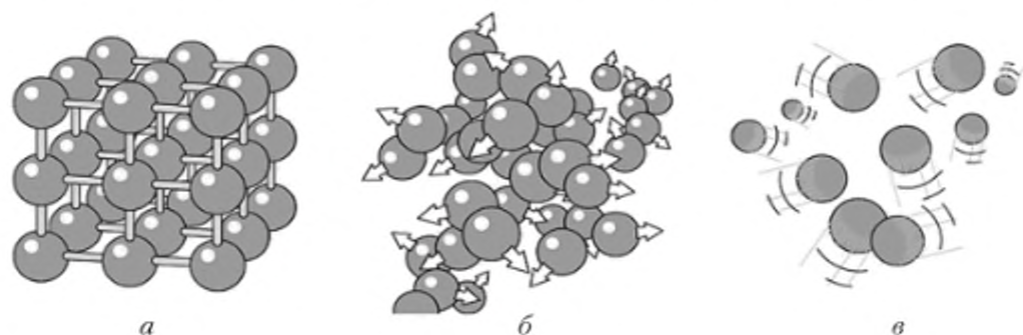


Рис. 10.17. Взаимное расположение частиц в зависимости от агрегатного состояния вещества:

a — вещество имеет структуру кристаллической решетки; *b* — вещество находится в жидком состоянии; *в* — вещество находится в газообразном состоянии

Использование зависимости температуры кипения от давления. Зависимость температуры кипения вещества от давления широко используется на практике. Пусть у нас есть закрытая банка с жидким фреоном 134а при комнатной температуре (25°C). Если медленно открыть банку, фреон начнет испаряться, давление в банке упадет и станет равным атмосферному. Если держать банку в руках, можно ощутить, что она охлаждается. Поместив в банку термометр, можно измерить температуру фреона, она окажется равной температуре кипения фреона при атмосферном давлении, -26°C . Эта температура будет оставаться неизменной до тех пор, пока весь фреон не испарится.

Понижение температуры обусловлено тем, что часть внутренней энергии вещества затрачивается на испарение жидкости, т.е. энергия от системы отводится с потоком испаренного вещества быстрее, чем энергия подводится к системе за счет теплообмена.

Другой важный аспект этого эксперимента заключается в том, что скорость испарения фреона зависит от скорости подвода тепловой энергии к системе. Теплота испарения фреона 134а при атмосферном давлении составляет 217 кДж/кг . Поэтому, чем быстрее к системе подводится тепловая энергия, тем быстрее испаряется фреон. В предельном случае, когда емкость теплоизолирована, фреон будет оставаться при температуре -26°C сколь угодно долго.

Температура кипения азота при атмосферном давлении равна -196°C . Поэтому температура жидкого азота в теплоизолированном сосуде (сосуд Дьюара) составляет -196°C .

Практичный способ охлаждения овощей с листвою основан на создании вакуума в закрытом контейнере. Для охлаждения давление в контейнере понижается так, чтобы обеспечить требуемую температуру за счет испарения части воды из охлаждаемых продуктов. Испарение происходит за счет тепловой энергии, которая отбирается от влажных частей охлаждаемых продуктов.

При 0°C давление насыщенных паров воды равно $0,61$ кПа, поэтому, если понизить давление в контейнере до этой величины, можно охладить продукты до 0°C . Очевидно, если понизить давление в контейнере еще больше, то температура также понизится. Следует отметить, что температура понижается не мгновенно, а постепенно, по мере испарения жидкости.

Процедура вакуумного охлаждения включает две стадии. На первой стадии продукты загружаются в камеру при комнатной температуре, камера закрывается и воздух из нее откачивается. Температура в камере не меняется до тех пор, пока не будет достигнуто давление насыщенного пара при температуре 25°C , которое равно $3,17$ кПа. На второй стадии происходит охлаждение, которое сопровождается понижением давления (рис. 10.18).

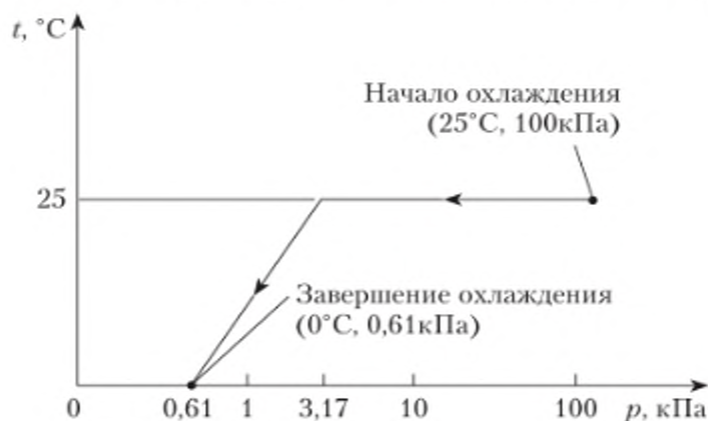


Рис. 10.18. Зависимость температуры в контейнере от давления

Вакуумное охлаждение не очень эффективно. Тем не менее процесс охлаждения происходит достаточно быстро. Необходимым условием такого способа охлаждения является наличие влаги в охлаждаемом объеме.

Идея охлаждения за счет вакуума была реализована в 1775 г. В. Калленом для получения льда.

Пример 10.1

Вода кипит в кастрюле на огне при атмосферном давлении. За 20 мин уровень воды падает на 2 см. Определите тепловой поток к кастрюле. Диаметр кастрюли 25 см, удельная энтальпия испарения воды при 100°C $\Delta_{\text{исп}}h(100^{\circ}\text{C})$ равна 2257 кДж/кг, удельный объем воды v' равен $0,001$ м³/кг.

Решение

Масса испарившейся воды равна

$$m_{\text{исп}} = \frac{V_{\text{исп}}}{v'} = \frac{(\pi L D^2)/4}{v'} = \frac{\pi \cdot 0,02 \cdot 0,25^2}{4 \cdot 0,001} = 0,98 \text{ кг};$$

скорость испарения —

$$\dot{m}_{\text{исп}} = \frac{m_{\text{исп}}}{\tau} = \frac{0,98}{20 \cdot 60} \approx 8,2 \cdot 10^{-3} \frac{\text{кг}}{\text{с}};$$

тепловой поток —

$$\dot{Q} = \dot{m}_{\text{исп}} \cdot \Delta_{\text{исп}} h(100^\circ\text{C}) = 8,2 \cdot 10^{-3} \frac{\text{кг}}{\text{с}} \cdot 2257 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}} = 1,85 \text{ кВт}.$$

10.2. Калорические параметры состояния водяного пара

Удельные параметры состояния h , u и s для газов, жидкостей и твердых тел в общем случае определяются расчетным путем или на основании данных эксперимента. Однако, как было показано ранее при анализе возможностей математического аппарата термодинамики, если для системы известно прецизионное уравнение состояния, указанные параметры можно рассчитать с его помощью.

Точно так же, как в случае удельного объема, параметры насыщенной жидкости обозначаются одним штрихом — h' , u' и s' , а параметры насыщенного пара — двумя штрихами — h'' , u'' и s'' . Наибольшее значение для решения технических задач имеют энтальпия и энтропия. Для того чтобы избавиться от констант интегрирования, в теплотехнике принимается, что в тройной точке воды ее энтальпия h'_0 и энтропия s'_0 равны нулю. При этом внутренняя энергия воды пренебрежимо мала,

$$u'_0 = -p_0 v'_0 = -611,2 \text{ Н/м}^2 \cdot 0,001 \text{ м}^3/\text{кг} = -0,6112 \text{ Дж/кг}.$$

Эта величина гораздо меньше ошибок калориметрических измерений, поэтому можно считать, что внутренняя энергия воды в тройной точке также равна нулю.

При изотермическом сжатии жидкой воды при 0°C до давления 100 бар внутренняя энергия меняется довольно мало вследствие малой сжимаемости воды, поэтому сравнительно точно выполняется соотношение

$$h_0 = p v_0.$$

Таким образом, при 0°C энтальпия примерно пропорциональна давлению и достигает при давлении 100 бар значения

$$10^7 \text{ Н/м}^2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг} = 10 \text{ кДж/кг}.$$

Если давление превышает 100 бар, при проведении расчетов следует принимать во внимание сжимаемость жидкости.

Значение энтропии можно рассчитать с использованием фундаментального уравнения Гиббса, предполагая, что в тройной точке энтропия жидкости равна нулю,

$$s = \int_{T_0}^T \frac{du + pdv}{T}, T_0 = 273,16 \text{ К}.$$

Поскольку теплоемкость жидкой воды в насыщенном состоянии в области сравнительно низких температур и давлений почти постоянна, до 150°C этот интеграл можно вычислить приближенно, предполагая, что $du = cdT \gg pdv$:

$$s' = c \ln \frac{T}{T_0}.$$

Энтальпия насыщенного пара h'' отличается от энтальпии насыщенной жидкости при тех же значениях температуры и давления на величину энтальпии испарения $\Delta_v h$:

$$\Delta_v h = h'' - h'.$$

Поскольку $h = u + pv$,

$$\Delta_v h = h'' - h' = u'' - u' + p(v'' - v'),$$

где $u'' - u'$ — изменение внутренней энергии при испарении; $p(v'' - v')$ — работа изменения объема при испарении. Если испарение происходит при постоянной температуре, то изменение внутренней энергии осуществляется за счет преодоления сил межмолекулярного притяжения.

Хотя удельный объем пара v'' гораздо больше удельного объема воды v' , работа изменения объема дает очень небольшой вклад в величину энтальпии испарения. Для воды, кипящей при атмосферном давлении, доля этого слагаемого составляет около 7%. Оставшиеся 93% обусловлены изменением внутренней энергии.

Если испарение происходит при постоянном давлении, то из первого закона $dq = dh - vdp$ следует, что

$$q_{12} = h'' - h' = \Delta_v h,$$

т.е. подведенная к системе теплота равна энтальпии испарения. Поэтому зачастую величину $\Delta_v h$ называют теплотой испарения. Однако это верно лишь в том случае, когда испарение происходит при постоянном давлении. В общем случае теплота испарения и энтальпия испарения — разные понятия.

Из фундаментального уравнения Гиббса $Tds = dh - vdp$ следует, что в обратимом изобарно-изотермическом процессе испарения насыщенной жидкости

$$T(s'' - s') = h'' - h' = \Delta_v h,$$

где T — температура насыщения при данном давлении; $(s'' - s')$ — энтропия испарения. Таким образом,

$$s'' - s' = \frac{\Delta_v h}{T},$$

в обратимом процессе энтальпия испарения однозначно связана с энтальпией испарения.

В области перегретого пара энтальпию можно определить либо путем калориметрических измерений, либо с использованием температурной зависимости теплоемкости c_p перегретого пара

$$h(p, T) = h''(p, T_s) + \int_{T_s}^T c_p dT,$$

где T_s — температура насыщенного пара при давлении p .

Аналогичным образом энтропию перегретого пара можно вычислить по формуле

$$s(p, T) = s''(p, T_s) + \int_{T_s}^T c_p \frac{dT}{T}.$$

Вычисление интеграла для энтальпии и энтропии ведется по изобаре.

Удельная теплоемкость c_p в общем случае зависит от давления и температуры (рис. 10.19).

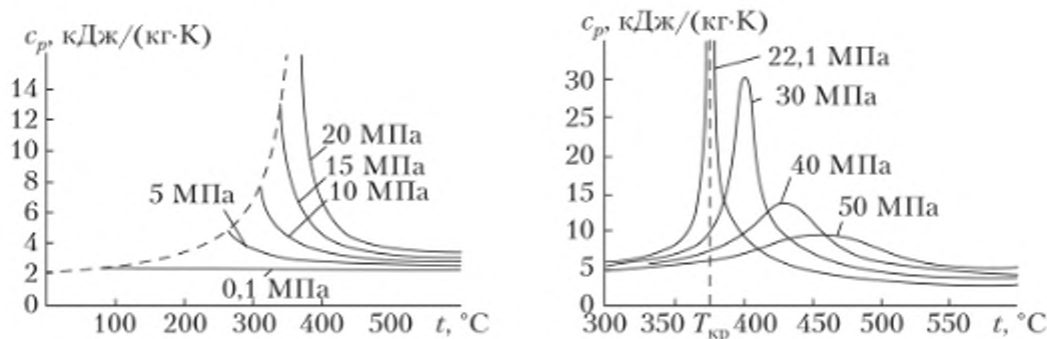


Рис. 10.19. Зависимость теплоемкости пара от температуры и давления

При очень низком давлении теплоемкость зависит только от температуры, поскольку газ ведет себя как идеальный. В области высоких давлений теплоемкость на изобаре возрастает с понижением температуры, причем чем выше давление, тем заметнее рост. В критической точке теплоемкость стремится в бесконечность. Площадь под изобарой в координатах c_p — T характеризует изменение энтальпии перегретого пара.

Значение внутренней энергии перегретого пара можно рассчитать, если известна зависимость $c_v(T)$ по формуле

$$u(v, T) = u''(v, T_s) + \int_{T_s}^T c_v dT,$$

интегрирование проводится по изохоре. Однако чаще изменение внутренней энергии осуществляется по формуле $u = h - pv$, поскольку зависимость $c_v(T)$ известна далеко не всегда.

Таблицы и диаграммы калорических параметров состояния. Параметры состояния воды и пара в насыщенном состоянии представлены в таблицах двух типов: с шагом по температуре и с шагом по давлению (табл. 10.1).

Для области влажного пара параметры системы вычисляются с использованием степени сухости пара по формулам

$$v = v' + x(v'' - v'); \quad h = h' + x(h'' - h') = h' + x\Delta_v h;$$

$$u = u' + x(u'' - u'); \quad s = s' + x(s'' - s') = s' + x\Delta_v h / T.$$

Диаграммы более наглядны, чем таблицы, однако они менее пригодны для расчетных целей. Зависимость энтальпии воды и пара от температуры представлена на $h-T$ диаграмме (рис. 10.20).

Таблица. 10.1

Свойства влажного пара как функция температуры

t', C	$p, \text{бар}$	Удельный объем, м ³ /кг		кДж/кг		кДж/кг			кДж/кг · К		t', C
		Насыщенная жидкость, $v' \cdot 10^3$	Насыщенный пар, v''	Насыщенная жидкость, u'	Насыщенный пар, u''	Насыщенная жидкость, h'	Испарение, $\Delta_v h$	Насыщенный пар, h''	Насыщенная жидкость, s'	Насыщенный пар, s''	
0,01	0,00611	1,0002	206,136	0,00	2375,3	0,01	2501,3	2501,4	0,0000	9,1562	0,01
4	0,00813	1,0001	157,232	16,77	2380,9	16,78	2491,9	2508,7	0,0610	9,0514	4
5	0,00872	1,0001	147,120	20,97	2382,3	20,98	2489,6	2510,6	0,0761	9,0257	5
...											
95	0,8455	1,0397	1,982	397,88	2500,6	397,96	2270,2	2668,1	1,2500	7,4159	95
100	1,014	1,0435	1,673	418,94	2506,5	419,04	2257,0	2676,1	1,3069	7,3549	100
110	1,433	1,0516	1,210	461,14	2518,1	461,30	2230,2	2691,5	1,4185	7,2387	110

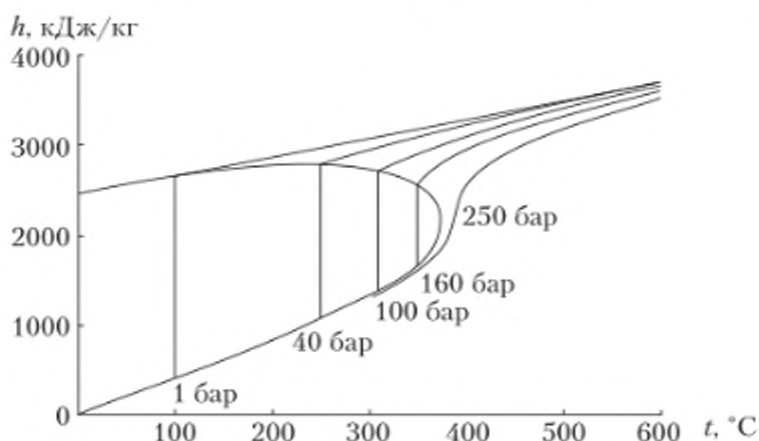


Рис. 10.20. Зависимость энтальпии воды и пара от температуры

Из диаграммы видно, что удельная энтальпия h'' насыщенного пара сначала возрастает с температурой, а затем убывает, проходя через максимум. Из диаграммы видно, в частности, что насыщенный пар при давлении

160 бар можно получить с меньшими затратами, чем при 40 бар. В критической точке касательная к кривой $h(T)$ проходит вертикально. Изобары в области жидкости (нижняя ветвь) проходят очень близко к кривой насыщенной жидкости и практически совпадают с ней. Только при давлениях, соответствующих критической точке и выше, изобары отходят от кривой насыщенной жидкости.

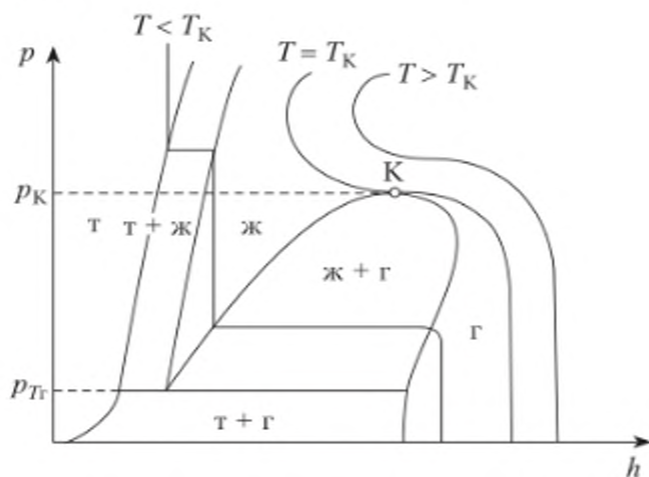


Рис. 10.21. $p-h$ диаграмма реального вещества

Несколько по-другому выглядит $p-h$ диаграмма с изотермами, схематическое изображение приведено на рис. 10.21. Касательная к изотерме в критической точке проходит строго горизонтально.

Изотермы газа в области низких давлений и относительно высоких энтальпий проходят почти вертикально. В области высоких давлений на изотермах есть минимум. $p-h$ диаграмма реального вещества часто используется в холодильной технике.

При анализе процессов в установках, использующих воду в качестве рабочего тела, удобно применять $T-s$ и $h-s$ диаграммы. Используя $T-s$ диаграмму, можно наглядно представить переданную в равновесном процессе теплоту как площадь под кривой, изображающей процесс (рис. 10.22). Площадь под отрезком $a-b-c-d$ численно равна энтальпии перегретого пара в точке d . Площадь фигуры $o-a-b-g$ — энтальпия воды на линии насыщения, площадь прямоугольника $g-b-c-f$ равна энтальпии испарения $\Delta_v h$, площадь фигуры $f-c-d-e$ характеризует изменение энтальпии перегретого пара. По мере приближения отрезка bc к критической точке (т.е. по мере повышения давления рабочего тела) энтальпия испарения и площадь фигуры $g-b-c-f$ убывает, превращаясь в пределе в точку.

На $T-s$ диаграмме часто изображаются также линии постоянного объема и постоянной энтальпии. Изобары и изохоры ведут себя похожим образом, однако на изохоре, в отличие от изобары, нет горизонтального участка в двухфазной области. В области перегретого пара изохоры возрастают круче, чем изобары. При понижении температуры они сходятся в одну точку (тройную точку). В области жидкости изобары проходят

очень близко к линии насыщения и практически совпадают с ней, однако с увеличением давления отходят от этой линии (см. рис. 10.22).

Для оценки работоспособности пара более удобной является $h-s$ диаграмма, диаграмма Молье (рис. 10.23).

Диаграмма Молье $h(s, p)$ является графическим изображением фундаментального уравнения состояния, поскольку содержит всю информацию о равновесных состояниях термодинамической системы. В этом одно из главных преимуществ диаграмм такого рода. Можно отметить, что критическая точка лежит не на вершине кривой насыщенной жидкости и пара, а сбоку.

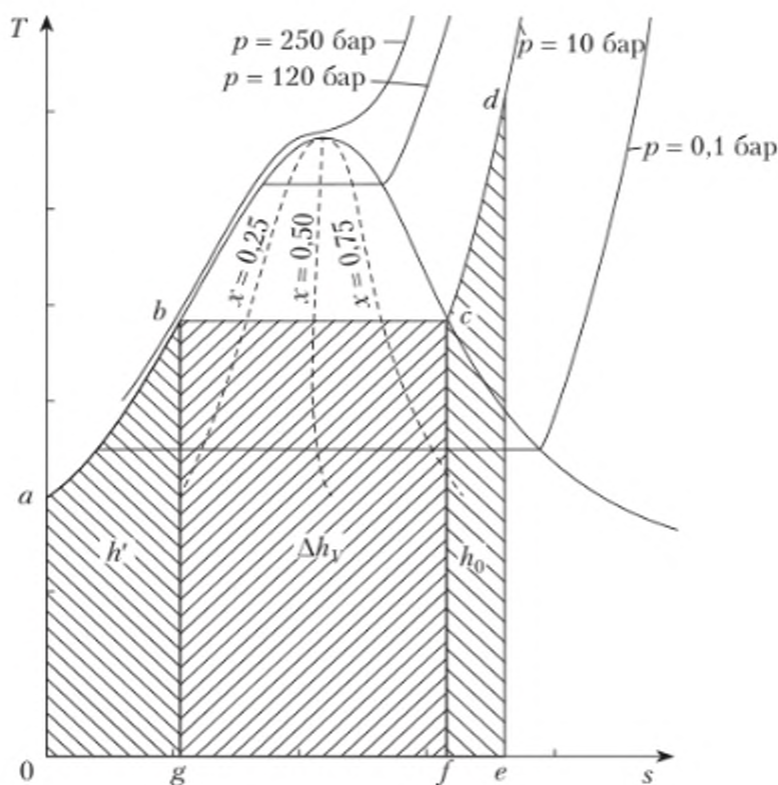


Рис. 10.22. Использование $T-s$ диаграммы воды для расчета энтальпии пара

Поскольку $T = (\partial h / \partial s)_p$ вдоль изобары $dh = Tds$, поэтому в области влажного пара ($p = \text{const}$, $T = \text{const}$) изобары являются прямыми, а тангенс угла наклона изобары равен T . Из приведенного соотношения видно также, что кривизна изобары на $h-s$ диаграмме всегда положительна, поэтому изобары в координатах $h-s$ не имеют перегиба. Чем выше давление насыщения, тем выше температура и тем круче идет изобара. Энтальпия вдоль изобары всегда возрастает с ростом энтропии.

Тангенс угла наклона касательной к линии насыщения в критической точке равен критической температуре. В двухфазной области изобара совпадает с изотермой, поскольку в двухфазной области при постоянном давлении температура также постоянна.

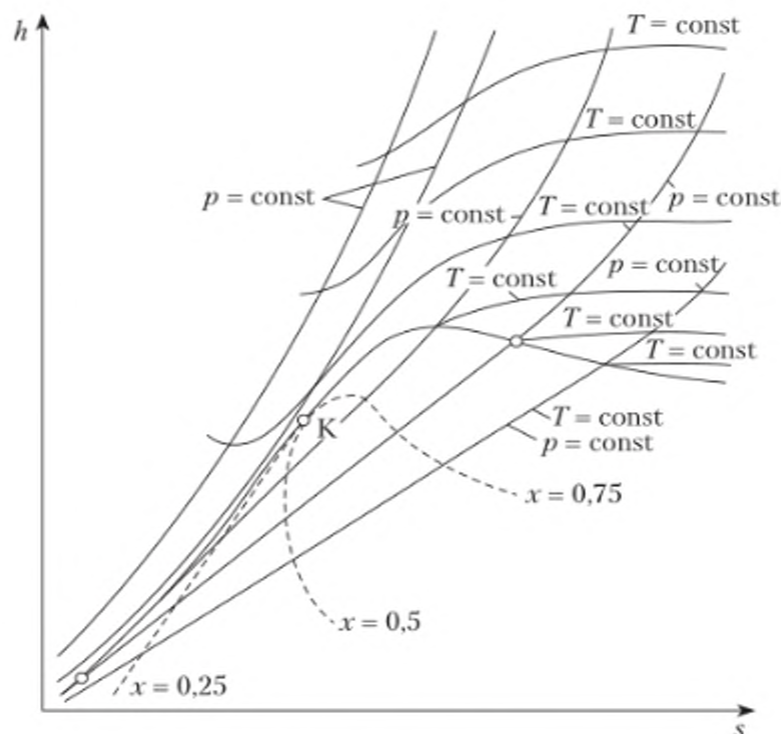


Рис. 10.23. h — s диаграмма воды

На h — s диаграмме изобары пересекают линии насыщения без излома, поскольку тангенс угла наклона изобары равен температуре. На левой границе при стремлении температуры к нулю все изобары сливаются. Поэтому на h — s диаграмме все изобары выглядят веерообразно.

Изотермы претерпевают излом на линии насыщения, поскольку

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

с учетом того, что

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

На линии насыщения изобары в координатах T — v претерпевают излом, поэтому изотермы в координатах h — s также имеют излом при пересечении граничной кривой.

В области сильно перегретого пара изотермы представляют собой горизонтальные линии. С уменьшением энтропии они загибаются. На диаграмме Молье изображаются также линии постоянной степени сухости.

Пример 10.2

Диаграмму Молье можно рассматривать как графическое представление характеристической функции $h = h(s, p)$. Покажите, что для любого состояния с задан-

ными значениями энтропии и давления с помощью диаграммы Молье можно определить значения T , v , u , f и g .

Заданы значения s и p . На диаграмме Молье находим значение h как пересечение изобары и вертикальной линии $s = \text{const}$.

Значение температуры T находим с помощью соотношения

$$T = (\partial h / \partial s)_p -$$

температура определяется как тангенс угла наклона касательной к изобаре.

Объем можно найти приближенно, используя соотношение

$$v = (\partial h / \partial p)_s = (\Delta h / \Delta p)_s.$$

Оставшиеся параметры находим с помощью соотношений

$$u = h - pv; f = u - Ts; g = h - Ts.$$

10.3. Дросселирование. Эффект Джоуля — Томсона

Из опыта известно, что если на пути струи газа или жидкости, протекающей по трубе, встречается препятствие, то давление протекающего газа или жидкости за препятствием всегда оказывается меньше, чем перед ним (см. гл. 4). Эффект падения давления в потоке рабочего тела, протекающего через сужение в канале, называют дросселированием. Причиной, вызывающей падение давления за местным сопротивлением, является диссипация энергии потока, которая расходуется на преодоление этого местного сопротивления.

Как было сказано в гл. 4, при адиабатном дросселировании энтальпия газа до диафрагмы и после нее имеет одно и то же значение. Однако при течении газа внутри дросселя его энтальпия может меняться. В процессе течения газа через дроссель параметры потока меняются, при сужении канала скорость потока возрастает, энтальпия при этом уменьшается. После того как сечение потока восстанавливается, поток затормаживается и энтальпия возрастает до прежнего значения.

Процесс протекания потока через дроссель изображен на диаграмме Молье (рис. 10.24).

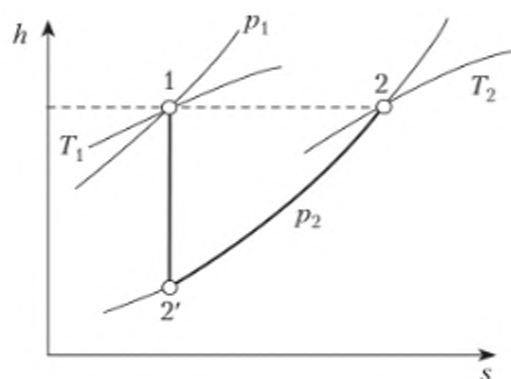


Рис. 10.24. Течение газа через дроссель на диаграмме Молье

На участке 1–2' давление в дросселе падает от p_1 до p_2 , энтальпия уменьшается, а скорость потока возрастает. Участок 2'–2 соответствует торможению потока за дросселем, в результате чего кинетическая энергия потока уменьшается, а энтальпия восстанавливается до первоначального значения.

В адиабатном потоке теплота, выделяющаяся при торможении потока, целиком усваивается рабочим телом. Таким образом, в рассмотренном процессе

$$h_1 = h_2, \quad dh \neq 0.$$

Энтальпия адиабатного потока сохраняется, потому что работа, совершаемая против сил трения, превращается в теплоту, которая усваивается потоком.

Эффект Джоуля – Томсона (дроссель-эффект) – явление изменения температуры газов и жидкостей при адиабатном дросселировании.

Принято различать дифференциальный дроссель-эффект и интегральный дроссель-эффект.

Дифференциальный дроссель-эффект характеризуется производной

$$\alpha_h = (\partial T / \partial p)_h,$$

где α_h – коэффициент адиабатного дросселирования. Этот коэффициент характеризует величину и знак изменения температуры газа при адиабатном протекании через дроссель, которое сопровождается бесконечно малым падением давления.

Расчет дифференциального дроссель-эффекта осуществляется следующим образом. Поскольку энтальпию можно представить в виде функции температуры и давления,

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

формально запишем

$$dh = (\partial h / \partial T)_p dT + (\partial h / \partial p)_T dp; \quad (\partial h / \partial T)_p = c_p; \quad dh = Tds + vdp,$$

поэтому

$$(\partial h / \partial p)_T = T(\partial s / \partial p)_T + v.$$

С учетом этого

$$dh = c_p dT + [T(\partial s / \partial p)_T + v] dp.$$

Полагая, что энтальпия постоянна, получим

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_h = - \frac{T(\partial s / \partial p)_T + v}{c_p}.$$

В свою очередь,

$$(\partial s / \partial p)_T = -(\partial v / \partial T)_p,$$

поэтому

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h = \frac{T(\partial v / \partial T)_p - v}{c_p} = \alpha_h.$$

В общем случае коэффициент адиабатного дросселирования не равен нулю.

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

$$T_2 - T_1 = \int_{p_1}^{p_2} \alpha_h dp = \int_{p_1}^{p_2} \frac{T(\partial v / \partial T)_p - v}{c_p} dp.$$

Интегральный дроссель-эффект может достигать довольно больших значений. Например, при адиабатном дросселировании водяного пара от давления 294 бар и температуры 450°C до давления 0,98 бар температура пара уменьшается на 270°C до 180°C. Медленное истечение углекислого газа из баллона с давлением 100 бар сопровождается сильным охлаждением и может вызвать замерзание газа. Водород при дросселировании нагревается.

Величину интегрального дроссель-эффекта можно определить с помощью h - T диаграммы (рис. 10.25).

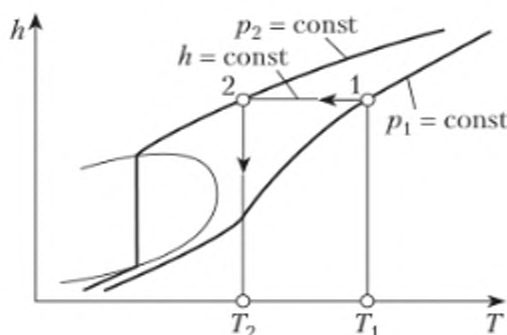


Рис. 10.25. К определению величины интегрального дроссель-эффекта

Если известно состояние газа перед дросселем (точка 1) и давление за дросселем p_2 , то температуру T_2 легко найти из диаграммы. При этом линия 1–2 не является линией адиабатного дросселирования, поскольку процесс дросселирования протекает необратимо, а на диаграммах состояния можно отображать только обратимые процессы. Однако положение точек 1 и 2 не зависит от пути процесса, поэтому изменение энтальпии в реальном процессе можно вычислить, проведя обратимый процесс перехода из точки 1 в точку 2.

Очень важным является вопрос о знаке коэффициента адиабатного дросселирования. В соотношении

$$\alpha_h = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h = \frac{T(\partial v / \partial T)_p - v}{c_p}$$

теплоемкость всегда положительна, а давление при дросселировании всегда падает, $dp < 0$. Поэтому если $\alpha_h > 0$, то при дросселировании температура убывает, а если $\alpha_h < 0$ — возрастает.

Если $(\partial v / \partial T)_p < v / T$, то $\alpha_h < 0$, т.е. газ нагревается:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h < 0, dp < 0, dT > 0.$$

Если $(\partial v / \partial T)_p > v / T$, то $\alpha_h > 0$, т.е. газ охлаждается:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h > 0, dp < 0, dT < 0.$$

Наконец, если $(\partial v / \partial T)_p = v / T$, то $\alpha_h = 0$, т.е. температура газа не меняется.

Поскольку для идеального газа

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} = \frac{v}{T},$$

его дросселирование происходит без изменения температуры.

Таким образом, эффект Джоуля — Томсона имеет место только для реального газа и жидкости.

Опыт показывает, что для одного и того же вещества коэффициент адиабатного дросселирования может иметь разный знак в зависимости от параметров газа.

Состояние газа, в котором $\alpha_h = 0$, называют *точкой инверсии эффекта Джоуля — Томсона*. Геометрическое место точек инверсии на диаграмме состояния данного вещества называют *кривой инверсии* (рис. 10.26).

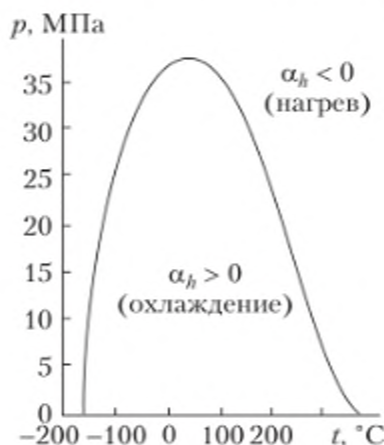


Рис. 10.26. Кривая инверсии эффекта Джоуля — Томсона для азота

Адиабатное дросселирование используется в технике для охлаждения газов. Газ будет охлаждаться только в той области температур и давлений, в которой $\alpha_h > 0$, т.е. под кривой инверсии.

Альтернативным способом охлаждения является изоэнтропное расширение газа с совершением работы. Чтобы определить, какой из двух способов обеспечивает более эффективное понижение температуры, нужно сравнить $\alpha_h = (\partial T / \partial p)_h$ и $\alpha_s = (\partial T / \partial p)_s$.

$$\alpha_s = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial s} \right)_p = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial s} \right)_p = \frac{T}{c_p} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p,$$

таким образом,

$$\alpha_s = \frac{T}{c_p} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p; \alpha_h = \frac{T}{c_p} \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - \frac{v}{T} \right]; \alpha_s - \alpha_h = \frac{v}{c_p} > 0,$$

т.е. $\alpha_s > \alpha_h$,

изоэнтропное расширение газа в турбине охлаждает газ эффективнее, чем дроссель. Однако дроссель гораздо дешевле и надежнее в эксплуатации, чем турбина.

Измерение коэффициента адиабатного дросселирования. Для измерения коэффициента адиабатного дросселирования можно использовать такой эксперимент. Пусть у нас есть трубка, в которой находится войлочная пробка (препятствие). Мы имеем возможность менять температуру и давление до препятствия и измерять параметры после него (рис. 10.27). Параметры после препятствия можно менять посредством вентиля.

Параметры на входе, температура, давление и энтальпия постоянны. Меняя давление на выходе и измеряя температуру на выходе, получаем зависимость $T(p)$, точнее, $T_2(p_2)$, при $h = \text{const}$.

Величину коэффициента адиабатного дросселирования находим из графика с помощью соотношения $\alpha_h = (\partial T / \partial p)_h$. Точка инверсии соответствует условию $\alpha_h = 0$. Меняя параметры на входе, можно получить семейство кривых (рис. 10.28). Кривую инверсии можно получить путем обработки этих кривых. Из рис. 10.28 видно также, что не всякая изоэнтальпа имеет точку инверсии.

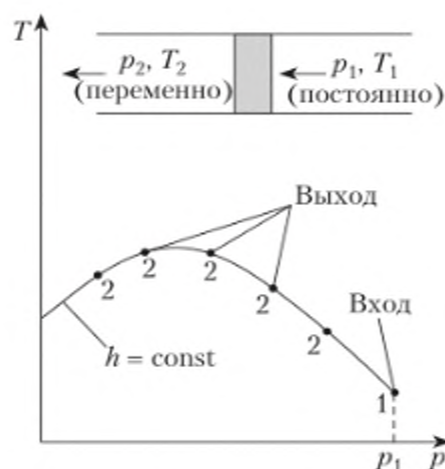


Рис. 10.27. К измерению коэффициента адиабатного дросселирования



Рис. 10.28. Изоэнтальпы на $T-p$ диаграмме

Резюме

В критической точке испарение жидкости происходит без изменения объема при постоянной температуре и при этом сопровождается фазовым переходом. В критической точке выполняются соотношения

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0; \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = 0.$$

Если нагревать жидкость при давлении выше критического, то температура и объем системы будут расти, но фазового перехода жидкость — пар не наблюдается, жидкость переходит в пар непрерывно, без образования фазовой границы.

Степень сухости x определяется соотношением

$$x = \frac{\text{Масса насыщенного пара}}{\text{Масса кипящей жидкости} + \text{Масса насыщенного пара}}.$$

Тройная точка — состояние, в котором сосуществуют три фазы — твердая, жидкая и газообразная. Для того чтобы избавиться от констант интегрирования, в теплотехнике принимается, что в тройной точке воды ее энтальпия h'_0 и энтропия s'_0 равны нулю.

Эффект Джоуля — Томсона (дроссель-эффект) — явление изменения температуры газов и жидкостей при адиабатном дросселировании. Дифференциальный дроссель-эффект характеризуется производной

$$\alpha_h = (\partial T / \partial p)_h,$$

где α_h — коэффициент адиабатного дросселирования.

Изменение температуры газа или жидкости в процессе адиабатного дросселирования при значительном перепаде давления на дросселе называется интегральным дроссель-эффектом,

$$T_2 - T_1 = \int_{p_1}^{p_2} \alpha_h dp = \int_{p_1}^{p_2} \frac{T(\partial v / \partial T)_p - v}{c_p} dp.$$

Состояние газа, в котором $\alpha_h = 0$, называют точкой инверсии эффекта Джоуля — Томсона.

Вопросы и задания для самопроверки

1. Что такое пар? Чем он отличается от газа?
2. Что такое испарение и сублимация?
3. Всегда ли над жидкостью есть пар?
4. От чего зависит давление пара над жидкостью в цилиндре под поршнем?
5. Каков механизм конденсации и испарения вещества с точки зрения молекулярной физики?
6. Как изображается процесс испарения жидкости в координатах давление — объем?
7. Что происходит при нагреве жидкости в цилиндре под поршнем?
8. Будет ли меняться температура кипения жидкости в автоклаве при увеличении давления и если да, то как?
9. Почему пища готовится быстрее, если давление в кастрюле выше атмосферного?
10. Может ли вода существовать в виде пара при -40°C ? В виде жидкости?
11. Почему на морозе лопаются водопроводные трубы, если в них находится вода?
12. Что такое критическая точка?
13. Что такое тройная точка?
14. Что такое степень сухости? Почему этот параметр важен в теплоэнергетике?
15. Можно ли говорить о степени сухости в области перегретого пара?
16. Для испарения 1 кг воды на линии насыщения при 100°C требуется затратить энергию Δh_{τ} . Какое количество энергии в форме теплоты выделяется во время конденсации пара при 100°C ?
17. Как проявляется аномальность поведения воды в окрестности точки плавления?
18. Как можно объяснить существование разных агрегатных состояний с точки зрения молекулярной физики?
19. Как можно использовать зависимость температуры кипения от давления для охлаждения объема?
20. Какие параметры принято называть калорическими?
21. Что такое диаграмма Молье?
22. Как можно представить процесс протекания потока через дроссель на диаграмме Молье?
23. В чем заключается эффект Джоуля — Томсона?
24. Как можно использовать эффект Джоуля — Томсона в технике?
25. Что такое дифференциальный дроссель-эффект и интегральный дроссель-эффект?
26. Что такое кривая инверсии?
27. Как можно измерить коэффициент адиабатного дросселирования?
28. Как можно использовать вакуумный насос для охлаждения некоторого объема?
29. Для какого газа коэффициент Джоуля — Томсона всегда равен нулю?

Задачи для самостоятельного решения

1. Покажите на $p-v$ и $T-v$ диаграммах воды следующие точки: а) $p = 0,5$ МПа, $T = 432$ К; б) $p = 0,5$ МПа, $T = 500$ К; в) $p = 25$ бар, $T = 500$ К; г) $p = 0,5$ бар, $t = 160^{\circ}\text{C}$; д) $p = 100$ кПа, $t = -15^{\circ}\text{C}$.

2. При температуре 280 К диоксид углерода CO_2 может находиться в одном из трех агрегатных состояний (твёрдое, жидкое, газообразное). Укажите диапазоны давлений для каждого состояния.

3. Определите наименьшую температуру, при которой вода может существовать в жидкой фазе.

4. При температуре 300 К вода может существовать в одном из трех агрегатных состояний (твердое, жидкое, газообразное). Укажите диапазоны давлений для каждого состояния.

5. В каком агрегатном состоянии находится: а) воздух с температурой 21°C при давлении 2,1 бар; б) аммиак с температурой 150°C при давлении 5 бар?

6. Определите, в каком состоянии находится вода, если: а) давление равно 100 бар, удельный объем — 0,003 м³/кг; б) температура равна 200°C, удельный объем — 0,1 м³/кг; в) давление равно 0,1 бар, температура — 373 К; г) давление равно 0,1 МПа, температура — 460 К.

7. Определите степень сухости: а) водяного пара с температурой 20°C и удельным объемом 15 м³/кг; б) пара аммиака при давлении 11 бар с удельным объемом 0,12 м³/кг.

8. Закрытый сосуд с недеформируемыми стенками содержит 60 кг жидкой воды в состоянии насыщения с температурой 95°C. Определите давление в сосуде и его объем.

9. Закрытый сосуд с недеформируемыми стенками содержит 8 кг воды с температурой 95°C, при этом 7 кг воды находятся в жидкой фазе, а остальное — пар. Определите давление в сосуде и его объем.

10. В баке объемом 1,5 м³ содержится 15 кг воды при температуре 170°C. Чему равно давление в баке?

11. Бак с недеформируемыми стенками содержит пар при давлении 100 бар и температуре 773 К. Объем бака равен 3,1 м³. Чему равна масса пара в баке?

12. Бак объемом 300 м³ заполнен влажным паром при давлении 2 бар. Чему равны массы воды и пара, если степень сухости пара составляет 0,8.

13. Чему равны удельные значения энтальпии и энтропии воды при давлении 3 бар и температуре 300°C?

14. Вода при давлении 0,2 МПа со степенью сухости пара 0,3 изобарно нагревается на 20 К. Как изменяются степень сухости пара и удельный объем воды?

15. 1 кг аммиака с температурой 293 К находится в сосуде с недеформируемыми стенками. Степень сухости пара аммиака равна 1/2. Какое количество жидкого аммиака можно удалить из сосуда?

16. Автоклав содержит 2 кг воды с температурой 373 К. Каким будет давление в автоклаве при нагревании воды до 473 К. Объем автоклава равен 1 м³.

17. Рассчитайте массу 1 м³ водяного пара, имеющего степень сухости 0,65, при давлении 10 бар.

18. Чему равна температура воды при давлении 5 бар, если ее удельная энтальпия равна 2890 кДж/кг?

19. Определите, чему равна внутренняя энергия сжатой воды при давлении 50 бар и температуре 85°C.

20. Вода находится в контейнере с параметрами $p = 140$ бар, $t = 110^\circ\text{C}$. Определите удельный объем и удельную энтальпию воды.

21. Определите удельный объем и удельную энтальпию аммиака при температуре 25°C и давлении 5 бар.

22. Закрытый сосуд с недеформируемыми стенками содержит двухфазную смесь воды и пара при давлении 0,1 МПа. Объем сосуда равен 1 м^3 , массовая доля пара — 0,5. Система нагревается, и давление становится равным 2 бара. Покажите начальное и конечное состояния на $T-v$ диаграмме, определите температуру и массу пара в начальном и конечном состояниях. При каком давлении вся вода превратится в насыщенный пар?

23. В вертикально расположенном цилиндре под поршнем находятся 40 г аммиака в состоянии насыщенного пара, при этом давление аммиака равно 1,4 бар. После нагревания температура аммиака становится равной 300 К. Определите объем аммиака в начальном и конечном состояниях и величину работы расширения. Изобразите процесс в координатах $p-v$ и $T-v$.

24. Теплоизолированный контейнер с недеформируемыми стенками содержит водяной пар в состоянии насыщения с температурой 100°C . В контейнере находится мешалка, которая вращается до тех пор, пока давление не станет равным 1,6 бар. Определите величину затраченной работы и температуру пара в конечном состоянии.

25. Теплоизолированный контейнер с недеформируемыми стенками содержит 1,5 кг воды и пара с температурой 85°C . Степень сухости пара равна 0,55. Какое количество энергии необходимо подвести к системе, чтобы обеспечить полное испарение воды?

26. Давление пара в трубе равно 10 бар, температура пара — 300°C . Пар просачивается через маленькое отверстие в трубе наружу. Как меняется его температура?

27. Чему равен интегральный дроссель-эффект при дросселировании воздуха из состояния с температурой 50°C и давлением 100 бар в состояние с давлением 1 бар?

Глава 11

РЕАЛЬНЫЙ ГАЗ

В результате изучения материала данной главы студент должен:

знать

- что такое модель Ван-дер-Ваальса и уравнение состояния Ван-дер-Ваальса;
- правило Максвелла, закон соответственных состояний и расширенный закон соответственных состояний;

уметь

- применять правило Максвелла для расчета линии насыщения;
- вычислять коэффициенты кубических уравнений состояния;
- использовать уравнения состояния кубического типа для определения взаимосвязи между температурой, давлением и объемом чистых газов и газовых смесей;
- использовать уравнение состояния для расчета калорических свойств чистого вещества и смеси газов;

владеть

- способами расчета коэффициентов уравнения состояния для газовой смеси;
- навыками использования уравнений состояния реального газа для решения практических задач.

Ключевые слова: поляризуемость, модельный потенциал Леннард-Джонса, радиальная функция распределения, правило Максвелла, пересыщенный пар, перегретая жидкость, уравнение состояния реального газа, закон соответственных состояний.

В данной главе рассмотрены модели реального газа, модельные потенциалы межмолекулярного взаимодействия и природа сил межмолекулярного взаимодействия, в частности лондоновских дисперсионных сил. Рассмотрены такие понятия, как дипольный момент, поляризуемость. Приведено описание модели газа Ван-дер-Ваальса. Вводится понятие радиальной функции распределения. Рассмотрены вириальное уравнение состояния, уравнение Бенедикта — Вебба — Рубина и несколько кубических уравнений состояния (Редлиха — Квонга, Пенга — Робинсона, Соава), проанализированы их достоинства и недостатки, приведены примеры использования. Приводятся правило Максвелла и пример его использования для расчета линии насыщения. Представлены закон соответственных состояний и расширенный закон соответственных состояний. Дается представление о модели Вагнера, теории возмущений, теории SAFT. Показано, как можно перейти от уравнения состояния чистого вещества к уравнению состояния газовой смеси.

11.1. Силы межмолекулярного взаимодействия

Атомы и молекулы притягиваются друг к другу независимо от того, заряжены ли они. Именно этим объясняется явление конденсации газов

при низкой температуре. Силы притяжения между частицами относительно слабы и действуют лишь на очень небольших расстояниях, поэтому они называются короткодействующими. Однако, несмотря на это, такие силы обуславливают многие важные явления в физике, химии, биологии.

Притяжение заряженных частиц, например, Na^+ и Cl^- , можно объяснить с использованием законов электростатики. Но какие силы притягивают незаряженные атомы? В первом приближении взаимодействия частиц такого рода можно объяснить также существованием сил электростатической природы. Даже если атомы не заряжены, для них характерно распределение заряда и поляризуемость, что и является причиной слабых взаимодействий.

Молекулы отталкиваются друг от друга на очень маленьком расстоянии и притягиваются друг к другу при удалении.

Взаимодействие двух частиц описывается парным потенциалом взаимодействия $u(r)$. Парный потенциал взаимодействия характеризует зависимость энергии взаимодействия двух частиц от расстояния между ними. Силу взаимодействия двух частиц можно найти, если известна энергия их взаимодействия

$$f = -\frac{du(r)}{dr}. \quad (11.1)$$

Для парного потенциала взаимодействия характерны следующие особенности (рис. 11.1):

- частицы не взаимодействуют на большом расстоянии, при увеличении расстояния между ними энергия и сила взаимодействия стремятся к нулю;
- если частицы находятся достаточно близко, они притягиваются, отрицательное значение силы взаимодействия означает, что она направлена в сторону $-r$, т.е. против разделения;
- частицы отталкиваются при сильном сближении, положительное значение силы означает, что она направлена в сторону разделения.

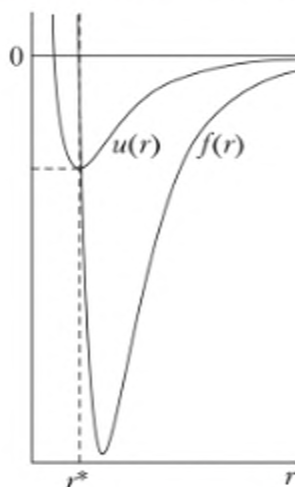


Рис. 11.1. Энергия взаимодействия $u(r)$ и сила взаимодействия $f(r)$ двух частиц

На некотором расстоянии $r = r^*$ силы притяжения и отталкивания уравновешены, сила взаимодействия равна нулю, потенциальная энергия взаимодействия минимальна. r^* — средняя длина межмолекулярной связи, она определяет эффективный диаметр частицы.

Силы межмолекулярного взаимодействия можно разделить на два класса: дальнодействующие и короткодействующие. Потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия обычно описывается степенным законом вида

$$u(r) = \text{const} \cdot r^{-p}, \quad (11.2)$$

где $p > 0$.

Взаимодействие называется короткодействующим, если $p > 3$, в противном случае оно называется дальнодействующим. Кулоновское взаимодействие пропорционально $1/r$, поэтому оно является дальнодействующим. Если $p = 6$, взаимодействие является короткодействующим, независимо от того, притягиваются или отталкиваются частицы (рис. 11.2). Короткодействующее взаимодействие можно объяснить наличием электростатических сил.

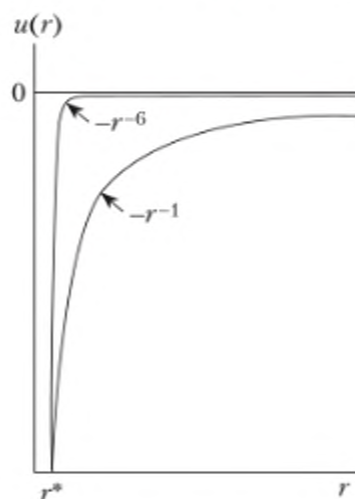


Рис. 11.2. Дальнодействующее и короткодействующее взаимодействия

Электронейтральные атомы и молекулы могут иметь распределенный заряд, если в каком-то месте частицы локализуется положительный заряд, а в каком-то — отрицательный. Атомы и молекулы могут быть мультиполями: диполями, квадрупольями и т.д.

Можно выделить три различных способа формирования короткодействующих сил ($p > 3$) в результате кулоновских взаимодействий между электронейтральными молекулами:

1) плотность заряда в частице мультиполя меняется, даже если ее заряд в целом равен нулю. Взаимодействие между мультиполями является более короткодействующим, чем между монополями;

2) когда биполярная частица свободно вращается в пространстве, усреднение заряда по пространству в итоге дает результирующий заряд, кото-

рый, в свою очередь, определяет зависимость потенциала взаимодействия от расстояния;

3) молекулы могут поляризоваться. Распределение заряда в них может быть обусловлено действием электрических полей близлежащих атомов или молекул. Взаимодействие между поляризуемыми молекулами является более короткодействующим, чем между молекулами с постоянным диполем.

Любое пространственное распределение заряда $\rho(x, y, z) = \rho(\vec{r})$ можно представить в виде мультипольного разложения, ряда, в котором первое слагаемое называется монополю, второе — диполем, третье — квадруполем, четвертое — октуполем и т.д. (рис. 11.3). Первое слагаемое, монополю, характеризует суммарный заряд $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r}$. Второе слагаемое, диполь, описывает симметричное распределение равного количества положительного и отрицательного заряда, разделенного вектором \vec{r} . Таким образом, используя диполь, можно описать распределение заряда электронейтральной молекулы с минимальным числом членов ряда.

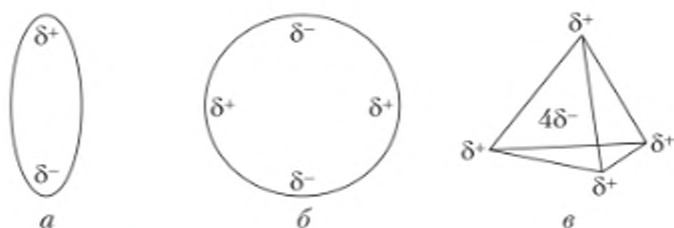


Рис. 11.3. Схематическое изображение диполя (а), квадруполя (б) и октуполя (в)

Квадруполь, $\int r^2 \rho(\vec{r}) d\vec{r}$, описывает распределение заряда в электронейтральной молекуле, у которой отсутствует дипольный момент. В октуполе суммарный заряд равен нулю, нет дипольного и квадрупольного моментов.

Триполей и пентаполей нет, поскольку эти слагаемые можно представить в виде линейной комбинации монополей, диполей, квадруполей и т.д.

Таким образом, любое распределение заряда можно представить в виде мультипольного разложения. Например, заряженную молекулу с дипольным моментом можно представить как сумму монополя и диполя.

Рассмотрим диполь. Можно выделить два типа частиц такого типа: постоянные и индуцированные. В постоянном диполе распределение заряда присутствует всегда, независимо от наличия внешних электрических полей. В индуцированном диполе распределение заряда возникает только в присутствии внешнего электрического поля. Некоторые молекулы имеют и постоянные, и индуцированные дипольные моменты.

Постоянный диполь характеризуется дипольным моментом $\mu = q \cdot l$, где q — заряд, l — расстояние между зарядами в частице. Дипольный момент измеряется в Дебаях (Д): $1 \text{ Д} = 3,33564 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$.

Если один положительный заряд (протон) отделен от одного отрицательного заряда (электрона) расстоянием 1 \AA , то величина дипольного момента равна

$$q \cdot l = (1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}) \cdot (10^{-10} \text{ м}) \cdot [1 / (3,33564 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м})] = 4,8033 \text{ Д}.$$

Значения дипольных моментов некоторых молекул приведены в табл. 11.1. Параметр в последней колонке таблицы $\alpha' = \alpha / 4\pi\epsilon_0$, где α — поляризуемость. Как видно из таблицы, электронейтральная молекула воды имеет постоянный дипольный момент, равный 1,85 Д, поскольку атом кислорода имеет частично отрицательный заряд, а два атома водорода — частично положительный.

Таблица 11.1

Дипольные моменты и поляризуемости некоторых молекул

Молекула	μ (10^{-30} Кл·м)	μ (Д)	α' (10^{-24} см ³)
H ₂	0	0	0,819
H ₂ O	6,17	1,85	1,48
HBr	2,67	0,8	3,61
NH ₃	4,9	1,47	2,22
CCl ₄	0	0	10,5

Постоянный дипольный момент может зависеть от симметрии молекулы. Вектор дипольного момента равен сумме векторов отдельных диполей. Электронейтральные молекулы притягиваются вследствие несимметричного распределения заряда. При взаимодействии двух монополей (двух точечных зарядов) по закону Кулона $u(r) \propto 1/r$. Однако, когда монополю взаимодействует с удаленным диполем, зависимость энергии взаимодействия в соответствии с законом Кулона $u(r) \propto 1/r^2$. Энергия взаимодействия двух постоянных диполей на достаточно большом расстоянии пропорциональна $1/r^3$. В результате таких взаимодействий частицы могут либо притягиваться, либо отталкиваться, в зависимости от взаимной ориентации диполей.

Лондоновские дисперсионные силы. Силы притяжения между атомами и молекулами существуют всегда. Для этого необязательно, чтобы частица имела заряд или чтобы нейтральная молекула была полярной. Даже инертный газ, состоящий из незаряженных сферических атомов, при низкой температуре переходит в жидкое состояние.

В 1937 г. американский физик Ф. Лондон предложил теорию, объясняющую происхождение сил, которые обуславливают притяжение частиц. В соответствии с теорией, силы притяжения между двумя частицами могут возникнуть вследствие их поляризуемости. Эти силы принято называть лондоновскими или дисперсионными. Таким образом, лондоновские дисперсионные силы являются следствием поляризуемости атомов.

Атом или среда являются поляризуемыми, если в результате воздействия электрического поля в них происходит перераспределение внутреннего заряда. В простейшем случае, если к поляризуемому атому приложено электростатическое поле, заряд в атоме перераспределяется так, что образуется диполь, ориентированный в направлении, противоположном внешнему полю (рис. 11.4).

Индукцированный дипольный момент $\mu_{\text{инд}}$ часто пропорционален напряженности внешнего поля E :

$$\mu_{\text{инд}} = \alpha E,$$

где α — поляризуемость атома или среды. Если напряженность поля E велика, зависимость индуцированного дипольного момента от E не является линейной,

$$\mu_{\text{инд}} = \alpha E + \alpha_2 E^2 + \alpha_3 E^3 + \dots$$

Поляризуемость — это индуцированный дипольный момент на единицу напряженности внешнего поля. Поляризуемость измеряется в единицах объема, типичное значение этой величины составляет несколько кубических ангстрем.

Заряженная частица поляризует нейтральный атом и притягивает его.

Если нейтральный атом находится в электрическом поле другой заряженной частицы, атом будет притягиваться к ней. Предположим, заряд Q находится на расстоянии r от центра нейтрального атома (рис. 11.5). Под действием электрического поля заряда Q в нейтральном атоме происходит перераспределение заряда, в результате чего образуется диполь с зарядами $+q$, $-q$ на расстоянии Δr . Индуцированный дипольный момент равен

$$\mu_{\text{инд}} = q\Delta r.$$

В результате индуцированного перераспределения заряда между нейтральным атомом и зарядом возникает сила притяжения, поскольку заряд Q находится ближе к частичному заряду противоположного знака.

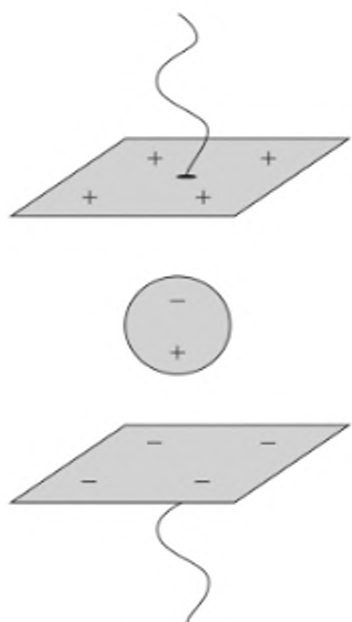


Рис. 11.4. Индуцированный дипольный момент в частице под действием внешнего поля

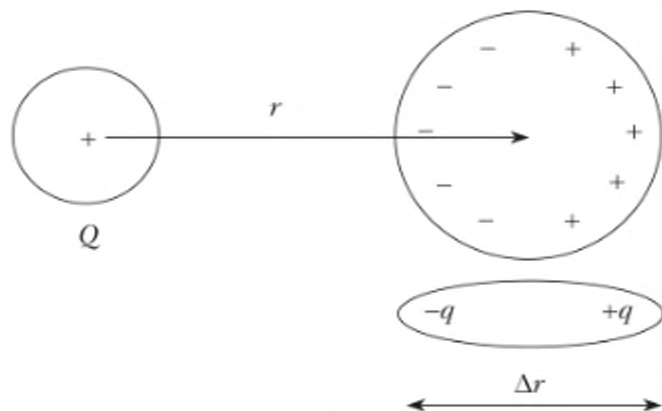


Рис. 11.5. Механизм притяжения заряженной и нейтральной частиц

Суммарная сила, которая действует на нейтральный атом со стороны заряда, равна (по определению напряженности)

$$f = Q \cdot E.$$

При этом силы притяжения и отталкивания можно представить в виде

$$f_{\text{пр}} = -qE(r - \Delta r); f_{\text{от}} = -qE(r + \Delta r),$$

где $E(x)$ — напряженность поля в точке с координатой x ;

$$f = f_{\text{пр}} + f_{\text{от}} = -q[E(r - \Delta r) - E(r + \Delta r)] \approx q\Delta r \frac{dE}{dr},$$

или

$$f = \mu_{\text{инд}} \frac{dE}{dr} = \alpha E \frac{dE}{dr}. \quad (11.3)$$

Поле заряда Q на расстоянии r равно $E = \frac{CQ}{\epsilon_0 r^2}$. Подставляя это выражение в (11.3), получаем

$$f = -2\alpha \left(\frac{CQ}{\epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{r^5}. \quad (11.4)$$

Отсюда, с учетом (11.1),

$$u(r) = -\int f(r) dr = -\frac{\alpha}{2} \left(\frac{CQ}{\epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{r^4}. \quad (11.5)$$

Отрицательность значений силы и потенциальной энергии в (11.4), (11.5) означает, что заряд и нейтральный атом всегда притягиваются, независимо от знака заряда Q . Из (11.4) и (11.5) видно, что силы взаимодействия в рассмотренном случае (заряд — нейтральная частица) являются короткодействующими.

Аналогичным образом при взаимодействии двух нейтральных атомов в каждом из них индуцируются диполи, причем $u(r) \propto -1/r^6$. Этот потенциал также пропорционален поляризуемости частиц.

Все короткодействующие силы, которые были рассмотрены выше, включая силы взаимодействия мультиполей, учет индуцированной поляризации и пространственное усреднение, приводят к степенному закону (см. (11.2)) с показателем $p \geq 3$. Такие силы принято называть ван-дер-ваальсовыми силами.

Тот факт, что энергия взаимодействия диполей пропорциональна r^{-6} , позволяет обосновать вид модельного потенциала межмолекулярного взаимодействия Леннард-Джонса

$$u(r) = \frac{a}{r^{12}} - \frac{b}{r^6},$$

где a и b — параметры, зависящие от сорта взаимодействующих частиц. Первое слагаемое, со знаком плюс, описывает часть энергии взаимодей-

ствия, которая обусловлена наличием сил отталкивания, а второе слагаемое, со знаком минус, характеризует ту часть энергии, которая обусловлена наличием сил притяжения между частицами.

Первоначально двенадцатая степень в первом слагаемом была выбрана из соображений удобства вычислений, поскольку для ее расчета достаточно было возвести в квадрат величину r^{-6} . Достоинством этой модели является качественно верное описание короткодействующих сил, включая силы притяжения и отталкивания, а наличие двух подгоночных параметров a и b делает эту модель достаточно гибкой для того, чтобы с приемлемой точностью описывать данные эксперимента.

Как правило, модельный потенциал Леннард-Джонса записывается в виде

$$u(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right],$$

где σ — расстояние между частицами, при котором энергия их взаимодействия равна 0; ϵ — минимальное значение энергии взаимодействия.

На рис. 11.6 показан примерный вид зависимости потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия двух частиц от расстояния между ними. Левая, более крутая ветвь описывается слагаемым $(\sigma/r)^{12}$, оно характеризует отталкивание частиц при сближении. Второе слагаемое характеризует их притяжение при удалении друг от друга. Видно, что частицы при сближении отталкиваются гораздо сильнее, чем притягиваются при удалении.

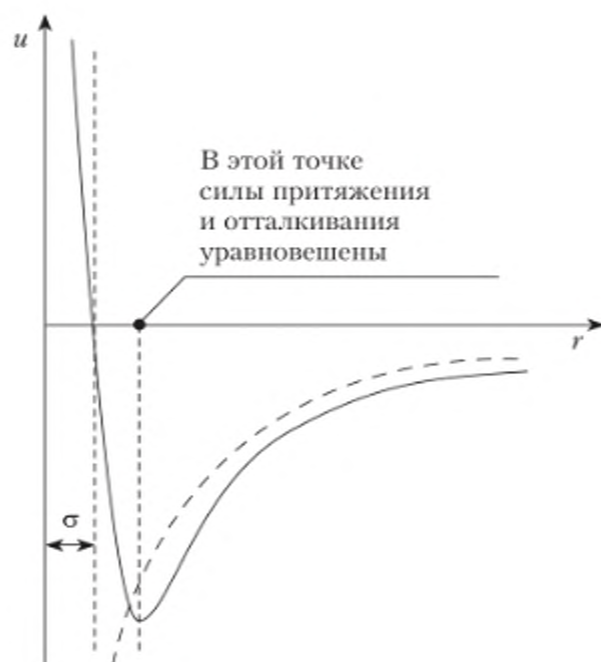


Рис. 11.6. Схематическое изображение потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия

11.2. Модель газа Ван-дер-Ваальса

Многое из того, что известно о межмолекулярном взаимодействии, получено в результате обработки измерений давления в газах. $p-v-T$ зависимость реальных газов является более сложной, чем у идеального газа. Согласно модели идеального газа давление прямо пропорционально произведению температуры и плотности,

$$p = \rho RT.$$

Давление идеального газа не зависит от формы и размеров молекул. Единственным параметром модели идеального газа, позволяющим отличить один газ от другого, является молярная масса M :

$$p = \frac{m}{M} RT.$$

К сожалению, газ ведет себя как идеальный только в области малых плотностей, когда его частицы практически не взаимодействуют между собой. В области умеренных и высоких плотностей на вид $p-v-T$ зависимости оказывают влияние силы межмолекулярного взаимодействия и особенности структуры молекулы. Модель идеального газа не позволяет объяснить конденсацию газа. Простейшей моделью, которая позволяет сделать это, является модель газа Ван-дер-Ваальса. Эта модель связывает силы межмолекулярного взаимодействия и собственный объем частиц газа с давлением.

Уравнение состояния Ван-дер-Ваальса имеет вид

$$p = \frac{NkT}{V - Nb} - \frac{aN^2}{V^2} = \frac{\rho RT}{1 - b\rho} - a\rho^2,$$

где a и b — параметры уравнения состояния; N — число частиц. Данное уравнение состояния было обосновано в 1873 г. в диссертации голландского физика Ван-дер-Ваальса (1837–1923). За работу над уравнением состояния газов и жидкостей в 1910 г. он получил Нобелевскую премию.

Вывод уравнения состояния Ван-дер-Ваальса можно осуществить с использованием модельного потенциала межмолекулярных взаимодействий несколькими способами. Рассмотрим один из них. Представим давление в виде суммы двух слагаемых — энергетического и энтропийного,

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,N} + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,N}.$$

Для идеального газа

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,N} = \frac{NkT}{V}.$$

Параметр b в уравнении Ван-дер-Ваальса позволяет учесть собственный объем молекул, но не зависит от их взаимодействия, поэтому

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,N} = \frac{NkT}{V - Nb}$$

Энергетический компонент в уравнении состояния Ван-дер-Ваальса.
Покажем теперь, как учет сил межмолекулярного взаимодействия позволяет рассчитать величину первого слагаемого

$$-\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,N} = -\frac{aN^2}{V^2}$$

Для того чтобы оценить влияние сил межмолекулярного взаимодействия на значение давления, нужна модель, которая выражает зависимость энергии как функцию объема, $U(V)$. Полная энергия взаимодействия частиц газа U есть сумма энергий взаимодействия между частицами. В первом приближении можно рассматривать только взаимодействие между частицами и не учитывать внутренние функции распределения частиц, поскольку указанные функции не меняются с объемом и не будут влиять на величину производной $(\partial U / \partial V)_{T,N}$.

Выберем одну (тестовую) частицу в газе (рис. 11.7). На рис. 11.7 показана сферическая оболочка радиуса r вокруг тестовой частицы. Какова энергия взаимодействия U' тестовой частицы с остальными частицами системы? Чтобы рассчитать величину U' , умножим число частиц в оболочке радиуса r на энергию взаимодействия $u(r)$ между тестовой частицей и всеми частицами в оболочке, а затем проинтегрируем это произведение по всем оболочкам.

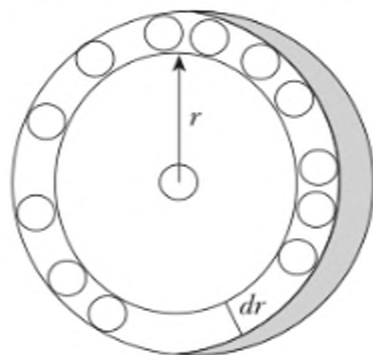


Рис. 11.7. К расчету энергетического компонента давления

Сколько частиц находится в оболочке радиуса r ? Если плотность газа равна $\rho = N/V$, то в объеме V содержится N частиц. Если частицы распределены в пространстве равномерно (гипотеза), то число частиц в оболочке радиуса r будет равно

$$(\text{Плотность}) \cdot (\text{Объем оболочки}) = \rho \cdot 4\pi r^2 dr,$$

а энергия взаимодействия тестовой частицы со всеми остальными частицами —

$$U' = \int u(r) \rho 4\pi r^2 dr.$$

Чтобы получить полную энергию U , просуммируем энергию U' по всем частицам так, чтобы каждая частица выбиралась один раз в качестве тестовой, и разделим результат пополам, чтобы избежать двойного суммирования. При умножении U' на N каждое межчастичное взаимодействие учитывается дважды: один раз частица выступает как тестовая, другой раз — как частица в оболочке радиуса r вокруг тестовой.

Общая энергия взаимодействия частиц равна

$$U = \frac{N}{2} U' = \frac{N}{2} \int_0^{\infty} u(r) \rho 4\pi r^2 dr. \quad (11.6)$$

Это уравнение справедливо, если частицы распределены в пространстве равномерно и энергия взаимодействия частиц парно аддитивна, т.е. на взаимодействие двух частиц не влияет присутствие третьей, четвертой и т.д. частиц.

Чтобы рассчитать энергию взаимодействия по (11.6), нужно знать зависимость энергии межмолекулярного взаимодействия от расстояния, $u(r)$. Поскольку силы отталкивания частиц очень короткодействующие и проявляются на очень малом участке Δr , можно предположить, что частицы, сталкиваясь, ведут себя как твердые шары. Если предположить, что частицы притягиваются по закону r^{-6} , то парный потенциал взаимодействия можно описать функцией

$$\left. \begin{aligned} u(r) &= \infty, r < r^*, \\ u(r) &= -u_0 (r^*/r)^6, r \geq r^* \end{aligned} \right\} \quad (11.7)$$

где r^* — равновесное расстояние между двумя частицами.

Графическое изображение этой зависимости представлено на рис. 11.8.

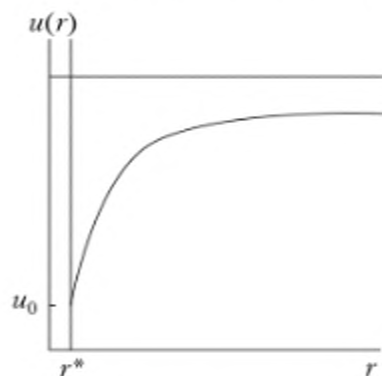


Рис. 11.8. Модельный потенциал межмолекулярного взаимодействия для вывода уравнения состояния Ван-дер-Ваальса

Подстановка (11.7) в (11.6) дает

$$U = \frac{N}{2} \int_{r^*}^{\infty} \left[-u_0 \left(\frac{r^*}{r} \right)^6 \right] \frac{N}{V} 4\pi r^2 dr = -\frac{u_0 N^2 2\pi (r^*)^6}{V} \int_{r^*}^{\infty} \frac{dr}{r^4}.$$

Строго говоря, верхний предел интегрирования нужно определять исходя из размеров контейнера, в котором находится газ. Однако, поскольку интеграл сходится к некоторому постоянному значению уже для 10–20 оболочек, можно использовать в качестве верхнего предела $r = \infty$. В области от $r = 0$ до $r = r^*$ относительно центра данной частицы других частиц нет, поэтому $\int_0^{\infty} = \int_{r^*}^{\infty}$,

$$\int_{r^*}^{\infty} r^{-4} dr = -\frac{1}{3r^3} \Big|_{r^*}^{\infty} = \frac{1}{3(r^*)^3},$$

следовательно,

$$U = \frac{-aN^2}{V}, \quad (11.8)$$

где $a = \frac{2\pi(r^*)^3}{3} u_0$.

Знак « \rightarrow » в (11.8) показывает, что силы притяжения между частицами уменьшают энергию газа, поэтому энергия газа Ван-дер-Ваальса меньше энергии идеального газа.

Рассмотрим теперь энтропийный компонент давления. Энтропию газа Ван-дер-Ваальса можно рассчитать с использованием так называемой решеточной модели, в соответствии с которой частицы газа могут находиться только в одной из ячеек, на которые мысленно разделена система. В соответствии с решеточной моделью энтропия N частиц в решетке с M ячейками равна

$$\frac{S}{k} = -M \ln \frac{N}{M} - (M - N) \ln \frac{M - N}{M}. \quad (11.9)$$

Пусть V — это объем системы, $b_0 = V / M$ — объем одной ячейки в решетке. Подставляя $M = V / b_0$ в (11.9), получаем

$$\frac{S}{k} = -M \ln \frac{Nb_0}{V} - \left(\frac{V}{b_0} - N \right) \ln \left(1 - \frac{Nb_0}{V} \right). \quad (11.10)$$

Теперь можно найти значение энергии Гельмгольца системы $F = U - TS$, используя (11.8) и (11.10):

$$F = -\frac{aN^2}{V} + kT \left[M \ln \frac{Nb_0}{V} + \left(\frac{V}{b_0} - N \right) \ln \left(1 - \frac{Nb_0}{V} \right) \right].$$

Давление можно рассчитать с использованием соотношения

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N} = -\frac{aN^2}{V^2} - \frac{kT}{b_0} \ln \left(1 - \frac{Nb_0}{V} \right).$$

Для небольших плотностей $\ln(1-x) \approx -x - x^2/2 \dots$, поэтому, полагая $x = Nb_0 / V$, получаем

$$-\frac{kT}{b_0} \ln \left(1 - \frac{Nb_0}{V} \right) \approx \frac{NkT}{V} \left[1 + \frac{1}{2} \frac{Nb_0}{V} + \dots \right] \quad (11.11)$$

Первое слагаемое в правой части (11.11) соответствует уравнению состояния идеального газа. Если плотность немного превышает плотность идеального газа, то нужно учитывать второй член разложения. Теперь, используя приближенное равенство $1+x/2 \approx 1/(1-x/2)$, получаем уравнение состояния Ван-дер-Ваальса

$$p = \frac{NkT}{V(1-Nb/V)} - \frac{aN^2}{V^2} = \frac{NkT}{V-Nb} - \frac{aN^2}{V^2}. \quad (11.12)$$

В приведенном соотношении коэффициент $b = b_0/2$ равен половине объема ячейки в решетке. На практике коэффициенты уравнения a и b получают путем обработки экспериментальных данных по сжимаемости газов, $p-v-T$ данных.

Модель Ван-дер-Ваальса является одной из многих моделей реального газа. Это, вероятно, простейшая модель, которая позволяет теоретически обосновать явление конденсации газа.

Радиальная функция распределения. При расчете энергии газа в модели Ван-дер-Ваальса мы приняли допущение о равномерном распределении частиц газа в пространстве. В действительности, вследствие наличия сил притяжения частицы стремятся объединиться в кластеры. Рассмотрим, как можно учесть это обстоятельство для уточнения модели.

Действительную плотность частиц в оболочке радиуса r вокруг тестовой частицы можно описать с помощью функции вида $\rho g(r)$, где $\rho = N/V$ — средняя плотность; $g(r)$ — радиальная функция распределения или парная корреляционная функция. $g(r)$ вычисляется как отношение действительной плотности частиц в точке с координатой r к средней плотности. Парная корреляционная функция $g(r)$ равна единице, если локальная плотность в оболочке равна средней плотности частиц в объеме V . Если $g(r) > 1$, то плотность частиц в оболочке больше средней плотности.

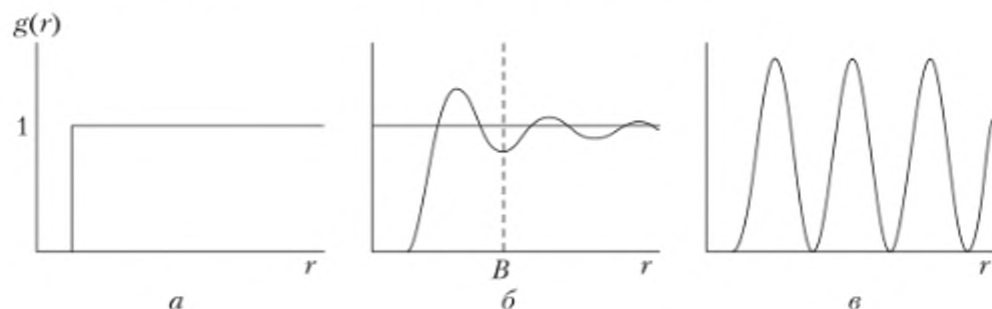


Рис. 11.9. Примеры парных корреляционных функций:
 а — модель Ван-дер-Ваальса; б — жидкость; в — твердое тело

На рис. 11.9 показаны три примера корреляционных функций. На рис. 11.9, а изображен вид корреляционной функции, которой соответ-

ствует модели газа Ван-дер-Ваальса. Наименьшее возможное расстояние между частицами равно r^* , за пределами этого расстояния частицы распределены равномерно, случайным образом. Рисунок 11.9, б изображает корреляционную функцию типичной жидкости. На близком расстоянии (r мало) $g(r) = 0$, поскольку частицы не могут пересекаться. Наличие пика показывает, что около частицы есть оболочка с избытком соседних частиц, затем — небольшой провал, далее — вторая оболочка соседних частиц и т.д. За третьей-четвертой оболочками корреляций практически нет, и $g(r) = 1$. Наконец, на рис. 11.9, в показана радиальная функция распределения в кристалле. Наличие повторяющихся максимумов и минимумов является признаком дальнедействующего порядка.

11.3. Уравнение состояния Ван-дер-Ваальса

Модель идеального газа применима в ограниченном диапазоне температур и давлений. В частности, ее нельзя использовать для описания свойств водяного пара в двухфазной области при давлениях выше атмосферного. Напомним, что в основе модели идеального газа лежат допущения о пренебрежимо малом размере частиц и отсутствии сил притяжения и отталкивания между ними на конечном расстоянии. Таким образом, энергия идеального газа — это кинетическая энергия хаотически движущихся атомов и молекул. В действительности, энергия частиц состоит из двух частей, кинетической и потенциальной. Кинетическая энергия, в свою очередь, складывается из энергии трансляционного движения, энергии вращения и колебательной энергии. Однако, как мы уже знаем, частицы располагают еще одним видом энергии, который обусловлен существованием сил межмолекулярного взаимодействия. Величина этих сил зависит от нескольких факторов и, в первую очередь, от расстояния между молекулами.

Сложный характер сил межмолекулярного взаимодействия обуславливает сложный вид термодинамической поверхности и трудности описания этой поверхности единым уравнением состояния.

В настоящее время известно довольно много уравнений состояния реального газа (по некоторым оценкам, более 2000), которые можно условно разделить на три группы:

1) чисто эмпирические уравнения, которые получены путем обработки результатов измерений без привлечения модельных представлений о структуре вещества. Соотношения такого рода можно использовать только для исследованных веществ и только в исследованной области. Прогностические способности (возможность экстраполяции в неизученную область) практически отсутствуют;

2) уравнения, полученные с использованием принципа соответственных состояний, полуэмпирические уравнения состояния. При их выводе используется то обстоятельство, что изотермы многих газов на $p-v$ диаграмме ведут себя схожим образом. Переход от качественного совпадения к количественным соотношениям осуществляется за счет использования безразмерных параметров;

3) третья группа уравнений состояния, теоретические, получены с использованием модельных потенциалов межмолекулярного взаимодействия, например, вириальное уравнение состояния.

Изучение уравнений состояния реального газа целесообразно начать с уравнения Ван-дер-Ваальса, которое не используется для практических целей, но очень удобно для учебных. Запишем полученное выше уравнение (11.12) в виде

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2},$$

или

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

где a и b — параметры уравнения состояния, зависящие от свойства вещества. Слагаемое (a/v^2) учитывает наличие сил притяжения между частицами, за счет которых уменьшается давление газа на стенки сосуда; b — собственный объем частиц газа. Таким образом, $(p + a/v^2)$ — «исправленное» давление, а $(v-b)$ — «исправленный» объем.

Уравнение Ван-дер-Ваальса можно представить также в виде кубического полинома относительно объема

$$v^3 - v^2 \left(\frac{RT}{p} + b \right) + v \frac{a}{p} - \frac{ab}{p} = 0.$$

Примерный вид изотерм уравнения Ван-дер-Ваальса в координатах $p-v$ показан на рис. 11.10. Чем больше температура, тем выше и правее проходит изотерма.

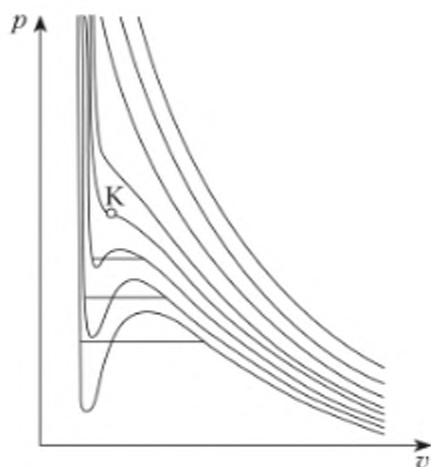


Рис. 11.10. Изотермы уравнения Ван-дер-Ваальса в координатах $p-v$

Нетрудно видеть, что все кривые слева асимптотически приближаются к некоторой ординате, проходящей через точку $v = b$. В области $p \gg a/v$, $v \gg b$ изотермы газа Ван-дер-Ваальса напоминают изотермы идеального газа.

В области высоких температур (выше критической точки) кубическое уравнение $v(p) = 0$ имеет один вещественный корень, т.е. заданному значению давления соответствует одно значение объема. При температуре ниже критической в двухфазной области кубическое уравнение $v(p) = 0$ имеет три вещественных корня. Наибольший корень равен удельному объему насыщенного пара, наименьший корень соответствует удельному объему насыщенной жидкости. В критической точке все три корня одинаковы.

Параметры уравнения состояния Ван-дер-Ваальса связаны с критическими параметрами. Эту взаимосвязь легко установить, принимая во внимание, что в критической точке выполняются два условия:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0 \text{ и } \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = 0.$$

Таким образом, в критической точке должны выполняться соотношения

$$p_{\text{кр}} = \frac{RT_{\text{кр}}}{v_{\text{кр}} - b} - \frac{a}{v_{\text{кр}}^2};$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{RT_{\text{кр}}}{(v_{\text{кр}} - b)^2} + \frac{2a}{v_{\text{кр}}^3} = 0;$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = \frac{2RT_{\text{кр}}}{(v_{\text{кр}} - b)^3} - \frac{6a}{v_{\text{кр}}^4} = 0.$$

Из этих соотношений следует, в частности, что

$$v_{\text{кр}} = 3b; T_{\text{кр}} = \frac{8a}{27bR}; p_{\text{кр}} = \frac{a}{27b^2};$$

$$a = \frac{27}{64} \frac{(RT_{\text{кр}})^2}{p_{\text{кр}}} = 3p_{\text{кр}}v_{\text{кр}}^2; b = \frac{RT_{\text{кр}}}{8p_{\text{кр}}}; z_{\text{кр}} = \frac{p_{\text{кр}}v_{\text{кр}}}{RT_{\text{кр}}} = \frac{3}{8}.$$

В действительности, параметры сжимаемости $z_{\text{кр}}$ имеют различные значения и все они больше $3/8$.

11.4. Закон соответственных состояний

Как можно заметить, мы использовали лишь два условия из трех для определения параметров a и b уравнения состояния Ван-дер-Ваальса. Иногда можно встретить попытки «уточнения» газовой постоянной R в критической точке с помощью соотношения

$$R = \frac{8}{3} \frac{p_{\text{кр}}v_{\text{кр}}}{T_{\text{кр}}}.$$

На наш взгляд, это только приводит к путанице, и, если необходимо, лучше ввести третий параметр c в уравнение Ван-дер-Ваальса, записав его в виде

$$p = \frac{cRT}{v-b} - \frac{a}{v^2},$$

где

$$c = \frac{8 p_{кр} v_{кр}}{3 RT_{кр}} = \frac{8}{3} z_{кр}.$$

Подставляя коэффициенты a , b и c , выраженные через критические параметры в уравнение Ван-дер-Ваальса, получаем

$$p = \frac{8}{3} \frac{z_{кр} RT}{(v - v_{кр}/3)} - \frac{3 p_{кр} v_{кр}^2}{v^2} = \frac{8 p_{кр} v_{кр} RT}{RT_{кр} (3v - v_{кр})} - \frac{3 p_{кр} v_{кр}^2}{v^2}.$$

Это соотношение можно записать так:

$$\frac{p}{p_{кр}} = \frac{8}{3v/v_{кр} - 1} \frac{T}{T_{кр}} - \frac{3}{(v/v_{кр})^2}.$$

Безразмерные величины

$$p_r = p/p_{кр}; \quad v_r = v/v_{кр}; \quad T_r = T/T_{кр}$$

называются приведенными параметрами, с их помощью уравнение состояния можно записать в обобщенном виде таким образом:

$$p_r = \frac{8T_r}{3v_r - 1} - \frac{3}{v_r^2}$$

или

$$\left(p_r + \frac{3}{v_r^2} \right) (3v_r - 1) = 8T_r.$$

Уравнение состояния Ван-дер-Ваальса в обобщенном виде не зависит от свойств какого-либо вещества. Переход от обобщенного уравнения состояния к уравнению состояния конкретного вещества осуществляется с использованием параметров критической точки этого вещества.

Возможность представления уравнения состояния Ван-дер-Ваальса в обобщенном виде является проявлением *закона соответственных состояний*.

Соответственными называют такие состояния разных веществ, которые имеют одинаковые значения приведенных параметров.

Для уравнений состояния кубического типа из закона соответственных состояний следует, что если совпадают значения двух приведенных параметров, то должны совпадать и значения третьего приведенного параметра.

Следует иметь в виду, что уравнение Ван-дер-Ваальса имеет скорее теоретическое, чем прикладное значение, поскольку с его помощью можно получить в большинстве случаев только качественное описание $p-v-T$ зависимости реальных газов.

11.5. Правило Максвелла

Уравнение состояния Ван-дер-Ваальса не вполне адекватно описывает $p-v-T$ зависимость при температуре меньше критической. Для того чтобы состояние системы было реализуемо, оно должно быть термодинамически устойчивым. Одно из необходимых условий термодинамической устойчивости формулируется так: $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T < 0$ — при изотермическом увеличении объема

давление в системе должно уменьшаться. Поэтому при возрастании объема все изотермы на $p-v$ диаграмме должны опускаться или проходить горизонтально. Между тем на изотермах газа Ван-дер-Ваальса имеются участки возрастания давления. Точки на таких участках соответствуют неустойчивым состояниям вещества, которые не могут быть реализованы. Поэтому при переходе к практическим диаграммам эти точки необходимо удалить.

Как видно из рис. 11.11, теоретическая зависимость $p(v)$ в двухфазной области, полученная с использованием уравнения состояния Ван-дер-Ваальса, не согласуется с данными эксперимента, поскольку изотермический переход жидкость — пар осуществляется по изобарному пути, т.е. отрезок, характеризующий фазовый переход, должен проходить горизонтально.

Реальная изотерма распадается на две ветви, AGE и DLB , отделенные одна от другой (см. рис. 11.11). Естественно предположить, что этим двум ветвям соответствуют разные агрегатные состояния. Ветви AE отвечают относительно большие значения объема, она соответствует газообразному состоянию вещества. Ветвь DB характеризуется малыми объемами, она соответствует жидкому состоянию вещества.

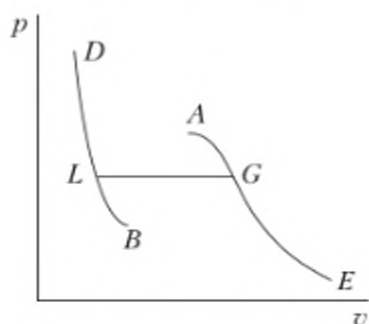


Рис. 11.11. Изотермы реального вещества

Таким образом, уравнение состояния Ван-дер-Ваальса описывает поведение не только газа, но и жидкости. С помощью этого уравнения можно качественно описать фазовый переход жидкость — пар.

Если взять достаточно разреженный газ при $T < T_{кр}$, точка E на диаграмме, и сжимать его квазистатически при постоянной температуре, то точка, изображающая состояние системы, будет перемещаться по изотерме вверх (рис. 11.11). Можно предположить, что она достигнет точки A . Однако, как мы уже знаем, начиная с некоторой точки G , при уменьшении

объема давление в системе перестает расти и в системе появляется еще одна (жидкая) фаза. Участок GL горизонтальной прямой на графике изображает процесс изотермического сжатия двухфазной системы. Следует подчеркнуть, что в процессе сжатия плотности газа и жидкости остаются неизменными и равны их значениям в точках L и G соответственно. По мере сжатия системы количество вещества в паровой фазе непрерывно уменьшается, пар конденсируется, а масса жидкой фазы возрастает. В точке L все вещество переходит в жидкое состояние.

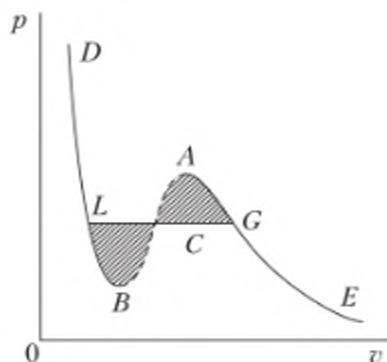


Рис. 11.12. К расчету положения горизонтального участка

Положение горизонтального участка изотермы GL можно определить, если воспользоваться равенством Клаузиуса для циклического процесса

$$\oint dS = \oint \frac{dQ}{T} = 0.$$

Заметим, что вещество можно перевести из состояния G в состояние L посредством одного из двух изотермических процессов: по изотерме GCL двухфазного состояния вещества и по изотерме газа Ван-дер-Ваальса $GACBL$, которая содержит неустойчивый участок ACB (см. рис. 11.12).

Запишем равенство Клаузиуса для квазистатического кругового процесса $GCLBCAG$. Поскольку процесс изотермический, справедливо

$$\oint \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \oint dQ = 0,$$

следовательно, $\oint dQ = 0$. Кроме того, очевидно, $\oint dU = 0$, поскольку внутренняя энергия — это функция состояния. Вспоминая, что

$$dQ = dU + pdV,$$

получаем равенство $\oint pdV = 0$, которое можно представить в виде

$$\int_{GCL} pdV + \int_{LBCAG} pdV = 0 \text{ или } \int_{LCG} pdV = \int_{LBCAG} pdV,$$

откуда следует, что площадь под отрезком прямой LCG равна площади под кривой $LBCAG$. Это означает, что прямую LCG нужно провести так, чтобы

равными были площади $GACG$ и $CBLC$. Данное утверждение носит название *правила Максвелла*.

При особых условиях состояния, которые изображаются участками изотермы LB и GA , могут быть реализованы. Такие состояния принято называть метастабильными. Участок GA изображает *пересыщенный пар* (сжатый пар, содержащий избыток влаги). Участок BL изображает *перегретую жидкость* (жидкость, готовую кипеть). Обе фазы (пересыщенный пар и перегретая жидкость) обладают ограниченной устойчивостью. При попадании капли жидкости в пересыщенный пар начинается конденсация влаги. При попадании пузырьков воздуха в перегретую жидкость она закипает. В обоих случаях речь идет о небольших возмущениях.

Рассчитать давления пара и координаты линии насыщения при помощи уравнения Ван-дер-Ваальса можно следующим образом. С одной стороны, по правилу Максвелла

$$p^{\text{нас}}(v_G - v_L) = \int_{v_L}^{v_G} p dv;$$

$$\int_{v_L}^{v_G} \left(\frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \right) dv - p^{\text{нас}}(v_G - v_L) = 0;$$

$$RT \ln \frac{v_G - b}{v_L - b} + a \left(\frac{1}{v_G} - \frac{1}{v_L} \right) - p^{\text{нас}}(v_G - v_L) = 0. \quad (11.13)$$

В то же время температура, давление и объем на линии насыщения связаны соотношением

$$v^3 - v^2 \left(\frac{RT}{p^{\text{нас}}} + b \right) + v \frac{a}{p^{\text{нас}}} - \frac{ab}{p^{\text{нас}}} = 0. \quad (11.14)$$

Типичная задача расчета давления пара на линии насыщения выглядит так: для заданного значения температуры T нужно найти давление $p^{\text{нас}}$ и объемы v_G, v_L . Решение находится итерационно с использованием соотношений (11.13), (11.14). При проведении расчета предполагается, что уравнение (11.14) имеет три корня, три значения v , при этом наименьшее значение объема соответствует жидкому состоянию, а наибольшее — газообразному. Расчет начинается с того, что задается пробное значение давления насыщенного пара $p^{\text{нас}}$, с использованием которого находятся корни уравнения (11.14) v_G, v_L . Подставляя эти значения в (11.13), находим $p^{\text{нас}}$:

$$p^{\text{нас}} = \frac{1}{(v_G - v_L)} \left[RT \ln \frac{v_G - b}{v_L - b} + a \left(\frac{1}{v_G} - \frac{1}{v_L} \right) \right];$$

вновь находим корни (11.14) и т.д. до тех пор, пока относительная разность значений давления насыщенного пара $p^{\text{нас}}$ текущей и предыдущей итераций не станет меньше заданной величины.

Как нетрудно видеть, указанный алгоритм позволяет найти две точки бинодали на $p-v$ диаграмме. Очевидно, варьируя значение температуры,

этот алгоритм можно использовать для того, чтобы найти множество точек, определяющих бинодаль в координатах $p-v$.

11.6. Уравнения состояния для практического применения

Для решения многих научных и инженерных задач необходима информация о свойствах веществ, в частности о термодинамических свойствах. Для большинства веществ, используемых в технике, подобная информация представлена в виде таблиц и графиков, а также в виде коэффициентов аппроксимирующих функций. Сведения такого рода хранятся в справочниках и машиночитаемых базах данных.

Для расчета свойств чистых веществ и их смесей широко используются уравнения состояния. Наиболее эффективные и универсальные уравнения состояния используются при разработке компьютерных программ для моделирования термодинамических процессов. В большинстве случаев пользоваться такими программами удобнее, чем графиками и таблицами, однако всегда необходимо помнить о возможных пределах их применимости и о точности результатов моделирования при анализе реальных процессов.

В настоящее время известно довольно много уравнений состояния реального газа. Большинство из них имеет ограничения как по списку веществ, так и по диапазону применимости. Относительно универсальные уравнения состояния можно разделить на три группы:

- 1) расширенное вириальное уравнение состояния;
- 2) кубические уравнения состояния, в основу которых положен расширенный принцип соответственных состояний;
- 3) уравнения состояния, полученные с использованием методов молекулярной физики.

В 1901 г. голландский физик Х. Камерлинг-Оннес предложил вириальное уравнение состояния в форме полиномиального разложения по степеням v и T

$$pv = A + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \frac{E}{v^6} + \frac{F}{v^8},$$

где $A = RT$; $B = b_1T + b_2 + \frac{b_3}{T} + \frac{b_4}{T^2} + \dots$; $C = c_1T + c_2 + \frac{c_3}{T} + \frac{c_4}{T^2} + \dots$;

Точность описания $p-v-T$ данных можно увеличивать за счет увеличения числа коэффициентов.

Более современная форма вириального уравнения состояния основана на использовании модельного потенциала межмолекулярного взаимодействия и выглядит следующим образом:

$$p = \rho RT [1 + B(T)\rho + C(T)\rho^2 + D(T)\rho^3 + \dots].$$

Вириальные коэффициенты B , C , D , ... вычисляются с использованием параметров модельного потенциала межмолекулярного взаимодействия $u(r)$, например, с использованием параметров потенциала Леннард-Джонса.

В частности, второй вириальный коэффициент можно рассчитать по формуле

$$B(T) = -2\pi N_A \int_0^{\infty} [e^{-u(r)/kT} - 1] r^2 dr,$$

где N_A — число Авогадро; k — постоянная Больцмана.

Несколько первых коэффициентов вириального уравнения можно рассчитать с использованием параметров потенциала Леннард-Джонса, которые достаточно просто оценить, см. например [1]. В области, достаточно удаленной от критической точки, вириальное уравнение состояния с приемлемой для инженерных целей точностью позволяет описать свойства чистого газа и газовых смесей. Поэтому его целесообразно использовать для моделирования состояний и процессов с участием газовой фазы в области высоких температур и давлений.

При выборе уравнения состояния обычно приходится искать компромисс между простотой уравнения, доступностью его параметров и точностью описания данных экспериментов.

Уравнение Бенедикта — Вебба — Рубина —

$$z = \left(B_0 - \frac{A_0}{RT} - \frac{C_0}{RT^3} \right) \frac{1}{v} + \left(b - \frac{a}{RT} \right) \frac{1}{v^2} + \frac{a\alpha}{RT} \frac{1}{v^5} + \frac{c}{RT^3 v^2} \left(1 + \frac{\gamma}{v^2} \right) e^{-\gamma/v^2}, \quad (11.15)$$

где $A_0, B_0, C_0, a, b, c, \alpha, \gamma$ — параметры уравнения состояния. Соотношение (11.15) позволяет с высокой точностью описать экспериментальные данные о сжимаемости веществ в широком диапазоне температур и давлений. Главным его недостатком является большое число коэффициентов.

В химической технологии и при решении ряда теплофизических задач в области сосуществования пара и жидкости широко применяются кубические уравнения состояния. Одно из них, уравнение Ван-дер-Ваальса, мы уже рассмотрели. В 1949 г. было предложено более точное *уравнение состояния Редлиха — Квонга*

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)\sqrt{T}}.$$

Это уравнение состояния напоминает уравнение Ван-дер-Ваальса.

Если давление выражено в барах, температура — в кельвинах, объем — в кубических сантиметрах на моль, a и b имеют размерности бар · (см³/моль)² и см³/моль соответственно. Тогда уравнение Редлиха — Квонга можно записать в виде

$$p = \frac{10RT}{(v-b)\sqrt{T}} - \frac{a}{v^2 + bv};$$

$$a = \frac{0,42748R^2 T_{кр}^{2,5}}{P_{кр}}, \quad b = \frac{0,8664RT_{кр}}{P_{кр}}.$$

В различных модификациях уравнения Редлиха — Квонга используется дополнительный эмпирический параметр — фактор ацентричности ω , который характеризует степень отклонения межмолекулярного потенциала $u(r)$ данного вещества от межмолекулярного потенциала $u'(r)$ сферической молекулы вещества сравнения:

$$\omega = -\lg \frac{p^{\text{нас}}(T_r = 0,7)}{p_{\text{кр}}} - 1;$$

$$p^{\text{нас}}(T_r = 0,7) -$$

давление насыщенного пара при $T_r = T / T_{\text{кр}} = 0,7$.

Уравнение состояния Соава —

$$p = \frac{10RT}{v-b} - \frac{a\alpha(\omega, T_r)}{v(v+b)};$$

$$a = 42,747 \frac{(RT_{\text{кр}})^2}{p_{\text{кр}}}, b = \frac{0,8664RT_{\text{кр}}}{p_{\text{кр}}};$$

$$\alpha = [1 + (0,48 + 1,574\omega - 0,176\omega^2)(1 - \sqrt{T/T_{\text{кр}}})]^2.$$

Зависимость $\alpha(\omega, T_r)$ получают путем обработки экспериментальных данных.

Уравнение состояния Пенга — Робинсона —

$$p = \frac{10RT}{(v-b)} - \frac{a\alpha}{v^2 + 2bv - b^2};$$

$$a = \frac{45,724(RT_{\text{кр}})^2}{p_{\text{кр}}}, b = \frac{0,778RT_{\text{кр}}}{p_{\text{кр}}};$$

$$\alpha = [1 + (0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2)(1 - \sqrt{T/T_{\text{кр}}})]^2.$$

Уравнение состояния Редлиха — Квонга — Пенга — Робинсона (RK — PR) [2] —

$$p = \frac{10RT}{(v-b)} - \frac{a\alpha}{(v+b\delta_1)(v+b\delta_2)}.$$

Для $0,171 \leq z_{\text{кр}} \leq 0,29$

$$\delta_1 = d_1 + d_2(d_3 - 1,168z_{\text{кр}})^{d_4} + d_5(d_3 - 1,168z_{\text{кр}})^{d_6},$$

где δ_1 — безразмерная величина (б/р).

Если $z_{\text{кр}} > 0,29$, то $\delta_1 = \sqrt{2} - 1$.

$$\delta_2 = \frac{1 - \delta_1}{1 + \delta_1};$$

$$a = \frac{(RT_{\text{кр}})^2}{p_{\text{кр}}} \frac{3y^2 + 3yd + d^2 + d - 1}{(3y + d - 1)^2}; b = \frac{RT_{\text{кр}}}{p_{\text{кр}}} \frac{1}{3y + d - 1};$$

$$d = \frac{1 + \delta_1^2}{1 + \delta_1}; y = 1 + [2(1 + \delta_1)]^{1/3} + \left(\frac{4}{1 + \delta_1}\right)^{1/3},$$

$$\alpha = \left(\frac{3}{2 + T/T_{кр}}\right)^k, k = (A_1 z_{кр} + A_0)\omega^2 + (B_1 z_{кр} + B_0)\omega + (C_1 z_{кр} + C_0).$$

Значения коэффициентов приведены в табл. 11.2. Уравнение состояния Редлиха – Квонга – Пенга – Робинсона является одним из наиболее точных кубических уравнений состояния на сегодняшний день.

Таблица 11.2

Коэффициенты уравнения РК – PR

d_1	0,428363	A_1	-2,4407
d_2	18,496215	A_0	0,0017
d_3	0,338426	B_1	7,4513
d_4	0,660000	B_0	1,9681
d_5	789,723105	C_1	12,5040
d_6	2,512392	C_0	-2,7238

С помощью уравнений состояния кубического типа можно моделировать поведение как полярных, так и неполярных веществ. Важным достоинством кубических уравнений состояния является то, что с их помощью можно описывать свойства газовой и жидкой фаз в двухфазной области. При этом число коэффициентов уравнения состояния относительно невелико. Такие уравнения состояния успешно применяются для анализа фазовых равновесий и в многокомпонентных системах. Однако кубические уравнения состояния часто довольно плохо описывают линию насыщенной жидкости в координатах $p-v$, которая проходит практически вертикально вследствие малой сжимаемости жидкости. Это объясняется тем, что отталкивательный член в уравнении состояния моделируется неудовлетворительно.

Для того чтобы уравнение состояния могло описывать свойства газа и жидкости одновременно, необходимо, чтобы оно имело вид

$$z = f_v(T, V),$$

поскольку в этом случае наличие нескольких корней решения дает возможность выделить из них объем жидкой фазы и объем паровой фазы. При этом функция $f_v(T, V)$ должна быть, по крайней мере, кубической относительно объема.

Иногда можно встретить термин «аналитическое» уравнение состояния. Этот термин следует понимать двояко. С одной стороны, речь может идти о том, что уравнение состояния представлено в аналитической форме. В некоторых случаях уравнение состояния задается в табличном виде. С другой стороны, уравнение состояния называется аналитическим, если его корни могут быть вычислены аналитически, а не численно. Это означает, что функция $f_v(T, V)$ не должна содержать степеней V выше четвертой.

Пример 11.1

Параметры критической точки воды: $T_{кр} = 647 \text{ К}$, $p_{кр} = 220,6 \text{ бар}$.

$$a = \frac{27 (RT_{кр})^2}{64 p_{кр}}, \quad b = \frac{RT_{кр}}{8 p_{кр}}$$

Рассчитайте постоянные a и b в уравнении Ван-дер-Ваальса для воды.

Решение

Выберем размерности коэффициентов:

$$\begin{aligned} [a] &= \text{бар} \left(\frac{\text{м}^3}{\text{кмоль}} \right)^2, \quad [b] = \frac{\text{м}^3}{\text{кмоль}}; \\ a &= \frac{27 (8,314 \cdot 647)^2}{64 \cdot 220,6 \cdot 10^5} = 0,5534 \frac{\text{Дж}^2 \cdot \text{К}^2 \cdot \text{м}^2}{\text{моль}^2 \cdot \text{К}^2 \cdot \text{Н}} = \\ &= 0,5534 \frac{\text{Н}}{\text{м}^2} \left(\frac{\text{м}^3}{\text{моль}} \right)^2 = 5,534 \text{ бар} \left(\frac{\text{м}^3}{\text{кмоль}} \right)^2, \\ b &= \frac{8,314 \cdot 647}{8 \cdot 220,6 \cdot 10^5} \frac{\text{Н} \cdot \text{м} \cdot \text{К} \cdot \text{м}^2}{\text{моль} \cdot \text{К} \cdot \text{Н} \cdot \text{м}} = 0,0305 \frac{\text{м}^3}{\text{кмоль}}. \end{aligned}$$

Рассмотрим еще один пример.

Пример 11.2

Давление в баке объемом 24 м^3 не должно превышать 105 бар . Оцените величину давления в баке, если в нем находится 1000 кг водяного пара при температуре 360°С . Использовать в расчетах три уравнения состояния: идеального газа, Ван-дер-Ваальса и Редлиха – Квонга.

Параметры уравнений состояния:

- Ван-дер-Ваальса – $a = 5,531 \text{ бар} \left(\frac{\text{м}^3}{\text{кмоль}} \right)^2$; $b = 0,0305 \frac{\text{м}^3}{\text{кмоль}}$;
- Редлиха – Квонга: – $a = 142,59 \text{ бар} \left(\frac{\text{м}^3}{\text{кмоль}} \right)^2 \text{ К}^{0,5}$; $b = 0,0211 \frac{\text{м}^3}{\text{кмоль}}$.

Решение

$$v = \frac{V}{m} M = \frac{24}{1000} \cdot 0,018 \frac{\text{м}^3}{\text{кг}} \frac{\text{кг}}{\text{моль}} = 0,432 \frac{\text{м}^3}{\text{кмоль}};$$

1) уравнение идеального газа – $p = \frac{RT}{v} = \frac{8,314 \cdot 10^3 \cdot 633}{0,432} = 121,8 \text{ бар}$;

2) уравнение Ван-дер-Ваальса –

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} = \frac{8314 \cdot 633 \cdot 10^{-5}}{0,432 - 0,0305} - \frac{5,531}{(0,432)^2} = 131,1 - 29,6 = 101,4 \text{ бар};$$

3) уравнение Редлиха – Квонга –

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)\sqrt{T}} = \frac{8314 \cdot 633 \cdot 10^{-5}}{0,432 - 0,0211} - \frac{142,59}{0,432(0,432 + 0,0211)\sqrt{633}} = 107,7 \text{ бар}.$$

11.7. Расширенный закон соответственных состояний

Классический закон соответственных состояний постулирует существование универсальной функции

$$F(p_r, T_r, v_r) = 0, \quad (11.16)$$

которая справедлива для всех газов. Речь идет о термодинамической поверхности в координатах p_r , T_r и v_r .

К сожалению, далеко не всякое уравнение состояния реального газа можно представить в виде (11.16). Однако в рамках гипотезы о подобии уравнений состояния чистых веществ можно получить соотношения, позволяющие рассчитать неизвестные свойства какого-либо вещества, если известны соответствующие свойства подобного ему вещества. Для этого достаточно знать параметры критической точки обоих веществ.

Обозначим параметры критической точки вещества 0 с известными свойствами T_0^c , p_0^c , V_0^c , а параметры критической точки подобного вещества 1 — с неизвестными свойствами T_1^c , p_1^c , V_1^c . Тогда свойства вещества 1 можно рассчитать с помощью коэффициентов $f = \frac{T_1^c}{T_0^c}$, $q = \frac{p_1^c}{p_0^c}$, $h = \frac{V_1^c}{V_0^c}$.

Пусть известно термическое уравнение состояния вещества 0. В этом случае p – V – T зависимость подобного вещества 1 можно рассчитать, используя следующие условия подобия:

$$z_1(V_1, T_1) = z_0(V_0, T_0); z_1(p_1, T_1) = z_0(p_0, T_0),$$

кроме того, следствием закона соответственных состояний являются равенства

$$T_1/T_0 = f; V_1/V_0 = h; p_1/p_0 = q.$$

Допустим, что для вещества 1 заданы V_1 и T_1 , тогда чтобы рассчитать значение давления p_1 нужно вначале определить p_0 при $V_0 = V_1/h$, $T_0 = T_1/f$, используя уравнение состояния вещества 0. Затем давление вещества 1 можно рассчитать по формуле $p_1 = p_0 f/h$.

Если для вещества 1 известны значения p_1 и T_1 , тогда с помощью уравнения состояния вещества 0 можно рассчитать V_0 при $p_0 = p_1/q$, $T_0 = T_1/f$, а затем объем вещества 1 найти по формуле $V_1 = V_0 f/q$.

Этот же подход можно использовать и для расчета остальных термодинамических свойств вещества 1:

$$\begin{aligned} U_1(p, T) &= fU_0(ph/f, T/f); \\ H_1(p, T) &= fH_0(ph/f, T/f); \\ S_1(p, T) &= S_0(ph/f, T/f) - nR \ln h. \end{aligned}$$

В курсе статистической физики показано, что для выполнения закона соответственных состояний должны быть соблюдены некоторые условия, касающиеся, в частности, особенностей взаимодействия молекул. В действительности этот закон строго не выполняется. Известно несколько попыток модифицировать закон соответственных состояний путем введения дополнительных параметров, параметров соответствия так, чтобы выполнялось условие

$$F(p_r, T_r, v_r, k_1, k_2, \dots) = 0,$$

где k_i — коэффициенты, учитывающие индивидуальные особенности частиц веществ.

Можно утверждать, что закон соответственных состояний приближенно выполняется для однотипных веществ. Это обстоятельство позволяет использовать для реальных газов обобщенные диаграммы сжимаемости, на которых изображены, например, изотермы в координатах $z-p_r$, см. <http://www.thermopedia.com/content/806/>.

11.8. Модели реального газа

Модель Вагнера. В 1989–1991 гг. Зетцман и Вагнер предложили способ получения высокоточного (прецизионного) уравнения состояния с использованием энергии Гельмгольца

$$F^{res} = F(T, V) - F^{\circ}(T, V),$$

где $F^{\circ}(T, V)$ – энергия Гельмгольца вещества в приближении идеального газа. Выражение для расчета избыточной (*residual*) энергии Гельмгольца F^{res} в общем случае содержит большое число подгоночных параметров, значения которых получают в результате обработки численных данных, относящихся к разным свойствам в широком диапазоне условий.

Первоначально был создан «банк слагаемых», которые являются функциями температуры и плотности вида,

$$\Phi_{ij}(\tau, \delta) = n_{ij} \delta^{d_i} \tau^{t_j} \text{ и } \Phi_{ijk}(\tau, \delta) = n_{ijk} \delta^{d_i} \tau^{t_j} \exp(-\delta^{c_k}),$$

где n_{ij}, n_{ijk} – подгоночные коэффициенты; $\delta = V_{кр} / V$ – приведенный объем; $\tau = T_{кр} / T$ – приведенная температура; d_i, t_j, c_k – целые числа.

Всего уравнение состояния может содержать до 393 слагаемых.

В результате обработки методами регрессионного анализа всех данных, которые могут быть получены с использованием уравнения состояния ($p-v-T$ данные, калориметрические данные, скорость звука и т.д.), определяются численные значения n_{ij}, n_{ijk} для тех слагаемых, которые включены в модель. При этом отдельно решается задача выбора тех слагаемых, которые вносят наиболее существенный вклад в описание имеющегося массива данных. В частности, для описания свойств метана оказалось достаточно 40 слагаемых и параметров.

Если известно значение F^{res} , параметр сжимаемости можно рассчитать по формуле

$$z = 1 - V \left[\frac{\partial(F^{res}/RT)}{\partial V} \right]_T;$$

$$z = 1 + \delta \left\{ \sum_i \sum_j n_{ij} d_i \delta^{d_i-1} \tau^{t_j} + \sum_i \sum_j \sum_k n_{ijk} d_i \delta^{d_i-1} \tau^{t_j} \exp(-\delta^{c_k}) [d_i - c_k \delta^{c_k}] \right\}.$$

Уравнения состояния такого вида позволяют описать все измеренные свойства чистого вещества с точностью, которая превышает, вероятно, точность измерений. В частности, удается очень точно описать температурную зависимость второго вириального коэффициента.

Поскольку $F(T, V)$ — характеристическая функция, все термодинамические свойства могут быть получены из нее с использованием математического аппарата термодинамики.

Модель возмущений предполагает, что свойства любого вещества можно представить как сумму вида

$$X = X_{ref} + X_{att},$$

где X_{ref} — известное свойство вещества сравнения (*reference*); X_{att} — некоторая поправка, которая учитывает взаимодействие частиц (*attraction*) и вычисляется в рамках модельных представлений о строении вещества. При этом предполагается, что разница свойств исследуемого вещества и вещества сравнения относительно невелика и $|X_{ref}| > |X_{att}|$. В частности, можно записать

$$F = F_{ref}(T, V) + \sum_i [F_{att}(T, V)]_i,$$

где $[F_{att}(T, V)]_i$ — слагаемое, которое можно рассчитать на основании модельных представлений.

Кубическое уравнение состояния можно получить, если использовать жидкость в качестве вещества сравнения. В частности, если выбрать

$$F_{ref}(T, V) = -RT \ln[(V-b)/V],$$

то $z_{ref} = V / (V - b)$.

Термодинамические свойства вещества сравнения удобно рассчитывать с использованием модели твердых сфер (*hard spheres*) Карнахана — Старлинга, в соответствии с которой

$$z_{ref}^{HS} = \frac{1 - \eta^3}{(1 - \eta)^4},$$

где $\eta = \pi N_A \sigma^3 / (6V)$ — безразмерная плотность; σ — диаметр молекулы, соответствующий модели твердых сфер.

В качестве вещества сравнения используются и другие модели твердых сфер. В частности, сложную молекулу можно представить в виде цепочки твердых сфер

$$z_{ref}^{PHSC} = z_{ref}^{HS} - \frac{r-1}{r} \frac{1+\eta/2}{(1-\eta)^2},$$

где r — число сегментов цепочки.

Простейшая формула, которая позволяет учесть наличие сил межмолекулярного притяжения, имеет вид

$$F_{att}(T, V) = -a/RTV;$$

$$z_{att} = -V \frac{\partial F_{att}}{\partial V} = -\frac{a}{RTV},$$

что соответствует модели Ван-дер-Ваальса.

Используя теорию возмущений, можно получить, в частности, модифицированное уравнение состояния Ван-дер-Ваальса

$$p = \frac{RT}{V} \frac{1+y+y^2-y^3}{(1-y)^3} - \frac{a}{V^2}, \quad y = \frac{b}{4V}$$

и модифицированное уравнение Редлиха — Квонга

$$p = \frac{RT}{V} \frac{1+y+y^2-y^3}{(1-y)^3} - \frac{a}{V(V+b)\sqrt{T}}$$

Уравнения на основе SAFT. SAFT — это теория, на основе которой уравнения состояния создаются. Расшифровывается SAFT как *statistical associating fluid theory*. Анализ литературы показывает, что наибольший прогресс в области создания и усовершенствования уравнений состояния в последнее время достигается за счет использования информации о свойствах вещества на молекулярном уровне. К числу относительно новых относятся уравнения состояния группы SAFT.

В последние десятилетия были созданы довольно точные методы и уравнения состояния, позволяющие прогнозировать термодинамические свойства газов и жидкостей (флюидов), состоящих из так называемых простых молекул, форма которых близка к сферической. В частности, большое число уравнений состояния, используемых в химической технологии, являются модификациями уравнения состояния Ван-дер-Ваальса, которое было получено в представлении о том, что есть «твердая» частица, отвечающая за отталкивательную ветвь потенциала взаимодействия, а вокруг этой частицы существует усредненное поле, создаваемое дисперсионными и другими дальнедействующими силами. Такой подход вполне оправдан, если частица имеет сферическую форму. Однако свойства огромного числа веществ и смесей в газообразной и жидкой формах (полимеры, электролиты, жидкие кристаллы, плазма и т.д.) нельзя адекватно описать с использованием подобных уравнений состояния.

В рамках теории SAFT избыточную энергию Гельмгольца F^{res} представляют в виде суммы трех слагаемых

$$F^{res} = F^{seg} + F^{chain} + F^{assoc}.$$

Первое слагаемое в правой части, F^{seg} , описывает свойства сегмента — «строительного блока» частицы. В качестве сегмента может выступать атом, функциональная группа (например, повторяющаяся часть полимера) или вся молекула, например, аргона. Вклад сегмента описывает простые сферические ненаправленные взаимодействия. Описание энергии Гельмгольца мономера в рамках SAFT не является жестко детерминированным, оно может меняться от одного уравнения состояния к другому.

Второе слагаемое, F^{chain} , описывает вклад в величину энергии Гельмгольца нескольких мономеров, объединенных в цепочку. Размеры цепочек и особенности их взаимодействия также могут быть различными. Наконец, третье слагаемое, F^{assoc} , используется для описания объединения цепочек

в узлах ассоциации. В рамках SAFT данная частица может иметь один или несколько таких узлов.

Для описания простого флюида в рамках SAFT требуется как минимум два параметра частицы: характерный размер мономера (диаметр частицы) и его характерная энергия (глубина потенциальной ямы). Если частицу нельзя считать сферической, необходимо использовать параметр, характеризующий несферичность. Для ассоциирующихся флюидов нужно задать энергию ассоциации между цепочками i и j и величину объема, доступного для связи. Для частицы каждого вещества нужно указать узлы ассоциации и их связи. На практике все эти параметры обычно получают путем обработки экспериментальных данных, хотя в некоторых случаях их можно рассчитать теоретически.

11.9. Смеси газов

Уравнение состояния газовой смеси принципиально не отличается от уравнения состояния чистого газа, если свойства всех компонентов смеси можно описать уравнением состояния одного вида с разными параметрами для каждого вещества. В этом случае необходимо выбрать способ перехода от уравнения состояния чистого вещества к уравнению состояния смеси. Известно довольно много комбинационных правил для расчета свойств смеси. В частном случае параметры уравнения Ван-дер-Ваальса бинарной смеси можно рассчитать по формулам

$$a_{\text{см}} = (x_1\sqrt{a_1} + x_2\sqrt{a_2}); b_{\text{см}} = (x_1b_1 + x_2b_2),$$

где a_i , b_i — параметры уравнения Ван-дер-Ваальса чистых веществ; x_i — молярные доли.

Более реалистичный способ расчета предполагает, что смесь можно рассматривать как гипотетическое чистое вещество с усредненными по смеси характеристиками $T_{\text{кр}}^{\text{см}}$, $p_{\text{кр}}^{\text{см}}$, $V_{\text{кр}}^{\text{см}}$, $\sigma^{\text{см}}$, $\epsilon^{\text{см}}/k, \dots$. Для расчета усредненных характеристик смеси часто используется однофлюидная модель, в соответствии с которой любое свойство смеси можно рассчитать по формуле

$$Q_{\text{см}} = \sum_i \sum_j x_i x_j Q_{ij},$$

где N — число веществ в смеси; x_i — молярные доли. Значения перекрестных величин Q_{ij} можно получить из свойств чистых веществ Q_{ii} , Q_{jj} разными способами:

- $Q_{ij} = \frac{Q_{ii} + Q_{jj}}{2}$ — среднее арифметическое;
- $Q_{ij} = \sqrt{Q_{ii} \cdot Q_{jj}}$ — среднее геометрическое;
- $Q_{ij} = \frac{2}{(1/Q_{ii} + 1/Q_{jj})}$ — среднее гармоническое.

Однако, как показывает практика, с помощью указанных правил комбинирования далеко не всегда можно адекватно описать экспериментальные данные о свойствах смесей. Поэтому при моделировании равновесий в многокомпонентных системах иногда используются дополнительные параметры бинарного взаимодействия k_{ij} , l_{ij} , которые учитывают особенности взаимодействия веществ i и j . В частности, используются формулы

$$Q_{ij} = \frac{Q_{ii} + Q_{jj}}{2} (1 - l_{ij}); \quad Q_{ij} = \sqrt{Q_{ii} \cdot Q_{jj}} (1 - k_{ij}).$$

Усредненные параметры модельного потенциала межмолекулярного взаимодействия Леннард-Джонса можно рассчитать по формулам

$$\sigma_{см}^3 = \sum_i^N \sum_j^N x_i x_j \sigma_{ij}^3; \quad \epsilon \sigma_{см}^3 = \sum_i^N \sum_j^N x_i x_j \epsilon_{ij} \sigma_{ij}^3,$$

где

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii} \cdot \epsilon_{jj}}; \quad \sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2}.$$

Резюме

Атомы и молекулы отталкиваются друг от друга, если сближаются на очень малое расстояние. Они притягиваются, если расстояние между ними невелико. Существует точка, в которой силы притяжения и отталкивания уравновешены. Электронейтральные атомы и молекулы могут иметь распределенный заряд, при этом в каком-то месте частицы локализуется положительный заряд, а в каком-то — отрицательный. Молекулы могут поляризоваться. Распределение заряда в них может быть обусловлено действием электрических полей близлежащих атомов или молекул. В первом приближении существование сил притяжения между частицами можно объяснить наличием сил электростатического взаимодействия несимметричных распределенных зарядов в молекулах, вращением и поляризуемостью молекул.

Силы межмолекулярного взаимодействия образуют слабые связи, благодаря которым возможно существование жидкостей и твердых тел. Для модели газа Ван-дер-Ваальса учет собственного объема частиц газа обуславливает более высокое давление по сравнению с моделью идеального газа, а существование сил межмолекулярного взаимодействия, наоборот, обуславливает понижение давления по сравнению с моделью идеального газа при одних и тех же значениях температуры и объема.

Сложный характер сил межмолекулярного взаимодействия обуславливает сложный вид термодинамической поверхности и трудности описания этой поверхности единым уравнением состояния.

Достоинствами кубических уравнений состояния являются простота, возможность аналитически найти объем при заданных значениях температуры и давления, возможность описания свойств вещества в двухфазной области. Их главный недостаток — относительно узкая область применимости как по списку веществ, так и по диапазону температур и давлений.

Согласно закону соответственных состояний, если совпадают значения двух приведенных параметров, то должны совпадать и значения третьего приведенного параметра.

Для расчета усредненных характеристик смеси часто используют однофлюидную модель.

Список рекомендуемой литературы

1. *Гиршфельдер, Дж.* Молекулярная теория газов и жидкостей / Дж. Гиршфельдер [и др.]. — М.: Иностранная литература, 1961.
2. *Cismondi, M.* Development and application of a three-parameter RK — PR equation of state // *Fluid Phase Equilibria* / M. Cismondi, J. Mollerup. — 2005. — V. 232. — P. 74–89.

Вопросы и задания для самопроверки

1. Что такое парный потенциал межмолекулярного взаимодействия?
2. Что такое дальнедействующее и короткодействующее взаимодействия?
3. Почему кулоновское взаимодействие является короткодействующим?
4. Что такое монополь и мультиполь?
5. Что такое дипольный момент?
6. Как зависят силы взаимодействия от расстояния между частицами (атомами и молекулами)?
7. Какова природа дисперсионных (лондоновских) сил?
8. Что такое поляризуемость?
9. Что такое ван-дер-ваальсовы силы?
10. Опишите основные черты модели идеального газа.
11. Опишите модель газа Ван-дер-Ваальса.
12. Каков физический смысл констант в уравнении Ван-дер-Ваальса?
13. Как выглядит модельный потенциал межмолекулярного взаимодействия для газа Ван-дер-Ваальса?
14. Что такое радиальная функция распределения?
15. Приведите одну из классификаций уравнений состояния реального газа.
16. В каких случаях в расчетах следует использовать уравнение состояния реального газа?
17. Какие состояния называются соответственными?
18. В чем заключается смысл закона соответственных состояний?
19. Какие уравнения состояния называются кубическими?
20. Каковы достоинства и недостатки кубических уравнений состояния?
21. Как формулируется правило Максвелла? Для каких целей оно используется?
22. Как можно определить параметры уравнения состояния кубического типа?
23. Как получают уравнения состояния?
24. Можно ли доказать теоретически существование уравнения состояния? Откуда следует утверждение о существовании уравнения состояния?
25. Что характеризует фактор сжимаемости?
26. Какие уравнения состояния реального газа вы знаете?
27. Как получить параметры уравнения состояния газовой смеси?

Задачи для самостоятельного решения

1. Рассчитайте постоянные a и b уравнения Ван-дер-Ваальса для углекислого газа.
2. Рассчитайте постоянные a и b уравнения Пенга — Робинсона для воды.
3. Емкость разделена перегородкой пополам. 1 кмоль аргона при температуре $T_1 = 300$ К занимает одну половину емкости объемом $V_1 = 0,2$ м³. Вторая половина емкости вакуумирована. Найдите равновесную температуру газа, которая установится после устранения перегородки, используя модель идеального газа и уравнение состояния Ван-дер-Ваальса.

4. Уравнение состояния газа имеет вид $p(v-b) = RT$. Получите выражение для расчета разности теплоемкостей $c_p - c_v$ этого газа (см. гл. 9).

5. Получите выражение для расчета разности теплоемкостей $c_p - c_v$ для газа с использованием уравнения состояния Ван-дер-Ваальса.

6. Уравнение состояния газа имеет вид $p(v-b) = RT$. Получите выражения для изменения энтропии, энтальпии и внутренней энергии в изотермическом процессе с заданными значениями температуры, а также начального и конечного объемов.

7. Уравнение состояния реального газа имеет вид

$$\frac{pv}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{v} + \frac{C(T)}{v^2}.$$

Получите выражение для расчета изотермического изменения энтропии $s(v_2, T) - s(v_1, T)$ (см. гл. 9).

8. Плотность этана (C_2H_6) при температуре $25^\circ C$ при нескольких давлениях приведена в таблице. Найдите второй и третий вириальные коэффициенты (B и C) уравнения состояния

$$p = \rho RT(1 + B\rho + C\rho^2).$$

p , бар	10	20	30	40
ρ , моль/л	0,4452	0,9893	1,723	3,081

9. Контейнер объемом 7 дм^3 содержит 1 кг кислорода, температура которого равна 190 К . Определите давление в контейнере, используя уравнение состояния: а) идеального газа; б) Ван-дер-Ваальса.

10. Цилиндрический бак, радиус которого равен 10 см , а высота — 1 м , содержит 3 кг углекислого газа с температурой $-45^\circ C$. Определите давление в баке с использованием уравнения состояния: а) идеального газа; б) Ван-дер-Ваальса; в) Редлиха — Квонга.

11. Метан нагревается в баллоне от начального состояния с параметрами $p_1 = 1 \text{ бар}$, $t_1 = 20^\circ C$ до температуры $430^\circ C$. Определите давление метана в конечном состоянии, используя уравнение состояния: а) идеального газа; б) Редлиха — Квонга.

12. Получите соотношения для расчета изобарного коэффициента расширения и изотермического коэффициента сжимаемости (см. гл. 1), используя уравнение состояния Ван-дер-Ваальса.

13. Получите выражение для расчета изменения энтропии газа в изотермическом процессе с заданными значениями p_1 , p_2 , и T , используя уравнение состояния Пенга — Робинсона (см. гл. 9).

14. Получите выражение для расчета изменения энтальпии и внутренней энергии газа в изотермическом процессе с заданными значениями p_1 , p_2 , и T , используя уравнение состояния Пенга — Робинсона.

15. Определите изменение внутренней энергии азота при переходе его из состояния 1 с параметрами $p_1 = 1 \text{ бар}$, $t_1 = 20^\circ C$ в состояние 2 с параметрами $p_2 = 60 \text{ бар}$, $t_2 = 220^\circ C$, используя уравнение состояния Ван-дер-Ваальса.

16. Определите изменение энтальпии азота при переходе его из состояния 1 с параметрами $p_1 = 1$ бар, $t_1 = 20^\circ\text{C}$ в состояние 2 с параметрами $p_2 = 60$ бар, $t_2 = 220^\circ\text{C}$, используя уравнение состояния Ван-дер-Ваальса.

17. Определите изменение энтропии азота при переходе его из состояния 1 с параметрами $p_1 = 1$ бар, $t_1 = 20^\circ\text{C}$ в состояние 2 с параметрами $p_2 = 60$ бар, $t_2 = 220^\circ\text{C}$, используя уравнение состояния Ван-дер-Ваальса.

18. Получите выражение для расчета работы изотермического расширения газа в цилиндре под поршнем, если поведение газа описывается вириальным уравнением состояния с тремя коэффициентами

$$p = \rho RT(1 + B\rho + C\rho^2).$$

19. 1 кг метана находится в контейнере при давлении 100 бар и температуре 300 К. Найдите объем контейнера, используя уравнение состояния Редлиха — Квонга.

20. Смесь 1 моль метана и 1 моль аргона находится в сосуде объемом 10 дм³ при температуре 500 К. Определите давление в сосуде, используя модель идеального газа и уравнение Редлиха — Квонга.

21. Смесь 50 г азота и 50 г кислорода находится в сосуде при давлении 80 бар и температуре 273 К. Определите объем сосуда, используя уравнение состояния: а) идеального газа; б) Ван-дер-Ваальса.

22. Получите выражение для расчета коэффициента адиабатного дросселирования с использованием уравнения состояния Ван-дер-Ваальса.

23. Напишите программу, которая позволяет найти третий параметр из списка p, T, V с использованием уравнения состояния Редлиха — Квонга и Ван-дер-Ваальса для случая, когда заданы газ и два параметра из списка.

24. Напишите программу, которая позволяет построить линию насыщения данного вещества с использованием уравнения состояния Пенга — Робинсона и правила Максвелла.

25. Напишите реферат на тему «Уравнения состояния кубического типа».

Глава 12

ТЕПЛОСИЛОВЫЕ ПАРОВЫЕ ЦИКЛЫ И УСТАНОВКИ

В результате изучения материала данной главы студент должен:

знать

- из каких процессов состоит цикл Ренкина;
- основные требования, предъявляемые к рабочему телу;
- что такое сверхкритический, бинарный, теплофикационный циклы;

уметь

- определять основные характеристики идеального и реального цикла Ренкина;

владеть

- навыками использования таблиц теплофизических свойств воды и водяного пара, а также материала данной главы для расчета параметров процессов в паровой турбине, конденсаторе и насосе.

Ключевые слова: цикл Ренкина, сверхкритический цикл, бинарный цикл, теплофикационный цикл.

Данная глава посвящена рассмотрению вопросов реализации парового цикла в теплосиловых установках. Показано, почему в реальных теплосиловых установках, в которых в качестве рабочего тела используется водяной пар, нецелесообразно использовать цикл Карно. Рассмотрен цикл Ренкина, приведена схема расчета эффективности идеального цикла Ренкина, показана возможность уточнения результатов анализа путем учета необратимости процессов в теплосиловой установке. Показано влияние давления на термическую эффективность парового котла и конденсатора. Рассмотрены пути повышения эффективности цикла Ренкина за счет перегрева и повторного нагрева. Обсуждаются основные требования к свойствам рабочего тела парового цикла теплосиловых установок. Рассматриваются сверхкритический цикл, бинарный цикл, теплофикационный цикл.

12.1. О моделировании теплосиловых паровых установок

В современной стационарной теплоэнергетике в основном используются паровые теплосиловые установки. Теплосиловые установки, в которых в качестве рабочего тела применяется пар, имеют ряд достоинств по сравнению с теплосиловыми установками, в которых рабочим телом является газ. Наиболее распространенным рабочим телом теплосиловых паровых циклов является вода — самое доступное и дешевое рабочее тело.

Процессы, происходящие в энергоустановках, достаточно сложны, поэтому для того чтобы иметь возможность их анализа, нужна модель.

Такая модель предполагает принятие некоторых упрощающих допущений. В сущности, такое моделирование неизбежно при любом техническом анализе. Хотя во многих случаях результаты моделирования имеют лишь качественный характер, они позволяют сделать выводы о взаимосвязи различных факторов и их влиянии на работу всей системы. Примерная схема тепловой электростанции представлена на рис. 12.1.

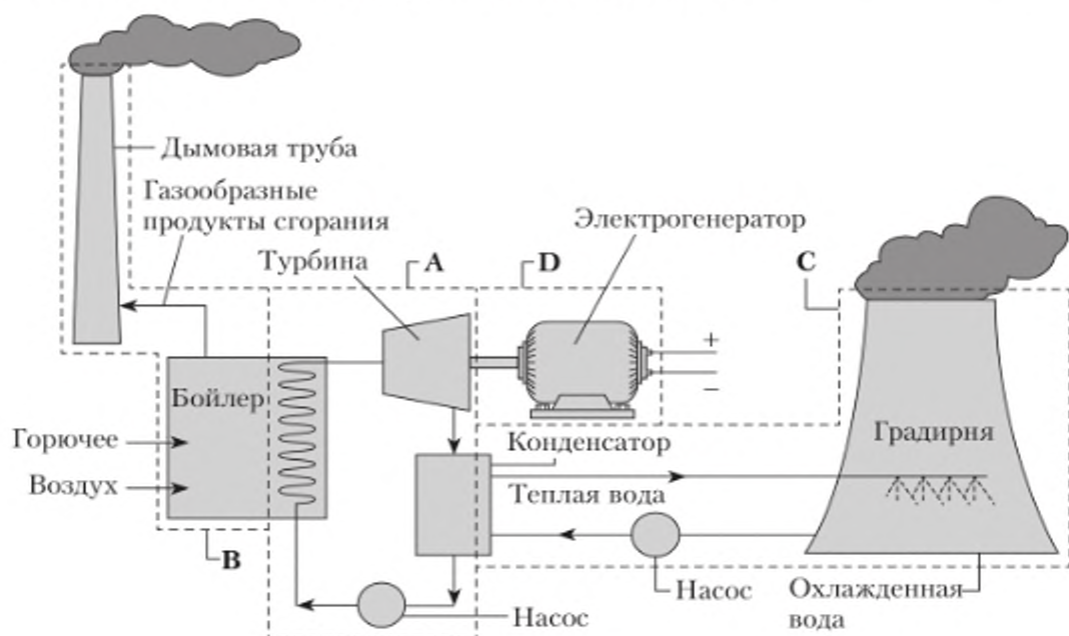


Рис. 12.1. Схема тепловой электростанции

Приведенную схему можно разбить на четыре блока. С точки зрения термодинамического анализа наибольший интерес представляет блок А, в котором тепловая энергия преобразуется в работу. В блоке В происходит сгорание топлива, которое сопровождается выделением тепла. На атомных электростанциях источником тепловой энергии является контролируемая ядерная реакция, при этом тепло от реактора передается с помощью теплоносителя. В последнее время прилагаются большие усилия для того, чтобы использовать тепловую энергию солнечного излучения. Эту энергию, в принципе, тоже можно использовать для нагрева воды.

Вал турбины связан с электрогенератором D. Пар из турбины попадает в конденсатор, где он конденсируется на внешних стенках труб охлаждающей водой из блока С. Нагретая вода в блоке С поступает в градирню, где охлаждается: при этом часть воды испаряется, одновременно часть тепловой энергии выбрасывается в атмосферу. Охлажденная вода вновь поступает в конденсатор.

С точки зрения защиты окружающей среды наибольшую опасность представляют блоки В и С.

Как видно из рис. 12.1, блок А является замкнутым. Рабочее тело циркулирует в нем, получает извне тепло, которое циклически превращает в работу. Рассмотрим возможные реализации циклов в блоке А.

12.2. Реализация цикла Карно

Цикл Карно можно реализовать так, как изображено на рис. 12.2. Цикл Карно в координатах $p-v$ и $T-s$ изображен на рис. 12.3.

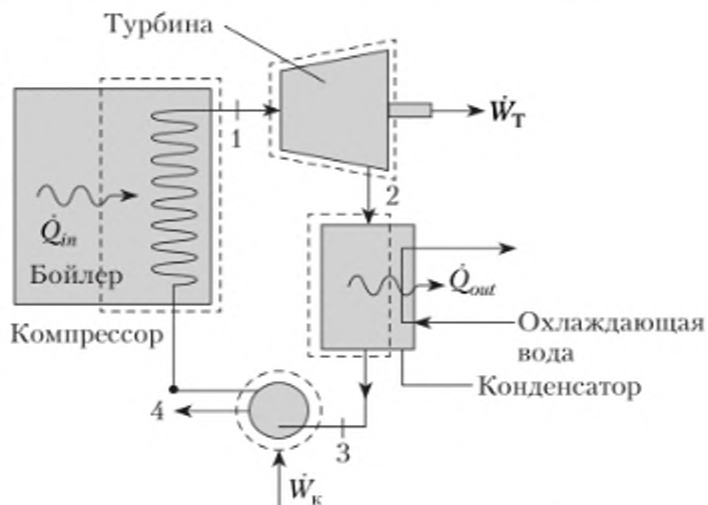


Рис. 12.2. Принципиальная схема теплосиловой паровой установки, работающей по циклу Карно

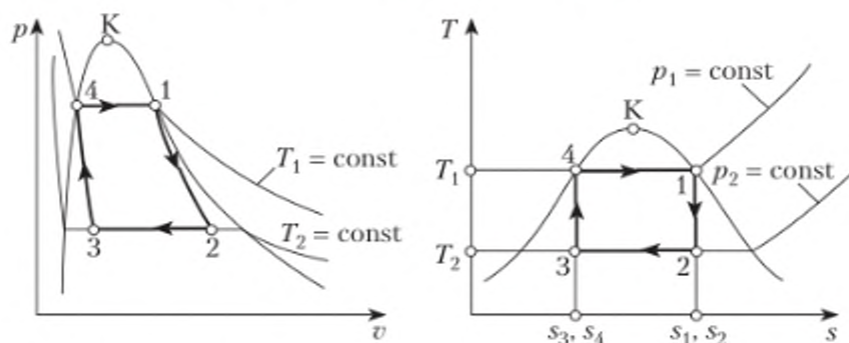


Рис. 12.3. Цикл Карно в координатах $p-v$ и $T-s$

На участке 4–1 в бойлере за счет подвода теплоты от нагревателя при температуре T_1 в изобарно-изотермическом процессе испаряется вода. На участке 1–2 происходит адиабатическое расширение пара в турбине, работа совершается за счет изменения энтальпии пара. Турбина совершает полезную работу, пар охлаждается до температуры T_2 , частично конденсируется, давление падает. На участке 2–3 пар проходит через конденсатор, отдавая тепло холодному источнику теплоты, пар конденсируется в изобарно-изотермическом процессе. Наконец, на участке 3–4 влажный пар (смесь воды и пара) адиабатически сжимается компрессором до температуры T_1 . На этом этапе работа совершается над системой.

Типичные значения наибольшей и наименьшей температур процесса: $T_1 = 300$ К, $T_2 = 620$ К, термический КПД примерно равен 52%.

Недостатки цикла Карно. В тех случаях, когда рабочим телом является влажный пар, условия работы проточных частей турбин и компрессоров оказываются тяжелыми, а течение — газодинамически несовершенным, поскольку рабочее тело содержит капли воды. С технической точки зрения очень неблагоприятно то, что для сжатия влажного пара необходимо использовать компрессор, работа которого требует больших затрат энергии. По этим, а также по некоторым другим причинам цикл Карно не используется в тех случаях, когда рабочим телом является влажный пар.

12.3. Цикл Ренкина

Перечисленные выше недостатки, присущие паросиловой установке, в которой осуществляется цикл Карно на влажном паре, можно частично устранить, если отвод теплоты от влажного пара в конденсаторе производить до тех пор, пока весь пар полностью не сконденсируется. В этом случае сжатию подлежит не влажный пар малой плотности, а вода. Удельный объем воды гораздо меньше удельного объема влажного пара, при этом сжимаемость воды пренебрежимо мала. Поэтому для перемещения воды из конденсатора в котел с одновременным повышением давления применяются не компрессоры, а насосы, потребляющие относительно немного энергии.

Такой цикл был предложен в 1850-х гг. почти одновременно шотландским физиком и инженером У. Ренкиным и немецким ученым Р. Клаузиусом. В литературе этот цикл обычно называют циклом Ренкина. Принципиальная схема теплосиловой паровой установки, работающей по циклу Ренкина, изображена на рис. 12.4.

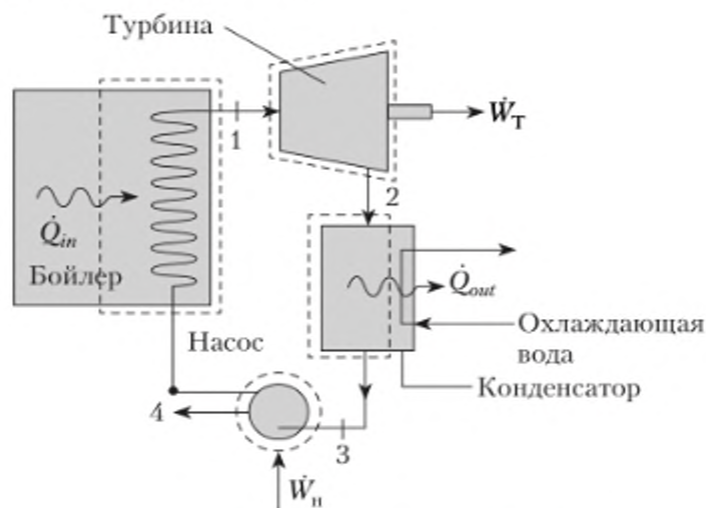


Рис. 12.4. Схема теплосиловой паровой установки, работающей по циклу Ренкина

Проанализируем цикл Ренкина с точки зрения термодинамики. Для упрощения анализа будем считать, что тепловые потери в цикле равны нулю. Предполагается, что установка работает в стационарном режиме.

Турбина. Пар из котла в состоянии 1 расширяется в турбине, производя работу, и попадает в конденсатор в состоянии 2 с относительно низким давлением. Пренебрегая тепловыми потерями, баланс энергии можно записать как

$$\dot{Q} - \dot{W}_T + \dot{m}(h_1 - h_2) = 0,$$

где $\dot{Q} = 0$, поэтому работа на единицу массы рабочего тела

$$\frac{\dot{W}_T}{\dot{m}} = (h_1 - h_2).$$

Конденсатор. В конденсаторе пар конденсируется, отдавая тепло охлаждающей воде. В стационарном состоянии, очевидно, теплоотвод на единицу массы рабочего тела равен

$$\frac{\dot{Q}_{out}}{\dot{m}} = (h_2 - h_3).$$

Насос. Вода из конденсатора закачивается в паровой котел под давлением, при этом к насосу подводится удельная энергия

$$\frac{\dot{W}_n}{\dot{m}} = (h_4 - h_3).$$

Паровой котел. Рабочее тело завершает цикл, попадая в жидком виде из насоса в паровой котел, где оно переводится в насыщенное состояние, а затем испаряется. Подвод теплоты к рабочему телу в котле на единицу массы

$$\frac{\dot{Q}_{in}}{\dot{m}} = (h_1 - h_4).$$

Оценка производительности установки. Термическая эффективность характеризует степень преобразования энергии, подводимой к системе в форме теплоты, в работу процесса. Термическая эффективность цикла Ренкина равна

$$\eta = \frac{\dot{W}_T / \dot{m} - \dot{W}_n / \dot{m}}{\dot{Q}_{in} / \dot{m}} = \frac{(h_1 - h_2) - (h_4 - h_3)}{(h_1 - h_4)}.$$

В то же время работа цикла равна алгебраической сумме входящего и выходящего тепловых потоков, поэтому

$$\eta = \frac{\dot{Q}_{in} / \dot{m} - \dot{Q}_{out} / \dot{m}}{\dot{Q}_{in} / \dot{m}} = 1 - \frac{\dot{Q}_{out} / \dot{m}}{\dot{Q}_{in} / \dot{m}} = 1 - \frac{(h_2 - h_3)}{(h_1 - h_4)}.$$

В технике используется еще одна характеристика цикла Ренкина — отношение работ насоса и турбины

$$\frac{\dot{W}_n / \dot{m}}{\dot{W}_T / \dot{m}} = \frac{(h_4 - h_3)}{(h_1 - h_2)}.$$

Из сказанного следует, что если заданы характеристики рабочего тела в точках 1, 2, 3 и 4, то можно оценить термодинамическую эффективность простой теплосиловой паровой установки с использованием приведенных соотношений. Указанные соотношения применимы как к равновесным, так и к неравновесным процессам, поскольку в их основе лежат балансы масс и энергии. Неравновесность будет влиять на эффективность работы узлов установки, однако это влияние на термический КПД будет сказываться опосредовано, через значения энтальпии рабочего тела в соответствующих точках. Для приближенного анализа расчеты проводятся в предположении о равновесном протекании процесса, что позволяет получить верхний предел производительности цикла Ренкина.

Идеальный цикл Ренкина. Если процессы течения рабочего тела происходят обратимо, то потери на трение равны нулю. Кроме того, в отсутствие потерь на необратимость и тепловых потерь процессы в турбине и насосе можно считать изоэнтронными. Цикл Ренкина, отвечающий этим требованиям, называется идеальным циклом Ренкина. $T-s$ диаграмма идеального цикла Ренкина приведена на рис. 12.5:

- 1–2 – изоэнтронное расширение рабочего тела от состояния насыщенного пара до давления в конденсаторе;
- 2–3 – охлаждение рабочего тела при постоянном давлении, в результате которого рабочее тело переходит в состояние насыщенной жидкости;
- 3–4 – изоэнтронное сжатие рабочего тела в насосе;
- 4–а–1 – нагрев рабочего тела при постоянном давлении.

В идеальном цикле Ренкина возможен также перегрев пара, цикл $1'-2'-3-4-1'$.

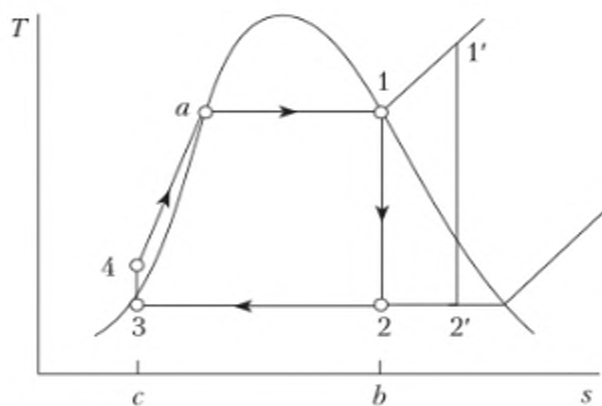


Рис. 12.5. $T-s$ диаграмма идеального цикла Ренкина

Поскольку идеальный цикл Ренкина состоит из обратимых процессов, площади под кривыми характеризуют обмен энергией в форме теплоты. Площадь фигуры 1–b–c–4–а–1 равна количеству теплоты, подведенной к рабочему телу в паровом котле. Площадь фигуры 2–b–c–3–2 равна количеству теплоты, отведенной от рабочего тела в конденсаторе. Площадь фигуры 1–2–3–4–а–1 характеризует работу цикла или суммарное количество теплоты, которое подведено к циклу.

Если насос работает обратимо, то

$$\left(\frac{\dot{W}_n}{\dot{m}}\right)_{\text{обр}} = \int_3^4 v dp,$$

а поскольку жидкость практически не сжимается,

$$(\dot{W}_n / \dot{m})_{\text{обр}} = v_3(p_4 - p_3),$$

это площадь фигуры $m-n-4-3$ (рис. 12.6).

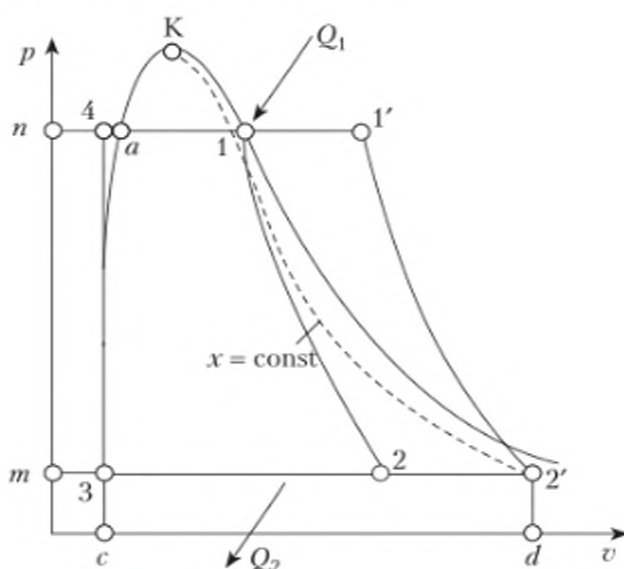


Рис. 12.6. $p-v$ диаграмма идеального цикла Ренкина

Пример 12.1

В идеальном цикле Ренкина рабочим телом является пар, который поступает в турбину при давлении $p_1 = 60$ бар в состоянии насыщенного пара. Рабочее тело выходит из конденсатора при давлении $p_2 = 0,08$ бар. Мощность цикла равна 100 МВт. Для цикла определить: термическую эффективность; поток массы рабочего тела; тепловой поток к рабочему телу в паровом котле; тепловой поток, отводимый от рабочего тела в конденсаторе; поток массы охлаждающей воды в конденсаторе, если охлаждающая вода (ОВ) попадает в конденсатор при температуре 20°C , а вытекает из него при температуре 40°C .

Решение

Состояние 1 относится к пару на входе в турбину. Из таблиц свойств насыщенного пара находим

$$h_1 = 2784,3 \text{ кДж/кг}; \quad s_1 = 5,89 \text{ кДж/(кг} \cdot \text{К)}.$$

$s_2 = s_1$, поскольку процесс 1–2 изэнтропный.

Степень сухости пара в точке 2 найдем по формуле

$$x_2 = \frac{s_2 - s'}{s'' - s'} = 0,6937;$$

$$h_2 = h' + x_2 \Delta h_v = 1841 \text{ кДж/кг}.$$

Точка 3 находится на линии насыщенной жидкости, поэтому из таблиц находим для данного значения давления p_2

$$h_3 = 173,9 \text{ кДж/кг};$$

$$h_4 = h_3 + \dot{W}_n / \dot{m} = h_3 + v_3(p_4 - p_3) = 179,9 \text{ кДж/кг}.$$

Мощность цикла равна

$$\dot{W}_u = \dot{W}_T - \dot{W}_n.$$

Используя уравнения балансов массы и энергии для турбины и насоса, получим

$$\frac{\dot{W}_T}{\dot{m}} = h_1 - h_2; \quad \frac{\dot{W}_n}{\dot{m}} = h_4 - h_3.$$

Тепловой поток к рабочему телу в котле

$$\frac{\dot{Q}_{in}}{\dot{m}} = h_1 - h_4.$$

Термическая эффективность цикла

$$\eta = \frac{\dot{W}_T / \dot{m} - \dot{W}_n / \dot{m}}{\dot{Q}_{in} / \dot{m}} = \frac{(h_1 - h_2) - (h_4 - h_3)}{(h_1 - h_4)} = 0,36 \text{ (36\%)}.$$

Отношение мощностей насоса и турбины

$$\frac{\dot{W}_n / \dot{m}}{\dot{W}_T / \dot{m}} = \frac{(h_4 - h_3)}{(h_1 - h_2)} = 6,4 \cdot 10^{-3},$$

т.е. мощность насоса гораздо меньше мощности турбины.

Поток массы рабочего тела

$$\dot{m} = \frac{\dot{W}_u}{(h_1 - h_2) - (h_4 - h_3)} = 384 \text{ т/ч}.$$

Тепловой поток к рабочему телу в котле

$$\dot{Q}_{in} = \dot{m}(h_1 - h_2) = 277,9 \text{ МВт}.$$

Тепловой поток, отводимый охлаждающей жидкостью,

$$\dot{Q}_{out} = \dot{m}(h_2 - h_3) = 174,4 \text{ МВт},$$

где $\dot{Q}_{out} / \dot{Q}_{in} = 0,628$, т.е. примерно 63% подводимой к рабочему телу тепловой энергии уходит в атмосферу.

Для расчета потока массы охлаждающей воды используем баланс энергии в стационарном состоянии

$$\dot{m}_{ОВ}(h_{ОВ, in} - h_{ОВ, out}) + \dot{m}(h_2 - h_3) = 0,$$

откуда поток массы охлаждающей воды равен

$$\dot{m}_{ОВ} = \frac{\dot{m}(h_2 - h_3)}{(h_{ОВ, out} - h_{ОВ, in})} = 7510 \text{ т/ч}.$$

Энтальпия охлаждающей воды является функцией только температуры и находится из таблиц по заданным значениям температур на входе и на выходе конденсатора.

Рекомендуется проанализировать решение примера, изобразить цикл в координатах $T-s$ и самостоятельно найти все необходимые данные для расчета.

Влияние давления на термическую эффективность парового котла и конденсатора. Как было показано выше, термическая эффективность процесса увеличивается с ростом температуры нагрева рабочего тела

и уменьшением температуры охлаждения. Посмотрим теперь, как зависит эффективность цикла Ренкина от давления.

На рис. 12.7 изображены два идеальных цикла Ренкина с одним давлением в конденсаторе, но разными давлениями в котле. Нетрудно видеть, что средняя температура нагретого рабочего тела, а следовательно, и КПД, выше в цикле с более высоким давлением в котле, $1'-2'-3-4'-1'$.

На рис. 12.8 изображены два цикла с одинаковым давлением в котле, но разными давлениями в конденсаторе. Один конденсатор работает при атмосферном давлении, другой — при давлении меньше атмосферного. Чем меньше давление в конденсаторе, тем ниже температура рабочего тела на выходе из турбины, тем больше разница энтальпий рабочего тела на входе в турбину и выходе из нее, которая определяет мощность турбины. Поэтому цикл с меньшим давлением рабочего тела в конденсаторе имеет более высокую термическую эффективность. Однако выходящий из турбины пар необходимо сконденсировать, поэтому температура T_2 должна быть заметно выше температуры охлаждающей воды в конденсаторе. При малой разнице температур $T_2 - T_{\text{охл}}$ для эффективного охлаждения нужна большая поверхность контакта. Кроме того, при малых давлениях рабочего тела возрастает его удельный объем, что приводит к необходимости увеличивать размеры конденсатора.



Рис. 12.7. Влияние давления в паровом котле на эффективность цикла Ренкина



Рис. 12.8. Влияние давления в конденсаторе на эффективность цикла Ренкина

Таким образом, повышение давления в котле и понижение давления в конденсаторе увеличивают термическую эффективность цикла Ренкина.

Цикл Ренкина можно «удешевить», если избавиться от конденсатора и выбрасывать выходящий из турбины пар в атмосферу. Однако при этом теряется часть энергии пара и резко возрастает расход воды. Поэтому обычно цикл замыкают, снижают давление после турбины и в конденсаторе. При этом в цикле используется одна и та же вода, очищенная от примесей, которые оседают на стенках труб.

Сравнение с циклом Карно. На рис. 12.9 изображены циклы Карно и Ренкина, которые работают с одинаковыми источниками теплоты. Нетрудно видеть, что термическая эффективность цикла Ренкина меньше эффективности цикла Карно, поскольку средняя температура нагретого рабочего тела в цикле Ренкина меньше температуры нагретого тела в цикле Карно. И все же, несмотря на более высокую термическую эффективность цикла Карно, последний имеет два серьезных недостатка. Об одном из них уже было сказано выше — необходимость сжимать компрессором парожидкостную смесь. Кроме того, источником тепловой энергии, передаваемой рабочему телу, обычно являются продукты сгорания, которые охлаждаются при постоянном давлении. Чтобы использовать в наибольшей степени энергию продуктов сгорания, эти продукты желательно максимально охладить. В цикле Карно продукты сгорания могут охладиться лишь до температуры T_H , дальше газ выбрасывается в атмосферу. В цикле Ренкина продукты сгорания охлаждаются на отрезке $4'-4$, поэтому из них удастся извлечь больше энергии.



Рис. 12.9. Сравнение циклов Карно и Ренкина

Отклонения от идеального цикла Ренкина. Рассмотрим влияние потерь и необратимости на характеристики цикла Ренкина.

Турбина. Главным источником необратимости является процесс расширения пара в турбине. Тепловые потери в турбине обычно малы, и ими можно пренебречь. Реальный процесс в турбине сопровождается возрастанием энтропии (рис. 12.10, процесс 1–2 на $T-s$ диаграмме).

При этом площадь под отрезком 1–2 не увеличивает работу цикла, поскольку необратимый процесс нельзя изобразить на диаграмме, и отрезок 1–2 показывает только связь точек 1 и 2. Реальная работа процесса меньше работы изоэнтропного процесса.

Изоэнтропная эффективность турбины равна

$$\eta = \frac{\dot{W}_T / \dot{m}}{(\dot{W}_T / \dot{m})_s} = \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_{2s}} = \frac{\text{Реальная работа турбины}}{\text{Работа изоэнтропного расширения в турбине}}$$

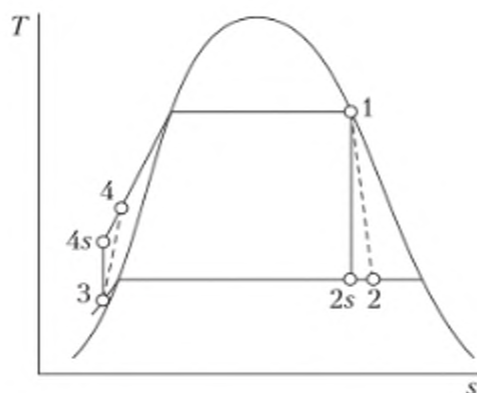


Рис. 12.10. Влияние необратимости в турбине и насосе на эффективность цикла Ренкина

Насос. Очевидно, что часть работы насоса затрачивается на преодоление сил трения. При отсутствии тепловых потерь энтропия в реальном процессе сжатия будет возрастать (процесс 3–4 на T – s диаграмме). Таким образом, часть мощности, потребляемой насосом, теряется и изоэнтропная эффективность насоса равна

$$\eta = \frac{(\dot{W}_n / \dot{m})_s}{(\dot{W}_n / \dot{m})} = \frac{h_{4s} - h_3}{h_4 - h_3}$$

Влияние диссипации энергии в насосе меньше диссипации энергии в турбине.

Прочие отклонения от идеальной модели цикла Ренкина. Наиболее серьезными источниками необратимости для тепловых силовых установок, работающих на угле, газе, мазуте, являются:

- процессы горения топлива;
- передача тепловой энергии от продуктов сгорания к рабочему телу.

Повышение эффективности цикла Ренкина: перегрев и повторный нагрев. Рассмотренный цикл Ренкина является идеализацией и в действительности не используется. На практике в цикл Ренкина добавляются две модификации — перегрев и повторный нагрев. Как мы уже видели, в цикле Ренкина точки 2 и 2' соответствуют состоянию влажного пара. Чем меньше степень сухости, тем более вероятно образование капель, которые с большой скоростью сталкиваются с лопатками турбины, разрушая их. Поэтому

в реальных установках желательно иметь степень сухости $x \geq 0,9$ на выходе турбины. Добиться этого можно двумя способами.

1. Перегрев пара.

На рис. 12.11 показана $T-s$ диаграмма идеального цикла Ренкина $1'-2'-3-4-1'$ с перегретым паром на входе в турбину (точка $1'$).

Средняя температура нагретого рабочего тела цикла с перегревом выше, чем без перегрева, поэтому и термическая эффективность цикла с перегревом выше. Кроме того, в таком цикле выше и степень сухости пара в точке $2'$.

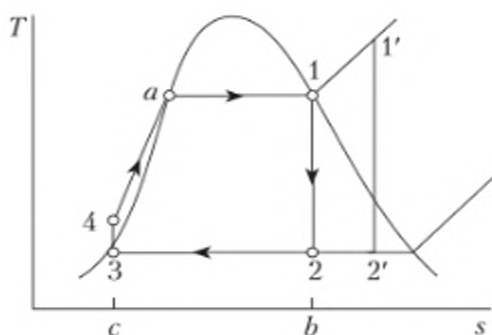


Рис. 12.11. $T-s$ диаграмма идеального цикла Ренкина с перегретым паром на входе в турбину

2. Повторный нагрев. $T-s$ диаграмма идеального цикла Ренкина с повторным нагревом и схема установки, в которой он реализован, показаны на рис. 12.12, 12.13.

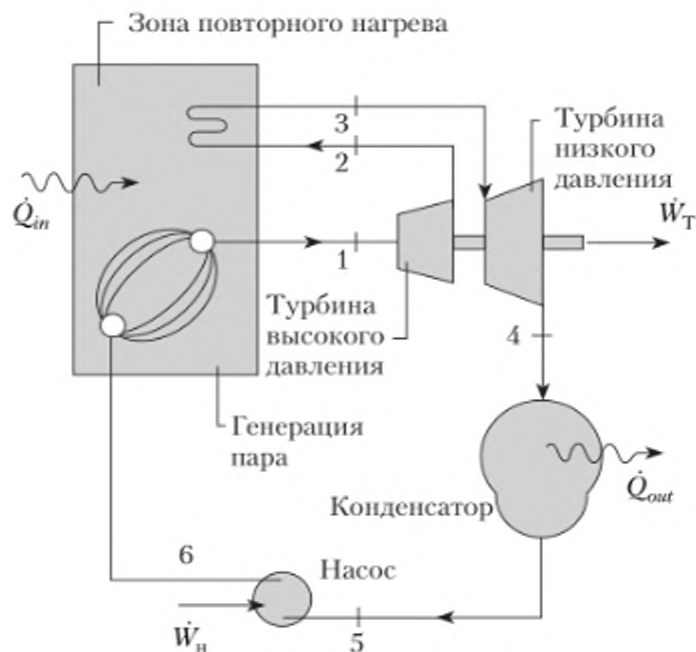


Рис. 12.12. Схема установки с повторным нагревом пара

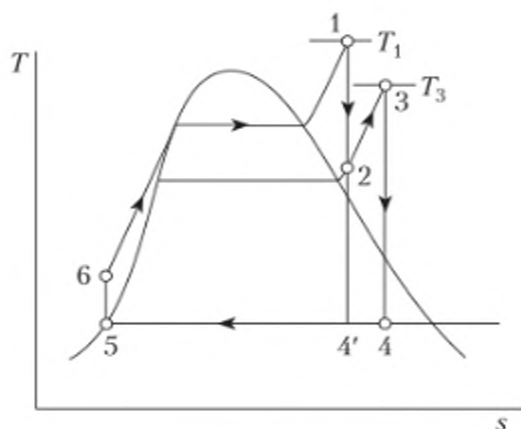


Рис. 12.13. T - s диаграмма цикла Ренкина с повторным нагревом

Пар вначале расширяется в турбине первой ступени (процесс 1–2), затем попадает в секцию повторного нагрева, где нагревается (2–3), затем расширяется в турбине второй ступени (3–4) и попадает в конденсатор. Главным достоинством цикла является возможность повышения сухости пара. При расчете термической эффективности цикла следует учитывать работу, производимую двумя турбинами, и все тепло, подводимое к рабочему телу.

Сверхкритический цикл. Успехи в создании новых жаростойких, жаропрочных материалов позволяют сегодня создавать тепловые установки, работающие в сверхкритической области. T - s диаграмма процесса с перегревом рабочего тела в сверхкритической области показана на рис. 12.14.

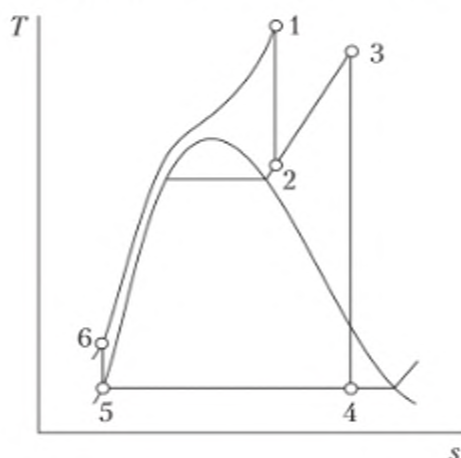


Рис. 12.14. Процесс с перегревом рабочего тела в сверхкритической области

На участке 6–1–2–3 нет фазовых переходов.

Температура воды на входе в турбину больше 600°C , критическое давление воды – 221 бар. Термическая эффективность сверхкритического цикла выше эффективности традиционного цикла Ренкина.

Типичный диапазон сверхкритических параметров — от 245 до 285 бар при температуре от 540 до 580°C. Иногда говорят о суперсверхкритических параметрах. Суперсверхкритическими считаются циклы, в которых рабочая среда циркулирует под давлением 280 бар при температуре 600°C. Для реализации таких циклов необходимо использовать специальные жаропрочные материалы с высоким сопротивлением ползучести. Продолжается разработка технологических систем с давлением более 380 бар при температуре свыше 700°C с применением в них никелевых сплавов.

Видимо, первая электростанция со сверхкритическими параметрами была сдана в эксплуатацию в США в 1957 г., рабочие характеристики: максимальные давление и температура — 310 бар и 621°C соответственно, мощность — 1300 МВт. В настоящее время в США и Европе работает много электростанций со сверхкритическими циклами на газе и угле.

Характеристики рабочего тела. Как уже было сказано выше, термический КПД установки определяется отношением средних температур отвода и подвода тепла в цикле. Поэтому КПД можно повышать либо за счет понижения температуры отвода тепла, либо за счет более высокой температуры нагрева рабочего тела.

В паросиловых установках, работающих на водяном паре, наименьшая температура цикла составляет примерно 25°C, давление насыщенного пара воды при этой температуре — приблизительно 0,0317 бар. Дальнейшее понижение температуры затруднительно, поскольку требует затрат на вакуумирование. В зимнее время в северных областях России температура окружающей среды бывает существенно ниже 0°C, однако использование воды в качестве теплоносителя не позволяет использовать это обстоятельство для повышения термического КПД установки. Таким образом, свойства рабочего тела (воды) ограничивают возможное повышение термического КПД цикла.

Повышение температуры водяного пара также имеет предел, поскольку с ростом температуры растет давление пара, а следовательно, возрастают требования к прочности конструкции установки.

Вода является достаточно удобным рабочим телом, поскольку она относительно недорога, достаточно распространена в природе, нетоксична, химически стабильна и сравнительно неактивна в химическом плане. Кроме того, вода имеет сравнительно большую энтальпию испарения, что обеспечивает относительно небольшой расход воды. К сожалению, вода имеет относительно низкую критическую температуру (374°C), что примерно на 225°C ниже предельной температуры на входе в турбину, которая определяется физико-химическими свойствами конструкционных материалов. Поэтому, чтобы повысить эффективность цикла с участием воды, необходимо переходить в сверхкритическую область, а это, в свою очередь, резко повышает требования к прочности трубопроводов и герметичности стыков, поскольку давление рабочего тела превышает 220 бар.

Таким образом, вода является подходящим рабочим телом для низкотемпературного цикла.

С термодинамической точки зрения критическая температура рабочего тела паросиловой установки должна быть существенно выше 650 К. Это

позволило бы осуществить цикл без перегрева пара с изотермическим подводом тепла. Большое значение энтальпии испарения вещества позволило бы увеличить ширину изотермического участка, а следовательно, увеличить величину запасенной энергии. Есть и другие требования к рабочему веществу. В частности, желательно, чтобы в области низких температур цикла ($20-30^{\circ}\text{C}$) давление паров пара в конденсаторе было не слишком низким, но и не слишком высоким. Давление вещества в критической точке желательно иметь небольшим, чтобы имелась возможность проведения процесса при умеренных давлениях.

Кроме того, рабочее вещество должно быть недорогим, нетоксичным, не взаимодействовать с элементами конструкции, не приводить к коррозии, быть химически стойким при высокой температуре.

Напомним, что термический КПД обратимого цикла Карно не зависит от свойств рабочего тела и определяется только отношением наименьшей и наибольшей температур цикла. Термический КПД паросилового цикла зависит от физико-химических свойств рабочего тела.

Идеальных рабочих тел не существует. Вещество с перечисленными требованиями создать пока не удалось.

В последнее время получили распространение тепловые машины, которые предназначены для утилизации низкопотенциальной тепловой энергии. В этих машинах реализован так называемый органический цикл Ренкина. Более подробно об этом цикле и применяемых для его реализации рабочих телах можно прочитать в [1].

12.4. Бинарный цикл

Чтобы объединить достоинства различных рабочих тел и компенсировать их недостатки, в свое время была предложена идея бинарного цикла. Бинарный цикл состоит из двух частей: высокотемпературной и низкотемпературной. В каждой части цикла используется свое рабочее тело. В качестве примера можно привести ртутно-водяной бинарный цикл. Схема установки, в которой реализован бинарный цикл, приведена на рис. 12.15.

Принцип работы установки достаточно прост. В котле ртуть нагревается, затем пары ртути поступают в ртутную турбину, где, расширяясь, совершают работу. Далее ртутный пар поступает в конденсатор-испаритель, где пары ртути конденсируются, охлаждаясь. Затем ртуть с помощью насоса подается в котел и ртутный цикл замыкается.

Конденсатор-испаритель представляет собой поверхностный теплообменник, в котором ртутный пар отдает тепло другому теплоносителю — воде. За счет этой теплоты вода нагревается и испаряется.

Следует отметить, что расходы воды и ртути в соответствующих контурах различны. Поскольку энтальпия испарения воды примерно в 9 раз больше энтальпии испарения ртути, расход ртути должен быть примерно в 9 раз больше расхода воды в пароводяном контуре. $T-s$ диаграмма бинарного цикла показана на рис. 12.16.

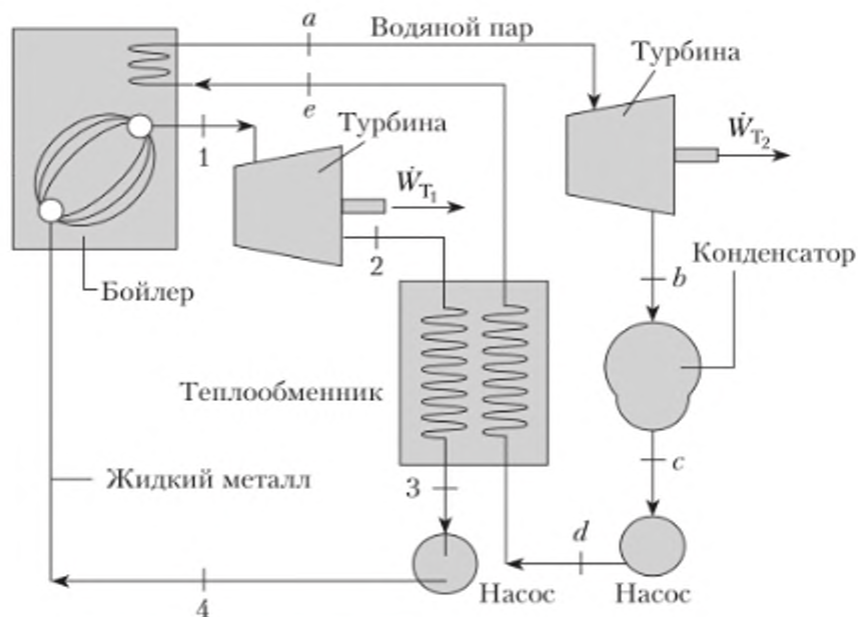


Рис. 12.15. Схема установки, в которой реализован бинарный цикл

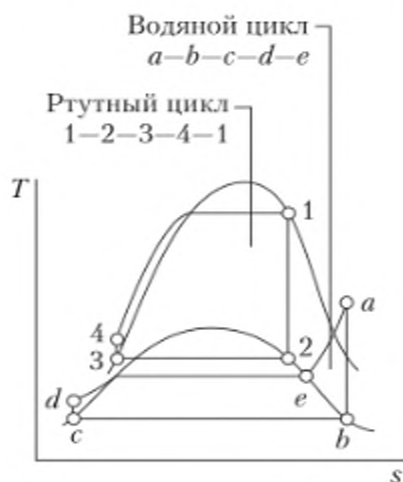


Рис. 12.16. $T-s$ диаграмма бинарного цикла

12.5. Теплофикационный цикл

Как ясно из описания паросилового цикла, в процессе выработки электроэнергии большое количество тепловой энергии теряется, выбрасываясь в атмосферу. Для того чтобы частично использовать тепловую энергию рабочего тела, на выходе из турбины применяется теплофикационный цикл. Идея цикла заключается в совместном использовании пара для производства электричества и нагрева воды для технических и бытовых нужд. Схема теплофикационного цикла показана на рис. 12.17.

Теплофикацией принято называть выработку на электростанциях нагретого рабочего тела и электроэнергии одновременно. Соответственно тепловые электростанции, в которых реализован теплофикационный цикл, называют теплоэлектроцентралями (ТЭЦ), в отличие от чисто конденсационных электростанций (КЭС), которые производят только электроэнергию.

Нагретый в котле пар попадает в турбину первой ступени и расширяется, совершая работу. Затем поток рабочего тела разделяется на две части. Доля пара y расходуется в процессе, который может использовать пар с данными параметрами, например, для обогрева помещений. Доля $(1 - y)$ поступает на вторую ступень турбины, совершая дополнительную работу. Затем оба потока рабочего тела вновь объединяются. Турбина первой ступени позволяет охладить рабочее тело до температуры, пригодной для отопления помещений.



Рис. 12.17. Схема теплофикационного цикла

Эксергетический анализ работы тепловой электростанции. Ниже приведены результаты эксергетического анализа работы тепловой электростанции, заимствованные из [2]. В результате необратимых процессов и тепловых потерь значительная часть эксергии топлива рассеивается в окрестностях электростанции или уносится с водой.

Эксергетический анализ позволяет установить участки, где происходят наиболее значительные потери эксергии. Ниже приводятся результаты расчета эксергетической эффективности основных блоков тепловой электростанции, который проводился в предположении, что вся эксергия первоначально сосредоточена в топливе.

ВЫХОД:

Полезные затраты	30%
Потери	
охлаждение воды в конденсаторе	1%
дымовые газы	1%

УНИЧТОЖЕНИЕ ЭКСЕРГИИ:

Бойлер	
камера сгорания	30%
теплообменник	30%
Турбина	5%
Конденсатор	3%
ИТОГО:	100%

Очевидно, что бóльшая часть эксергии топлива уничтожается в камере сгорания и в процессе передачи тепла от продуктов сгорания к рабочему телу. Потери эксергии с охлаждающей водой и дымовыми газами относительно невелики (при том, что уносимая энергия составляет 69% энергии цикла). Малое количество эксергии, которое уносится с охлаждающей водой, объясняется тем, что температура воды лишь на несколько градусов выше температуры окружающей среды.

Резюме

При использовании цикла Карно в тех случаях, когда рабочим телом является влажный пар, условия работы проточных частей турбин и компрессоров оказываются тяжелыми, а течение — газодинамически несовершенным, поскольку рабочее тело содержит капли воды. С технической точки зрения очень неблагоприятно, что для сжатия влажного пара необходимо использовать компрессор, работа которого требует больших затрат энергии. Указанные недостатки отсутствуют в цикле Ренкина.

Повышение давления в котле, понижение давления в конденсаторе, перегрев и повторный нагрев пара увеличивают термическую эффективность цикла Ренкина.

Термическая эффективность сверхкритического цикла выше эффективности традиционного цикла Ренкина. Типичный диапазон сверхкритических параметров при использовании водяного пара — от 245 до 285 бар при температуре от 540 до 580°C.

Бинарный цикл состоит из двух частей — высокотемпературной и низкотемпературной. В каждой части цикла используется свое рабочее тело.

Теплофикацией принято называть выработку на электростанциях нагретого рабочего тела и электроэнергии одновременно. Соответственно тепловые электростанции, в которых реализован теплофикационный цикл, называют теплоэлектроцентралями (ТЭЦ).

Список рекомендуемой литературы

1. Белов, Г. В. Органический цикл Ренкина и его применение в альтернативной энергетике // Наука и Образование. МГТУ им. Н. Э. Баумана. Электрон. журн. / Г. В. Белов, М. А. Дорохова. — 2014. — № 2. URL: <http://technomag.edu.ru/doc/699165.html>.

2. Moran, M. J. Fundamentals of Engineering Thermodynamics / M. J. Moran, H. N. Shapiro. — Wiley, 2010.

Вопросы и задания для самопроверки

1. Зависит ли эффективность ТЭЦ от времени года?
2. Как изменится эффективность ТЭЦ, если охлаждать рабочее тело не водой, а воздухом?
3. Каковы основные недостатки цикла Карно?
4. Что характеризует степень сухости пара? Почему этот показатель важно учитывать при проектировании паросиловых установок?
5. Используется ли цикл Карно в теплосиловых установках?
6. Если ТЭЦ расположена на реке, как работа ТЭЦ может повлиять на экологию реки?
7. Как можно использовать тепловую энергию, отводимую от рабочего тела в конденсаторе теплосиловой паровой установки?
8. Почему именно вода в большинстве случаев используется в качестве рабочего тела в паросиловых установках?
9. Всегда ли целесообразно применять воду в качестве рабочего тела в паросиловых установках?
10. Что такое теплофикация? Для каких целей она применяется?
11. Из каких процессов состоит цикл Ренкина.
12. В чем главное отличие цикла Ренкина от цикла Карно?
13. Как соотносятся термические КПД циклов Карно и Ренкина?
14. Как можно повысить термический КПД цикла Ренкина?
15. Как влияют параметры процессов цикла Ренкина на его термический КПД: повышение температуры пара на входе в турбину; повышение температуры пара на входе в конденсатор?
16. Как влияет давление в бойлере на величину термического КПД цикла Ренкина?
17. Как влияет давление в конденсаторе на величину термического КПД цикла Ренкина?
18. Как влияют перегрев и повторный нагрев на величину термического КПД цикла Ренкина?
19. Что такое бинарный цикл?
20. Что такое сверхкритический цикл?

Задачи для самостоятельного решения

1. Давление рабочего тела на входе в турбину паросиловой установки, работающей по циклу Ренкина, равно 60 бар, температура пара — 800 К. Давление рабочего тела на выходе из турбины 0,1 бар. Определите степень сухости пара, полагая, что расширение в турбине происходит изэнтропно.
2. В паросиловой установке, работающей по циклу Карно, вода поступает в турбину в состоянии насыщенного пара с давлением 9 МПа, а покидает ее с давлением 0,3 бар. Определите удельную работу турбины.
3. Вода нагревается в демонстрационной паровой машине источником теплоты мощностью 300 Вт. Насыщенный пар поступает в цилиндр паровой машины с давлением 1,5 бар, давление отработанного пара — 1 бар. Определите термический КПД и мощность двигателя, если он работает: а) по циклу Карно; б) по циклу Ренкина.
4. Водяной пар в идеальном цикле Ренкина поступает в турбину при температуре 370°C и давлении 4 МПа. Давление в конденсаторе равно 0,008 МПа. Чему равен термический КПД цикла?

5. Вода поступает в турбину паросиловой установки, работающей по циклу Ренкина, в состоянии перегретого пара (давление 30 бар, температура 500°C). Определите изоэнтروпную эффективность турбины, если на выходе турбины вода оказывается в состоянии насыщенного пара с температурой 100°C. Определите термический КПД установки.

6. Паросиловая установка для утилизации тепловой энергии работает по идеальному циклу Ренкина и генерирует мощность 1 МВт. Рабочим телом является аммиак, который после контакта с источником переходит в состояние насыщенного пара с температурой 29°C. После прохождения конденсатора аммиак находится в состоянии насыщенной жидкости с температурой 10°C. Для идеализированного цикла определите термический КПД установки и поток массы аммиака. Изобразите цикл в координатах $T-s$.

7. Паросиловая установка для утилизации солнечной энергии работает по идеальному циклу Ренкина. Рабочим телом является фреон-134а, который поступает в турбину при давлении 15 бар в состоянии насыщенного пара и покидает турбину с давлением 7 бар. Определите термический КПД цикла и мощность установки, если поток массы рабочего тела равен 4 кг/с. Изобразите цикл в координатах $T-s$.

8. Водяной пар в идеальном цикле Ренкина поступает в турбину при температуре 750 К и давлении 50 бар. Давление в конденсаторе равно 0,05 бар. Как изменится термический КПД цикла, если давление в конденсаторе увеличить до 1 бар? Изобразите цикл в координатах давление — объем и температура — энтропия.

9. До какой температуры нужно перегреть пар, чтобы обеспечить степень сухости не меньше 0,95 на выходе из турбины. Давление пара на входе в турбину — 21 бар, на выходе из турбины — 0,8 бар.

10. Рабочим телом в идеальном цикле Ренкина является водяной пар, который попадает в турбину с параметрами: давление — 125 бар, температура — 700 К. На сколько увеличится термический КПД цикла, если понизить давление в конденсаторе с 1 до 0,01 бар. Используйте идеализированную модель процесса.

11. Паросиловая установка работает по идеальному циклу Ренкина. Пар поступает в турбину при давлении 40 бар с температурой 370°C. Давление в конденсаторе — 0,1 бар. Определите термический КПД цикла. Как изменится термический КПД, если поднять температуру пара на входе в турбину до 600°C? Как изменится термический КПД, если давление пара на входе в турбину поднять до 120 бар, а температуру — до 600°C?

12. Рабочим телом в идеальном цикле Ренкина является водяной пар, который попадает в турбину при давлении 80 бар, а из конденсатора вытекает вода при давлении 0,07 бар. Работа, произведенная за цикл, равна 90 МВт. Определите термический КПД цикла, отношение мощностей насоса и турбины, тепловой поток от бойлера к рабочему телу, тепловой поток, уносимый с охлаждающей водой, поток массы рабочего тела.

13. Решите предыдущую задачу, полагая, что изоэнтропная эффективность турбины и насоса равна 0,8.

14. Рабочим телом в идеальном цикле Ренкина является водяной пар, который поступает в турбину первой ступени при давлении 85 бар с температурой 800 К. Пар

расширяется в турбине до 8 бар, а затем вновь нагревается до 750 К и поступает в турбину второй ступени, где расширяется до 0,08 бар. Генерируемая за цикл мощность составляет 120 МВт. Определите термический КПД цикла, поток массы рабочего тела, тепловой поток, отводимый от рабочего тела в конденсаторе.

15. Рабочим телом в идеальном цикле Ренкина является водяной пар, который поступает в турбину первой ступени при давлении 160 бар с температурой 850 К. Давление в конденсаторе равно 0,08 бар. Рассчитайте термический КПД цикла и давление пара на входе второй ступени, если температура пара на входе второй ступени также 850 К, а степень сухости пара на выходе второй ступени должна быть больше 90%.

16. Рабочим телом в идеальном цикле Ренкина является водяной пар. Давление в конденсаторе равно 0,1 бар. Насыщенный пар поступает в турбину при давлении: а) 200 бар; б) 50 бар. Мощность, генерируемая за цикл, составляет 100 МВт. Определите термический КПД цикла, поток массы рабочего тела, тепловые потоки, подводимые к рабочему телу при нагреве и отводимые от него при охлаждении. Определите поток массы охлаждающей воды, если вода нагревается в конденсаторе с 15 до 35°C.

17. Оцените удельную эксергию охлаждающей воды, полагая, что ее температура равна 35°C, а температура окружающей среды – 20°C.

18. Мощность турбины паросиловой установки равна 15 МВт. Давление пара на входе в турбину равно 30 бар, температура – 600 К, давление на выходе из турбины – 1 бар, температура воды после конденсатора – 50°C. Определите, какое количество угля необходимо сжечь в топке за 1 ч, если при сгорании 1 кг угля выделяется 28 МДж тепловой энергии. Примем, что КПД котельной установки равен 50%, а изэнтропный коэффициент турбины – 80%.

19. Напишите реферат о применении цикла Ренкина для утилизации низкопотенциальных источников теплоты (солнечная энергия, гидротермальная энергия, энергия выхлопных газов и т.д.).

20. Напишите реферат об устройствах для нагрева воды.

Глава 13

ТЕПЛОСИЛОВЫЕ ГАЗОВЫЕ ЦИКЛЫ

В результате изучения материала данной главы студент должен:

знать

- из каких процессов состоят циклы Отто, Дизеля, Тринклера, Брайтона;
- особенности термодинамического анализа авиационных газотурбинных установок;

- что такое обобщенный цикл Карно, цикл Стирлинга, цикл ракетного двигателя;

уметь

- выполнять термодинамический анализ циклов Отто, Дизеля, Тринклера и Брайтона;
- оценивать влияние необратимости процессов и тепловых потерь на работу газотурбинной установки;

владеть

- навыками использования таблиц теплофизических свойств веществ для расчета основных параметров процессов и термической эффективности циклов Отто, Дизеля, Тринклера и Брайтона.

Ключевые слова: индикаторная диаграмма, среднее эффективное давление цикла, цикл Отто, цикл Дизеля, цикл Тринклера, цикл Брайтона.

Рассмотрены теплосиловые газовые циклы — циклы поршневых двигателей и газотурбинных установок. Вводится понятие среднее эффективное давление цикла. Рассмотрены циклы Отто, Дизеля, Тринклера, Брайтона. Приводится методика оценки эффективности указанных циклов, дается сравнительный анализ циклов. Показано влияние необратимости процессов и тепловых потерь на цикл Брайтона. Показаны пути повышения эффективности газотурбинных установок (повышение давления, регенерация теплоты, повторный нагрев, промежуточное охлаждение). Приводятся примеры анализа теплосиловых газовых циклов. Рассматривается цикл парогазовой установки, приведена методика термодинамического анализа такого цикла. Далее вводится понятие обобщенного цикла Карно и приводятся примеры такого цикла — цикл Стирлинга и цикл Эрикссона.

13.1. Циклы поршневых двигателей внутреннего сгорания

Во многих теплосиловых установках рабочим телом является газ. По способу использования энергии рабочего тела теплосиловые установки можно разделить на поршневые двигатели и турбины. В зависимости от того, каким образом подводится тепловая энергия к рабочему телу, двигатели делятся на две группы: внутреннего сгорания и внешнего сгорания.

Особенность поршневых двигателей внутреннего сгорания: подвод тепловой энергии к рабочему телу происходит за счет сжигания топлива внутри двигателя.

Рабочим телом поршневых двигателей внутреннего сгорания на первом этапе является воздух или смесь воздуха с легко воспламеняющимся горючим, а на втором этапе — продукты сгорания этого жидкого или газообразного топлива (бензин, керосин, соляровое масло, метан и т.д.). Само название «двигатель внутреннего сгорания» предполагает, что сгорание топлива происходит в двигателе.

В газовых двигателях давление рабочего тела не очень высоко, а его температура намного превышает критическую. Эти обстоятельства позволяют рассматривать рабочее тело как идеальный газ, что существенно упрощает термодинамический анализ цикла.

Особенности двигателей внутреннего сгорания.

1. Поскольку источник теплоты находится внутри двигателя, отпадает необходимость в больших теплообменных поверхностях. Поэтому двигатели внутреннего сгорания более компактны по сравнению, например, с паросиловыми установками.

2. В двигателях с подводом теплоты от внешнего источника верхний предел температуры рабочего тела в цикле ограничивается температурой, допустимой для конструкционных материалов. В частности, повышение температуры водяного пара ограничивается физико-химическими свойствами сталей, из которых изготавливаются элементы парового котла и турбины. В двигателе внутреннего сгорания температура непрерывно меняется, поэтому ее значение может быть существенно выше. Охлаждение стенок цилиндра позволяет расширить температурные границы цикла, а следовательно, увеличить его термический КПД.

Эти особенности двигателей внутреннего сгорания обуславливают широкое использование их в тех случаях, когда нужен компактный, легкий двигатель, в частности, такие двигатели широко применяются на транспорте.

Основным элементом любого поршневого двигателя является цилиндр с поршнем, который соединен посредством кривошипно-шатунного механизма с внешним потребителем работы. Цилиндр имеет два клапана — впускной и выпускной.

Индикаторная диаграмма — диаграмма, показывающая зависимость давления в цилиндре от переменного объема газа в нем, записывается с помощью динамометрического индикатора.

Важной характеристикой поршневого двигателя является *среднее эффективное давление цикла* (СЭД), которое определяется соотношением

$$p_{\text{сэд}} = \frac{\text{Работа цикла}}{\text{Изменение объема под поршнем}},$$

т.е. это теоретическое давление, под действием которого поршень, перемещаясь, производит ту же работу, что и реальный двигатель.

Если два двигателя имеют одинаковый рабочий объем, то более эффективным будет тот из них, у которого выше среднее эффективное давление цикла.

Цикл Отто — термодинамический цикл, описывающий рабочий процесс двигателя внутреннего сгорания с воспламенением сжатой смеси от свечи зажигания, был предложен в 1876 г. Назван в честь немецкого инженера Н. Отто.

Реальная и идеализированная индикаторные диаграммы цикла Отто изображены на рис. 13.1, 13.2. Поршень совершает возвратно-поступательное движение в цилиндре с впускным и выпускным клапанами. В процессе $a-1$ в цилиндре создается разрежение, открывается впускной клапан и в цилиндр подается горючая смесь. В цикле Отто горючей смесью является смесь воздуха с парами бензина или другого горючего. Заполнение заканчивается в точке 1, впускной клапан закрывается. Поршень начинает двигаться справа налево, сжимая горючую смесь, давление под поршнем растет (участок 1–2). После достижения определенного давления смесь поджигается посредством электрической искры. Сгорание смеси происходит очень быстро, практически мгновенно, поэтому процесс можно считать изохорным. В процессе горения выделяется тепло, за счет которого рабочее тело нагревается, давление растет (точка 3). Под действием этого давления поршень вновь перемещается вправо, совершая работу расширения.



Рис. 13.1. Индикаторная диаграмма цикла Отто

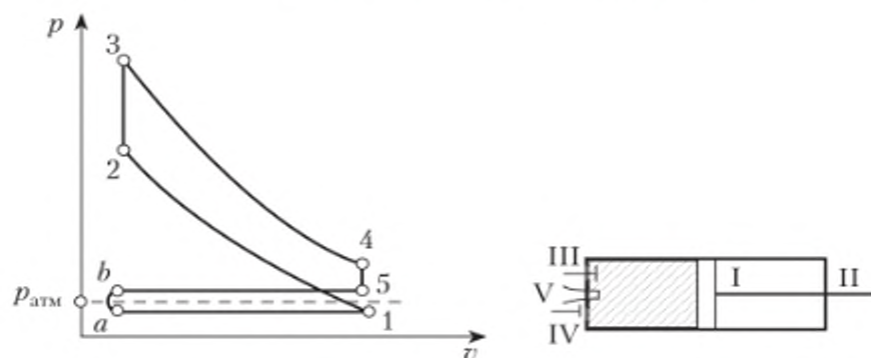


Рис. 13.2. Идеализированная индикаторная диаграмма цикла Отто

После того как поршень дойдет до точки 4, открывается выпускной клапан и давление в цилиндре снижается до величины, которая немного выше атмосферного давления (участок 4–5), при этом часть газа выходит из цилиндра. Затем поршень вновь движется влево, выталкивая из цилиндра оставшуюся часть отработанных газов (5–6). Цикл замыкается.

Таким образом, поршень в цилиндре двигателя, работающего по циклу Отто, в течение одного цикла совершает четыре хода (такта): впуск, сжатие, расширение после сгорания смеси, выталкивание продуктов сгорания.

Детальный анализ работы поршневого двигателя должен учитывать много факторов, включая процесс горения и необратимость процессов. Однако если принять некоторые допущения, можно осуществить термодинамический анализ рабочего цикла.

Реальный цикл двигателя внутреннего сгорания — это разомкнутый цикл, рабочее тело поступает в двигатель извне, а после окончания цикла выбрасывается в атмосферу. Поскольку в воздушно-топливной смеси, подаваемой в цилиндр двигателя, количество горючего относительно невелико, для удобства анализа можно считать, что цикл двигателя внутреннего сгорания является замкнутым, рабочим телом является воздух, количество которого остается постоянным, а подвод теплоты q_1 к рабочему телу осуществляется от внешнего источника через стенку цилиндра в изохорном процессе 2–3 (рис. 13.3). Соответственно, отвод теплоты q_2 производится в изохорном процессе 4–1.

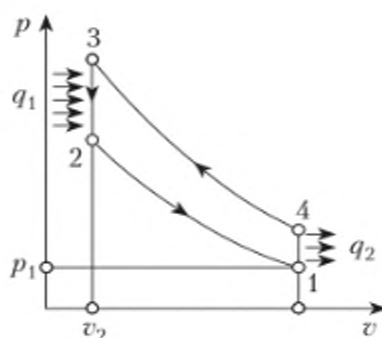


Рис. 13.3. p – v диаграмма модельного цикла Отто

В отношении термодинамического анализа такой цикл эквивалентен разомкнутому циклу Отто:

- 1–2 — изоэнтропное сжатие;
- 2–3 — изохорный нагрев;
- 3–4 — изоэнтропное расширение;
- 4–1 — изохорное охлаждение.

Различают также анализ цикла с учетом зависимости теплоемкости воздуха от температуры и анализ с использованием постоянной теплоемкости. В последнем случае в расчете используется воздух с теплоемкостью при комнатной температуре, так называемый «холодный воздух».

Разумеется, анализ с использованием таких допущений позволяет получить только качественные оценки реальных процессов.

$T-s$ диаграмма модельного цикла Отто изображена на рис. 13.4. Поскольку модельный цикл Отто состоит из внутренне обратимых процессов, площади циклов на $p-v$ и $T-s$ диаграммах можно интерпретировать как суммарную работу и теплоту цикла соответственно.

Площадь под кривой 2–3 на $T-s$ диаграмме равна количеству теплоты, подведенной к системе, а площадь под кривой 4–1 равна теплоте, отведенной от системы, на единицу массы рабочего тела. Площадь под кривой 1–2 на $p-v$ диаграмме равна работе сжатия, а площадь под кривой 3–4 равна работе расширения на единицу массы рабочего тела.

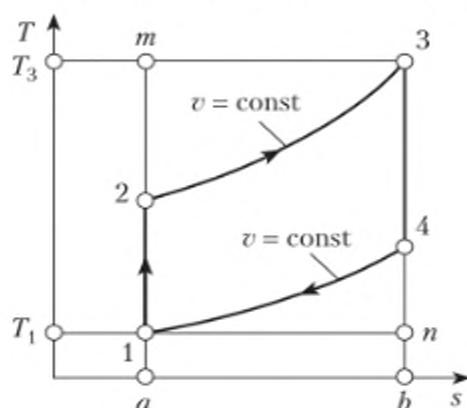


Рис. 13.4. $T-s$ диаграмма модельного цикла Отто

Анализ цикла Отто. Модельный цикл Отто включает два процесса, в которых совершается работа, но отсутствует теплообмен, — процессы 1–2 и 3–4, и два процесса, в которых присутствует теплообмен, но работа не совершается, — процессы 2–3 и 4–1. Соответствующие выражения для расчета работы и количества переданной теплоты для последующего использования удобно представить в виде

$$\frac{W_{12}}{m} = u_2 - u_1; \quad \frac{W_{34}}{m} = u_3 - u_4;$$

$$\frac{Q_{23}}{m} = u_3 - u_2; \quad \frac{Q_{41}}{m} = u_4 - u_1.$$

Очевидно, что в данной форме записи и работа и количество переданной теплоты положительны.

Работа цикла на единицу массы равна

$$\frac{W_{\text{цикл}}}{m} = \frac{W_{34}}{m} - \frac{W_{12}}{m} = (u_3 - u_4) - (u_2 - u_1).$$

В то же время

$$\frac{W_{\text{цикл}}}{m} = \frac{Q_{23}}{m} - \frac{Q_{41}}{m} = (u_3 - u_2) - (u_4 - u_1).$$

Термический КПД цикла равен

$$\eta = \frac{(u_3 - u_2) - (u_4 - u_1)}{u_3 - u_2} = 1 - \frac{u_4 - u_1}{u_3 - u_2}.$$

Полагая $k = c_p / c_v = \text{const}$, для изоэнтропного процесса справедливо

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{k-1} = r^{k-1}; \quad \frac{T_4}{T_3} = \left(\frac{v_3}{v_4}\right)^{k-1} = \frac{1}{r^{k-1}},$$

где $r = v_1 / v_2 = v_4 / v_3$ — степень сжатия.

Как следует из приведенных соотношений, $T_2 / T_1 = T_3 / T_4$ и $T_4 / T_1 = T_3 / T_2$.

Таким образом, термический КПД цикла Отто, в котором теплоемкость рабочего тела постоянна, можно рассчитать по формуле

$$\eta = 1 - \frac{c_v(T_4 - T_1)}{c_v(T_3 - T_2)} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \frac{T_4/T_1 - 1}{T_3/T_2 - 1} = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{1}{r^{k-1}}, \quad \eta = 1 - \frac{1}{r^{k-1}}.$$

Зависимость термического КПД цикла Отто от степени сжатия представлена на рис. 13.5, рабочее тело — воздух с постоянной теплоемкостью, $k = 1,4$.

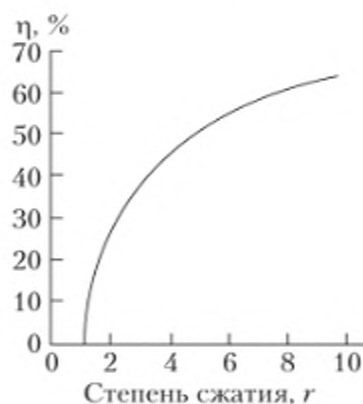


Рис. 13.5. Зависимость термического КПД цикла Отто от степени сжатия

Итак, для увеличения термического КПД цикла Отто желательно повышать степень сжатия. Однако при адиабатическом сжатии газа его температура повышается, и при определенной степени сжатия происходит самовоспламенение горючей смеси. Как правило, этот процесс сопровождается детонацией, которая приводит к разрушению элементов двигателя. Поэтому степень сжатия в обычных карбюраторных двигателях не превышает 7–12. Для предотвращения самовоспламенения в бензин иногда добавляют метилтретбутиловый эфир (МТБЭ), тетраэтил свинец и другие антидетонаторы.

Среднее эффективное давление модельного цикла Отто равно

$$p_{\text{сэд}} = \frac{W_{\text{цикл}}}{V_1 - V_2} = \frac{W_{\text{цикл}}}{V_1(1 - V_2/V_1)} = \frac{W_{\text{цикл}}}{V_1(1 - 1/r)}.$$

Пример 13.1

Температура в начальной точке цикла Отто равна 300 К, степень сжатия $r = 8$, давление — 1 бар, объем цилиндра — 600 см³. Максимальная температура цикла 2000 К. Определите

- температуру и давление в конце каждого процесса цикла;
- термическую эффективность цикла;
- среднее эффективное давление.

Решение

Молярная масса воздуха $M = 0,029$ кг/моль. Будем считать, что все процессы являются обратимыми, процессы сжатия и расширения происходят в адиабатических условиях, рабочим телом является воздух, поведение которого описывается уравнением состояния идеального газа. $p-v$ и $T-s$ диаграммы цикла Отто приведены на рис. 13.6.

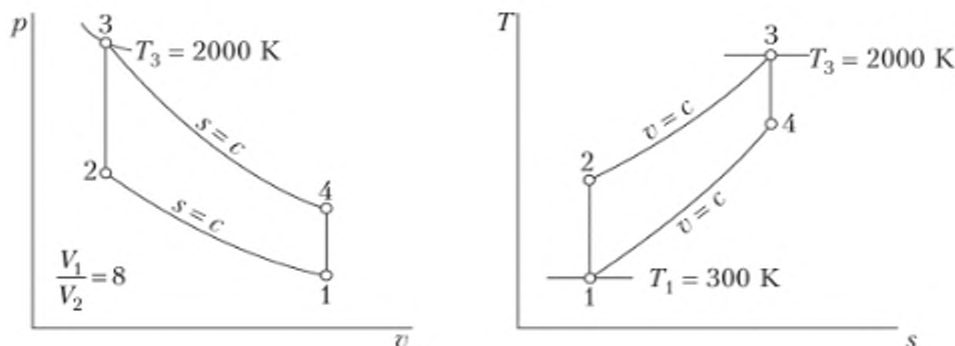


Рис. 13.6. $p-v$ и $T-s$ диаграммы цикла Отто

Из таблиц термодинамических свойств воздуха находим

$$u_1(T_1) = 214 \text{ кДж/кг}, \quad k = 1,39,$$

$$T_2 = T_1(V_1/V_2)^{k-1} = 675 \text{ К}.$$

Из таблиц находим

$$u_2(T_2) = 493 \text{ кДж/кг}; \quad p_2 = p_1 \frac{T_2}{T_1} \frac{V_1}{V_2} = 18 \text{ бар};$$

$$p_3 = p_2 \frac{T_3}{T_2} = 53,5 \text{ бар}; \quad u_3(T_3) = 1679 \text{ кДж/кг}, \quad k = 1,31;$$

$$T_4 = T_3(V_3/V_4)^{k-1} = 1048 \text{ К}; \quad u_4(T_4) = 800 \text{ кДж/кг};$$

$$p_4 = p_1 \frac{T_4}{T_1} = 3,5 \text{ бар}; \quad \eta = 1 - \frac{u_4 - u_1}{u_3 - u_2} = 0,51 (51\%);$$

$$m = \frac{p_1 V_1 M}{RT_1} = 7 \cdot 10^{-4} \text{ кг}; \quad W_{\text{цикл}} = m[(u_3 - u_4) - (u_2 - u_1)] = 0,42 \text{ кДж};$$

$$p_{\text{СЭД}} = \frac{W_{\text{цикл}}}{V_1(1-1/r)} = 8 \text{ бар}.$$

Цикл Дизеля. Степень сжатия r в цикле поршневого двигателя внутреннего сгорания можно повысить, если сжимать не горючую смесь, а чистый воздух. При этом горючее вводится в цилиндр под поршень после оконча-

ния процесса сжатия. Эта идея положена в основу цикла Дизеля, который был предложен в 1897 г. $p-v$ диаграмма цикла Дизеля показана на рис. 13.7 (слева).

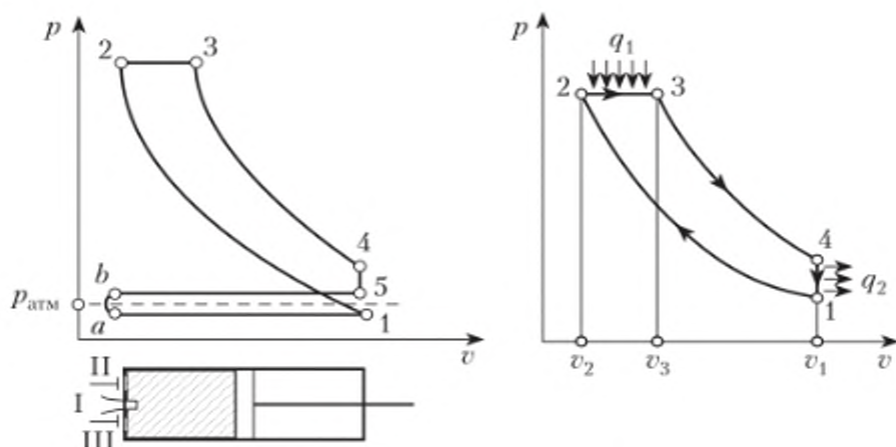


Рис. 13.7. Схематическое изображение цикла Дизеля и идеализированный цикл Дизеля

$a-1$ — в цилиндр поступает воздух извне; $1-2$ — адиабатическое сжатие до давления p_2 , степень сжатия r варьируется в пределах 12–20; $2-3$ — расширение и одновременный впрыск топлива (керосин, соляровое масло), за счет высокой температуры топливо воспламеняется и сгорает при постоянном давлении; $3-4$ — адиабатное расширение, в точке 4 открывается выхлопной клапан и газ выталкивается из цилиндра, процесс $5-b$

Так же, как и в случае цикла Отто, для удобства анализа открытый цикл Дизеля заменяется эквивалентным ему закрытым циклом (рис. 13.7 (справа)).

Идеализированный цикл Дизеля состоит из двух адиабат ($1-2$ и $3-4$), изобары $2-3$ и изохоры $4-1$.

Анализ цикла Дизеля. На участке $2-3$ совершается работа и к рабочему телу подводится тепло:

$$\frac{W_{23}}{m} = \int_2^3 p dv = p_2(v_3 - v_2); m(u_3 - u_2) = Q_{23} - W_{23},$$

$$\frac{Q_{23}}{m} = u_3 - u_2 + p(v_3 - v_2) = (u_3 + pv_3) - (u_2 + pv_2) = h_3 - h_2; \frac{Q_{41}}{m} = u_4 - u_1.$$

Термический КПД цикла

$$\eta = \frac{W_{\text{цикл}}/m}{Q_{23}/m} = 1 - \frac{Q_{41}/m}{Q_{23}/m} = 1 - \frac{u_4 - u_1}{h_3 - h_2}.$$

Эффективность цикла Дизеля также растет с увеличением степени сжатия. Приближенный вид этой зависимости можно получить, предполагая, что теплоемкость рабочего тела не зависит от температуры, т.е. $c_p = \text{const}$; $c_v = \text{const}$;

$$\eta = 1 - \frac{c_v(T_4 - T_1)}{c_p(T_3 - T_2)} = 1 - \frac{1}{k} \frac{(T_4/T_1 - 1) T_1}{(T_3/T_2 - 1) T_2}$$

Обозначим $v_3/v_2 = r_c$ степень предварительного расширения.

Поскольку процессы 1–2 и 3–4 – адиабатические, отношения температур можно представить в виде

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{k-1} = r^{k-1}, \quad \frac{T_4}{T_3} = \left(\frac{v_3}{v_4}\right)^{k-1} = \left(\frac{v_2 v_3}{v_4 v_2}\right)^{k-1} = \left(\frac{r_c}{r}\right)^{k-1}$$

Кроме того, для процессов 1–2 и 3–4 справедливы соотношения

$$p_1 v_1^k = p_2 v_2^k, \quad p_4 v_4^k = p_3 v_3^k$$

Почленно разделив второе равенство на первое, получим

$$\frac{p_4}{p_1} = \left(\frac{v_3}{v_2}\right)^k = r_c^k = \frac{T_4}{T_1};$$

$$\frac{T_3}{T_2} = \frac{T_1}{T_2} \cdot \frac{T_4}{T_1} \cdot \frac{T_3}{T_4} = \frac{1}{r^{k-1}} \cdot r_c^k \cdot \left(\frac{r}{r_c}\right)^{k-1} = r_c$$

Таким образом,

$$\eta = 1 - \frac{1}{k} \cdot \frac{r_c^k - 1}{r_c - 1} \cdot \frac{1}{r^{k-1}} = 1 - \frac{1}{r^{k-1}} \left[\frac{r_c^k - 1}{k(r_c - 1)} \right]$$

Зависимость термических КПД циклов Отто и Дизеля от степени сжатия r показана на рис. 13.8. Как видно из этого рисунка, при одной степени сжатия r КПД цикла Дизеля меньше КПД цикла Отто. Если же сравнивать циклы при условии равенства максимальной температуры цикла T_3 , то термический КПД цикла Дизеля будет выше термического КПД цикла Отто. В частности, это видно из $T-s$ диаграммы (рис. 13.9). Штриховой линией 2а–3 нанесена изохора цикла Отто. Объяснить это можно так. Поскольку $c_p > c_v$, т.е. $T(\partial s / \partial T)_p > T(\partial s / \partial T)_v$, а значит $(\partial T / \partial s)_v > (\partial T / \partial s)_p$, в $T-s$ диаграмме изохора проходит более круто, чем изобара. Это означает, что степень заполнения цикла Дизеля выше, чем цикла Отто.

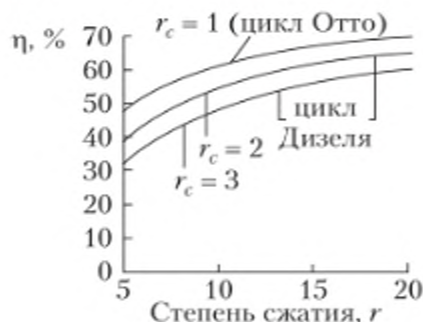


Рис. 13.8. Зависимость термических КПД циклов Отто и Дизеля от степени сжатия r

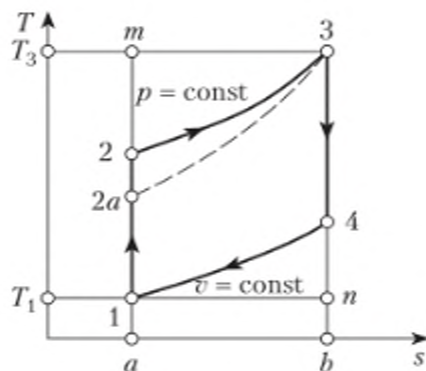


Рис. 13.9. T - s диаграмма циклов Дизеля и Отто

Поскольку топливо в камеру подается под давлением, двигатель, работающий по циклу Дизеля, потребляет дополнительную мощность. Кроме того, используемое в дизельных двигателях топливо сгорает относительно медленно, поэтому такие двигатели относительно тихоходны.

Цикл со смешанным сгоранием, или цикл Тринклера можно рассматривать как гибрид циклов Отто и Дизеля. По одной из версий этот цикл был предложен Г. В. Тринклером, сотрудником Путиловского завода в конце 1890-х гг. Особенностью цикла Тринклера является наличие форкамеры (рис. 13.10).

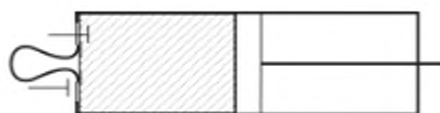


Рис. 13.10. Схема двигателя со смешанным сгоранием

p - v и T - s диаграммы цикла двигателя со смешанным сгоранием представлены на рис. 13.11.

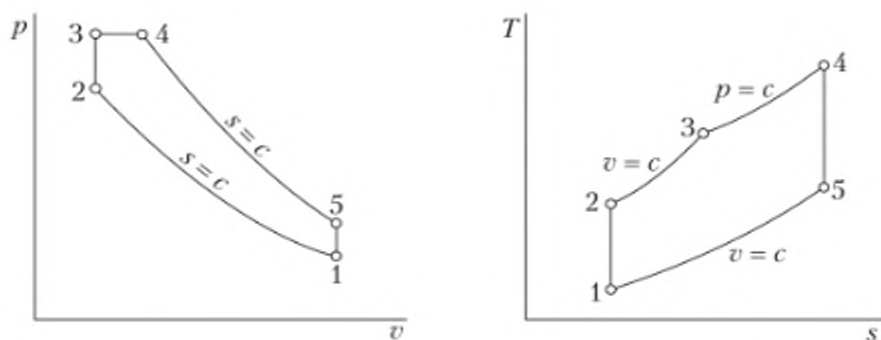


Рис. 13.11. p - v и T - s диаграммы цикла двигателя со смешанным сгоранием:

- 1-2 — изэнтропное сжатие; 2-3 — нагрев при постоянном объеме;
- 3-4 — нагрев при постоянном давлении; 4-5 — изэнтропное расширение;
- 5-1 — охлаждение при постоянном объеме

Впрыск топлива осуществляется в форкамеру. При сжатии воздуха в цилиндре под поршнем его температура повышается, и топливо в форкамере воспламеняется (процесс 2–3). Давление в форкамере возрастает и часть несгоревшего топлива с продуктами сгорания поступает в рабочий цилиндр, где происходит изобарное догорание смеси на участке расширения 3–4. Далее следует обычный участок адиабатического расширения 4–5, а затем – удаление продуктов сгорания 5–1.

В отличие от дизельного двигателя, двигатель со смешанным сгоранием не нуждается в компрессоре высокого давления для распыления жидкого топлива. Введенное в форкамеру при сравнительно низком давлении топливо распыляется струей сжатого воздуха, который поступает из основного цилиндра.

Термодинамический анализ цикла со смешанным сгоранием.

$$\frac{W_{12}}{m} = u_2 - u_1; \quad \frac{Q_{23}}{m} = u_3 - u_2, \quad \frac{W_{34}}{m} = p(v_4 - v_3);$$

$$\frac{Q_{34}}{m} = h_4 - h_3; \quad \frac{W_{45}}{m} = u_4 - u_5; \quad \frac{Q_{51}}{m} = u_5 - u_1.$$

Термический КПД цикла со смешанным сгоранием

$$\eta = \frac{W_{\text{цикл}} / m}{Q_{23} / m + Q_{34} / m} = 1 - \frac{Q_{51} / m}{Q_{23} / m + Q_{34} / m} = 1 - \frac{(u_5 - u_1)}{(u_3 - u_2) + (h_4 - h_3)}.$$

Полагая, что теплоемкость рабочего тела постоянна, получим

$$\eta = 1 - \frac{c_v(T_5 - T_1)}{c_v(T_3 - T_2) + c_p(T_4 - T_3)} = 1 - \frac{(T_5/T_1 - 1)(T_1/T_2)}{(T_3/T_2 - 1) + k(T_3/T_2)(T_4/T_3 - 1)}.$$

Для изохорного процесса 5–1 $\frac{T_5}{T_1} = \frac{p_5}{p_1}$.

Для изоэнтропных процессов 1–2 и 4–5

$$p_1 v_1^k = p_2 v_2^k; \quad p_5 v_5^k = p_4 v_4^k.$$

Разделив почленно второе равенство на первое, получим с учетом того, что $v_1 = v_5$,

$$\frac{p_5}{p_1} = \frac{p_4}{p_2} \left(\frac{v_4}{v_2} \right)^k = \frac{p_3}{p_2} \left(\frac{v_4}{v_3} \right)^k = \lambda r_c^k,$$

где $\lambda = \frac{p_3}{p_2}$ – степень повышения давления; $r_c = \frac{v_4}{v_3}$ – степень предварительного расширения.

Для того чтобы рассчитать термический КПД цикла, найдем отношения температур в характерных точках цикла:

$$\frac{T_5}{T_1} = \frac{p_5}{p_1} = \lambda r_c^k; \quad \frac{T_3}{T_2} = \frac{p_3}{p_2} = \lambda;$$

$$\frac{T_4}{T_3} = \frac{v_4}{v_3} = r_c \cdot \frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{k-1} = \frac{1}{r^{k-1}}.$$

Таким образом,

$$\eta = 1 - \frac{(\lambda r_c^k - 1)}{(\lambda - 1) + k\lambda(r_c - 1)} \frac{1}{r^{k-1}}.$$

Если сравнить термические КПД циклов Отто, Дизеля и Тринклера, полагая, что они имеют одинаковую степень сжатия r , то получим

$$\eta_{\text{Дизель}} < \eta_{\text{Тринклер}} < \eta_{\text{Отто}}.$$

Если же сравнивать эти циклы в предположении о равенстве максимальной температуры цикла T_3 , то окажется, что

$$\eta_{\text{Дизель}} > \eta_{\text{Тринклер}} > \eta_{\text{Отто}}.$$

В реальных циклах поведение рабочего тела не описывается моделью идеального газа с постоянной теплоемкостью. Протекание процессов происходит необратимо, существенную работу на эффективность работы двигателя оказывают процессы трения и тепловые потери. Поэтому для перехода от идеальных термодинамических циклов к реальным необходимо использовать дополнительные коэффициенты, которые определяются путем сравнения результатов моделирования с данными эксперимента.

13.2. Циклы газотурбинных установок

Рассмотрим несколько недостатков, присущих поршневым двигателям внутреннего сгорания:

- неравномерность работы двигателя во времени, в результате которой в течение цикла температура и давление в цилиндре резко меняются;
- для преобразования возвратно-поступательного движения во вращательное необходимо использовать кривошипно-шатунный механизм;
- средняя скорость рабочего тела относительно двигателя невелика.

Эти обстоятельства не позволяют сосредоточить большую мощность в поршневом двигателе внутреннего сгорания. От рассмотренных недостатков свободны силовые машины другого типа — газотурбинные установки.

Цикл газотурбинной установки состоит из тех же процессов, что и цикл поршневого двигателя внутреннего сгорания, но в поршневом двигателе отдельные процессы происходят последовательно в одном элементе двигателя — в цилиндре, а в газотурбинной установке эти процессы происходят в различных элементах данной установки. Поэтому условия работы элементов газотурбинной установки являются более равномерными.

Средняя скорость рабочего тела в газотурбинной установке в 50–100 раз выше, чем в поршневых двигателях. Термический КПД газотурбинных установок сравнительно высок. Все это позволяет сосредоточить в малогабаритных газотурбинных установках большие мощности. В настоящее

время газотурбинные двигатели применяются в авиации, на колесных и гусеничных машинах, на тепловых электростанциях, как силовые установки кораблей, катеров, подводных лодок и т.д.

Недостатком газотурбинных установок является то, что температура рабочего тела на входе в турбину примерно постоянна, поэтому вследствие ограниченной жаростойкости и жаропрочности материалов, из которых изготовлены элементы турбины, эту температуру нужно искусственно ограничивать. Напомним, что в двигателях внутреннего сгорания температура в цилиндре быстро меняется в течение цикла.

Циклы газотурбинных установок разделяются на две группы: со сгоранием при постоянном давлении и со сгоранием при постоянном объеме. Более широкое распространение получили установки со сгоранием при постоянном давлении, поэтому рассмотрим работу установок именно такого типа.

Поскольку одним из компонентов топлива газотурбинных установок является воздух, в технике часто применяются установки, работающие по открытой схеме (рис. 13.12).



Рис. 13.12. Схема газотурбинной установки открытого типа

Воздух непрерывно нагнетается компрессором в камеру сгорания, где организуется процесс горения. Горячие продукты сгорания поступают в турбину, где, расширяясь, совершают работу. Отработанные продукты сгорания выбрасываются в атмосферу.

Менее распространены газотурбинные установки, работающие по закрытой схеме (рис. 13.13).

В такой установке энергия к рабочему телу подводится посредством теплообмена от внешнего источника. Газ из турбины охлаждается в теплообменнике и снова поступает в компрессор.

При моделировании рабочих процессов в газотурбинной установке принято использовать следующие допущения, которые существенно упрощают анализ:

- рабочим телом является воздух в состоянии идеального газа;
- нагрев рабочего тела происходит за счет внешнего источника теплоты.

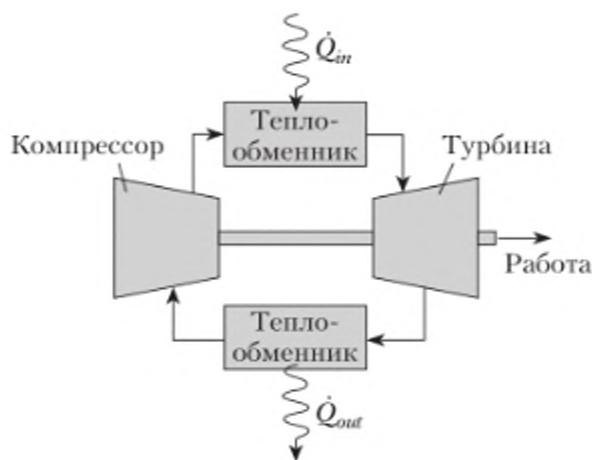


Рис. 13.13. Схема газотурбинной установки закрытого типа

Однако результаты, полученные с использованием таких допущений, являются очень приближенными.

13.3. Цикл Брайтона

Первоначально этот цикл был предложен Дж. Брайтоном в 1870 г. для поршневого двигателя. В настоящее время он используется в газотурбинных установках со сгоранием при постоянном давлении. Схема установки, в которой реализован модельный цикл Брайтона, изображена на рис. 13.14.

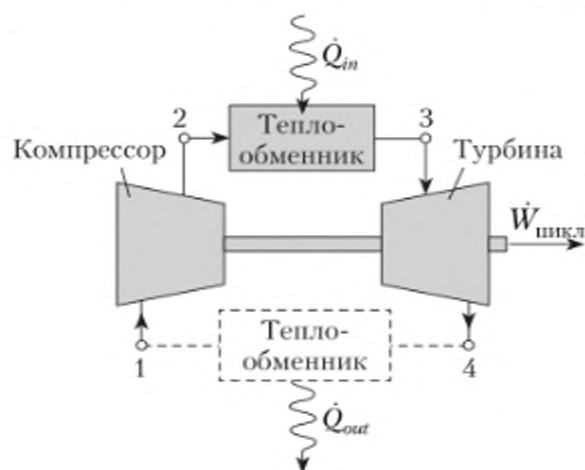


Рис. 13.14. Схема установки для реализации модельного цикла Брайтона

Для удобства анализа будем полагать, что воздух не выбрасывается в атмосферу на выходе из турбины, а попадает в теплообменник. Это идеализация, которая позволяет рассматривать открытый цикл как замкнутый.

Оценить эффективность цикла Брайтона можно с помощью следующих соотношений:

$$\frac{\dot{W}_T}{\dot{m}} = h_3 - h_4; \quad \frac{\dot{Q}_{in}}{\dot{m}} = h_3 - h_2;$$

$$\frac{\dot{W}_K}{\dot{m}} = h_2 - h_1; \quad \frac{\dot{Q}_{out}}{\dot{m}} = h_4 - h_1.$$

Термический КПД цикла Брайтона равен

$$\eta = \frac{\dot{W}_T/\dot{m} - \dot{W}_K/\dot{m}}{\dot{Q}_{in}/\dot{m}} = \frac{(h_3 - h_4) - (h_2 - h_1)}{h_3 - h_2} = 1 - \frac{h_4 - h_1}{h_3 - h_2}.$$

Отношение мощностей компрессора и турбины

$$\frac{\dot{W}_K/\dot{m}}{\dot{W}_T/\dot{m}} = \frac{h_2 - h_1}{h_3 - h_4}.$$

При одной и той же степени повышения давления работа сжатия газа в компрессоре гораздо больше работы сжатия жидкости насосом. Поэтому типичное отношение мощности компрессора к мощности турбины составляет 40–80%, тогда как в паросиловых установках отношение мощностей насоса и турбины обычно не превышает 1–2%.

Если известны значения температур рабочего тела в характерных точках цикла 1, 2, 3 и 4, значения энтальпии рабочего тела в этих точках можно рассчитать или найти в справочнике.

В идеализированном цикле Брайтона в качестве рабочего тела рассматривается идеальный газ с постоянной теплоемкостью. Предполагается, что все процессы протекают обратимо и тепловые потери отсутствуют, процессы в турбине и компрессоре являются изэнтропными.

$p-v$ и $T-s$ диаграммы идеализированного цикла Брайтона изображены на рис. 13.15.

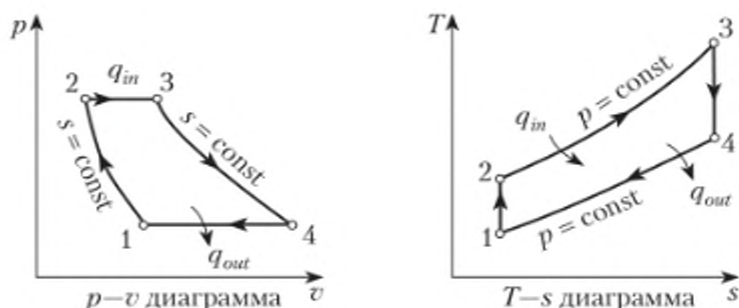


Рис. 13.15. $p-v$ и $T-s$ диаграммы идеализированного цикла Брайтона

Отношение давлений $p_2/p_1 = \beta$ — степень повышения давления. Поскольку процессы 1–2 и 3–4 являются изэнтропными, то для газа с постоянной теплоемкостью справедливы соотношения

$$T_2 = T_1 \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}}; \quad T_4 = T_3 \left(\frac{p_4}{p_3} \right)^{\frac{k-1}{k}} = T_3 \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{k-1}{k}}.$$

Пример 13.2

Воздух поступает в компрессор при давлении 1 бар и температуре 300 К с объемной скоростью $(AV)_1 6 \text{ м}^3/\text{с}$. Степень повышения давления в компрессоре $(p_2/p_1) = 10$. Температура воздуха на входе в турбину равна 1300 К. Определите термический КПД цикла, отношение мощностей компрессора и турбины и мощность установки.

Приведем приближенное решение задачи с использованием усредненного на интервале $T_i - T_{i+1}$ значения показателя адиабаты k .

Из таблиц свойств воздуха находим

$$h_1(300) = 300 \text{ кДж/кг}, k = 1,4; T_2 = T_1 \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} = 579 \text{ К};$$

$$h_2(579) = 586 \text{ кДж/кг}; h_3(1300) = 1396 \text{ кДж/кг}, k = 1,34;$$

в качестве k выбрано значение показателя адиабаты для температуры 1000 К;

$$T_4 = T_3 \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{k-1}{k}} = 725 \text{ К}; h_4(725) = 740 \text{ кДж/кг};$$

$$\eta = \frac{(h_3 - h_4) - (h_2 - h_1)}{h_3 - h_2} = 0,46; \frac{\dot{W}_K / \dot{m}}{\dot{W}_T / \dot{m}} = \frac{h_2 - h_1}{h_3 - h_4} = 0,44;$$

$$\dot{W}_{\text{цикл}} = \dot{m}[(h_3 - h_4) - (h_2 - h_1)], \dot{m} = \frac{(AV)_1}{v_1}; v_1 = \frac{RT_1}{Mp_1};$$

$$\dot{m} = \frac{(AV)_1 Mp_1}{RT_1} = \frac{6 \cdot 29 \cdot 100\,000}{8314 \cdot 300} = 7 \text{ кг/с};$$

$$\dot{W}_{\text{цикл}} = 7[(1396 - 740) - (586 - 300)] = 2590 \text{ кВт}.$$

Влияние давления на эффективность цикла. На $T-s$ диаграмме положение изобары зависит от давления. Чем больше давление, тем выше проходит изобара. Как видно из рис. 13.16, площадь фигуры 1-2'-3'-4-1 больше площади фигуры 1-2-3-4-1, т.е. повышение давления увеличивает площадь цикла, при этом возрастает и термический КПД цикла. Средняя температура горячего источника также возрастает с увеличением давления.

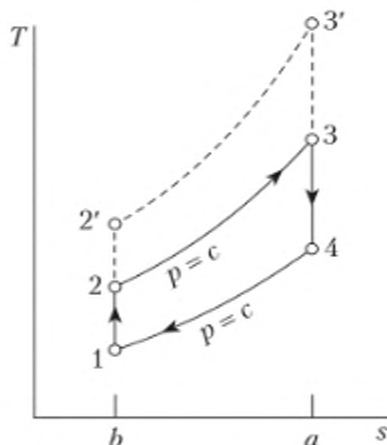


Рис. 13.16. Влияние давления на КПД цикла

Для случая, когда теплоемкость постоянна, термический КПД цикла можно рассчитать по формуле

$$\eta = \frac{c_p(T_3 - T_4) - c_p(T_2 - T_1)}{c_p(T_3 - T_2)} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}$$

Это соотношение можно преобразовать следующим образом:

$$\eta = 1 - \frac{T_1 (T_4/T_1 - 1)}{T_2 (T_3/T_2 - 1)}$$

поскольку

$$T_2 = T_1 \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}}; \quad T_3 = T_4 \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}}; \quad T_4/T_1 = T_3/T_2;$$

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{1}{\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}}} = 1 - \frac{1}{\beta^{(k-1)/k}},$$

где $\beta = \frac{p_2}{p_1}$ — степень повышения давления.

Зависимость термического КПД от степени повышения давления показана на рис. 13.17.

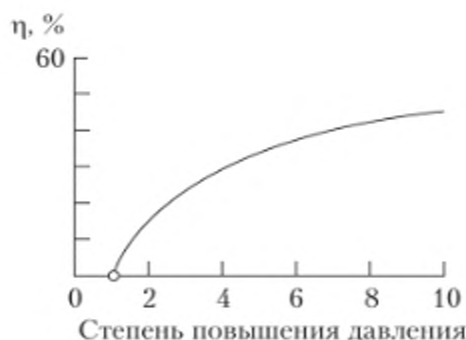


Рис. 13.17. Зависимость термического КПД от степени повышения давления

К сожалению, повышать давление можно только до определенного предела, поскольку с ростом давления в камере сгорания возрастает температура рабочего тела на входе в турбину. Вместе с тем существует очевидное ограничение на рост максимальной температуры цикла T_3 , которое обусловлено физико-химическими свойствами материалов, из которых изготовлены теплонагруженные части турбины. В современных турбинах максимальная температура не должна превышать 1700 К.

Термический КПД цикла A (см. рис. 13.18) выше КПД цикла B . Однако в цикле B единица потока массы рабочего тела совершает большую работу, поскольку площадь фигуры $1-2-3-4$ больше площади фигуры $1-2'-3'-4'$. Поэтому для того, чтобы развить в цикле A такую же мощность, как в цикле B , необходимо увеличивать скорость рабочего тела, что, в свою очередь, обуславливает необходимость увеличения размеров турбины.



Рис. 13.18. Идеальный цикл Брайтона с одним значением температуры и разными давлениями

Из сказанного следует, что можно определить степень повышения давления, которая обеспечивает максимальную удельную работу цикла Брайтона.

Пример 13.3

Заданы значения T_1 и T_3 , найдите оптимальное значение β .

Решение

Предположим, что процессы в турбине и компрессоре являются изэнтропными, потери отсутствуют, рабочее тело описывается моделью идеального газа, теплоемкость рабочего тела постоянна:

$$\dot{W}_{\text{цикл}}/\dot{m} = (h_3 - h_4) - (h_2 - h_1) = c_p[(T_3 - T_4) - (T_2 - T_1)];$$

$$\frac{\dot{W}_{\text{цикл}}}{\dot{m}} = c_p T_1 \left(\frac{T_3}{T_1} - \frac{T_4}{T_3} \frac{T_3}{T_1} - \frac{T_2}{T_1} + 1 \right) = c_p T_1 \left[\frac{T_3}{T_1} - \frac{T_3}{T_1} \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{k-1}{k}} - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} + 1 \right];$$

$$\frac{\partial(\dot{W}_{\text{цикл}}/\dot{m})}{\partial(p_2/p_1)} = \frac{\partial}{\partial\beta} \left[c_p T_1 \left(\frac{T_3}{T_1} - \frac{T_3}{T_1} \left(\frac{1}{\beta} \right)^{\frac{k-1}{k}} - \beta^{\frac{k-1}{k}} + 1 \right) \right] = c_p \frac{k-1}{k} \left[\frac{T_3}{T_1} \left(\frac{1}{\beta} \right)^{\frac{1}{k}} \left(\frac{1}{\beta} \right)^2 - \beta^{-\frac{1}{k}} \right] = 0,$$

откуда следует, что оптимальное значение степени повышения давления при заданных значениях T_1 и T_3 равно

$$\beta = \frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{T_3}{T_1} \right)^{\frac{k}{2(k-1)}}.$$

Влияние необратимости процессов и тепловых потерь на работу установки. Реальные процессы являются необратимыми и сопровождаются потерями энергии вследствие теплообмена, поэтому $T-s$ диаграмма реального процесса выглядит так, как показано на рис. 13.19, а.

Участки 2–3 и 4–1 сопровождаются потерями на трение, их влияние на эффективность процесса относительно невелико, так что можно ограничиться рассмотрением неравновесности процессов 1–2 и 3–4. Влиянием тепловых потерь также можно пренебречь (рис 13.19, б).

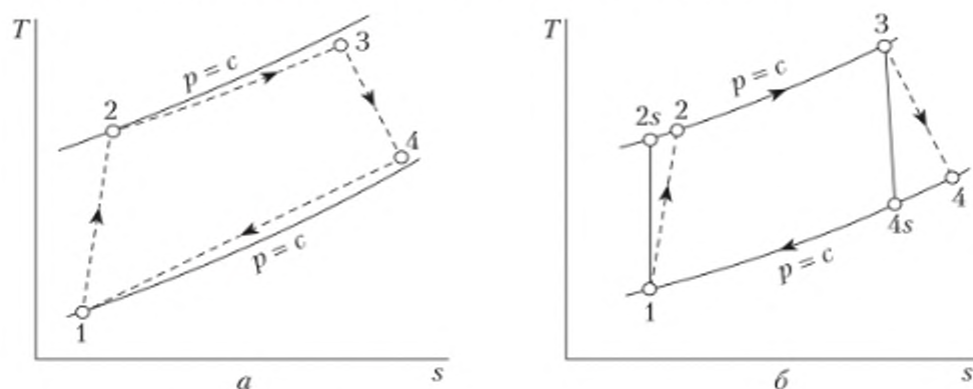


Рис. 13.19. T – s диаграмма реального процесса

Напомним, что изоэнтропные эффективности турбины и компрессора вычисляются по формулам

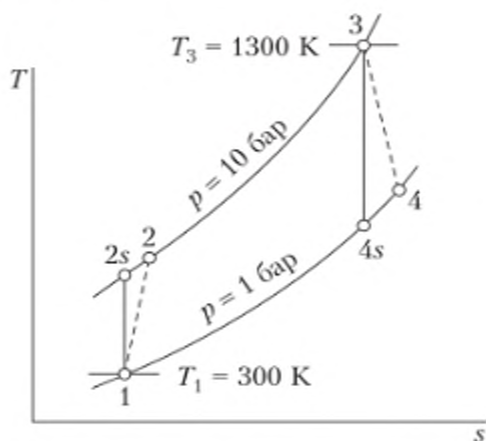
$$\eta_T = \frac{\dot{W}_T / \dot{m}}{(\dot{W}_T / \dot{m})_s} = \frac{h_3 - h_4}{h_3 - h_{4s}}; \quad \eta_K = \frac{(\dot{W}_K / \dot{m})_s}{\dot{W}_K / \dot{m}} = \frac{h_{2s} - h_1}{h_2 - h_1}.$$

Отметим, что наиболее сильное влияние на работу турбины оказывает неравновесность процесса горения.

В следующем примере приведен расчет характеристик цикла Брайтона с учетом неравновесности.

Пример 13.4

Пересчитайте приведенный выше пример анализа цикла Брайтона в предположении, что изоэнтропные эффективности турбины и компрессора равны 80%. Определите термический КПД цикла, отношение мощностей компрессора и турбины и мощность установки.



Решение

Термический КПД установки равен

$$\eta = \frac{\dot{W}_T/\dot{m} - \dot{W}_K/\dot{m}}{\dot{Q}_{in}/\dot{m}}; \quad \frac{\dot{W}_T}{\dot{m}} = \eta_T \left(\frac{\dot{W}_T}{\dot{m}} \right);$$

$$\left(\frac{\dot{W}_T}{\dot{m}} \right)_s = h_3 - h_{4s} = 656 \text{ кДж/кг}; \quad \frac{\dot{W}_T}{\dot{m}} = 525 \text{ кДж/кг};$$

$$\frac{\dot{W}_K}{\dot{m}} = \frac{(\dot{W}_K/\dot{m})_s}{\eta_K}; \quad \left(\frac{\dot{W}_K}{\dot{m}} \right)_s = h_{2s} - h_1 = 286 \text{ кДж/кг}; \quad \frac{\dot{W}_K}{\dot{m}} = 358 \text{ кДж/кг};$$

$$\frac{\dot{W}_K}{\dot{m}} = h_2 - h_1, h_2 = h_1 + \frac{\dot{W}_K}{\dot{m}} = 658 \text{ кДж/кг}; \quad \frac{\dot{Q}_{in}}{\dot{m}} = h_3 - h_2 = 738 \text{ кДж/кг}; \quad \eta = 0,23 [0,46];$$

$$\frac{\dot{W}_K/\dot{m}}{\dot{W}_T/\dot{m}} = 0,68 [0,44]; \quad \dot{W}_u = 1169 \text{ кВт} [2590 \text{ кВт}].$$

В квадратных скобках приведены значения параметров, полученные без учета необратимости процессов.

Газотурбинная установка с регенерацией теплоты. При работе газотурбинной установки возможна ситуация, когда температура газов на выходе турбины гораздо выше температуры окружающей среды. Если выхлоп производится в окружающую среду, происходит потеря потенциальной работы, эксергии. Эту энергию можно использовать, если с помощью теплообменника-рекуператора нагревать воздух, выходящий из компрессора перед входом в камеру сгорания. Схема установки с рекуператором и T - s диаграмма цикла приведены на рис. 13.20.

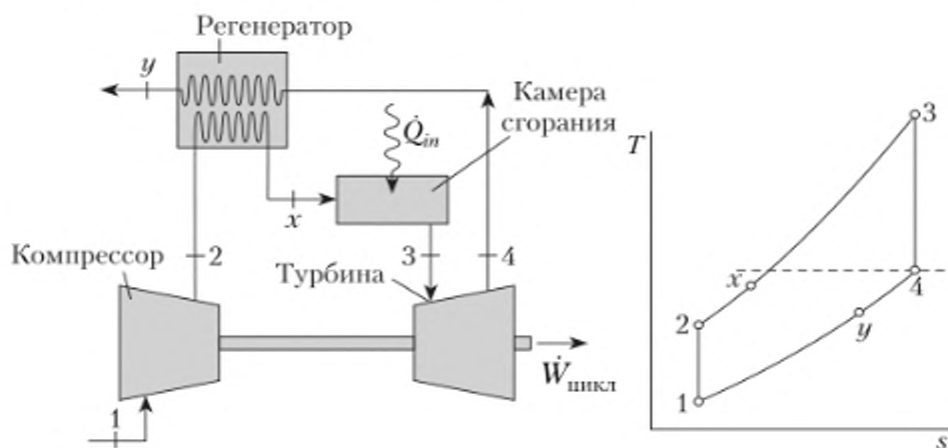


Рис. 13.20. Цикл газотурбинной установки с регенерацией

Газ, отработанный в турбине, охлаждается в теплообменнике от температуры T_4 до T_y , одновременно газ, поступающий из компрессора в камеру сгорания, нагревается от температуры T_2 до T_x . Следовательно, для нагрева единицы массы рабочего тела от внешнего источника до температуры T_3 необходимо подвести меньше тепловой энергии, поскольку нагрев производится от T_x до T_3 , а не от T_2 до T_3 ,

$$\frac{\dot{Q}_{in}}{\dot{m}} = h_3 - h_x < h_3 - h_2.$$

При этом работа цикла не меняется, и эффективность цикла возрастает. Количество теплоты, которое получает газ из компрессора, равно площади под кривой 4–y на изобаре (см. рис. 13.20), или

$$\int_{s_2}^{s_x} T ds = \int_{s_y}^{s_4} T ds.$$

Эффективность рекуператора. Чем выше T_x , тем меньше \dot{Q}_{in}/\dot{m} , поэтому можно экономить топливо, повышая эффективность теплообмена в рекуператоре.

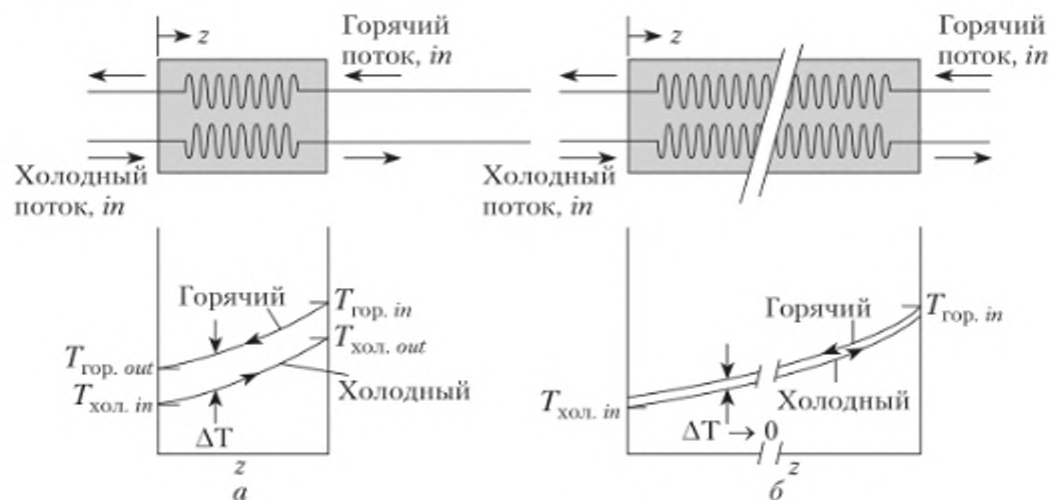


Рис. 13.21. Распределение температуры в реальном (а) и идеальном (б) теплообменниках

Распределение температуры по длине теплообменника показано на рис. 13.21. В реальном теплообменнике разность температур горячего и холодного потоков всегда конечна. Разность температур можно уменьшить, увеличивая поверхность теплообмена или длину теплообменника. Если длина теплообменника стремится к бесконечности, процесс теплообмена можно считать обратимым.

Возвращаясь к вышеприведенной схеме газотурбинной установки, можно заметить, что максимальное значение температуры T_x равно T_4 , оно реализуется в том случае, если рекуператор работает обратимо.

Эффективность рекуператора характеризуется коэффициентом рекуперации

$$\eta_{рек} = \frac{h_x - h_2}{h_4 - h_2} = \frac{\text{Реальное изменение энтальпии рабочего тела в теплообменнике}}{\text{Максимальное изменение энтальпии рабочего тела в теплообменнике}}.$$

Если процесс теплообмена протекает обратимо, коэффициент рекуперации равен 100%. В реальных устройствах коэффициент рекуперации лежит в интервале 60–80%, температура газа на входе в камеру сгорания T_x обычно существенно меньше температуры выхлопных газов T_4 .

Для повышения эффективности рекуператора можно увеличить поверхность теплообмена, при этом следует иметь в виду, что с увеличением протяженности теплообменника растут потери на трение.

Регенеративные газотурбинные установки с повторным нагревом и промежуточным охлаждением. В реальных газотурбинных установках используются:

- турбины с многоступенчатым расширением и повторным нагревом;
- компрессоры с многоступенчатым сжатием и промежуточным охлаждением.

Газовые турбины с повторным нагревом. Как было сказано выше, температура рабочего тела на входе в турбину не должна превышать определенного значения. Температуру на входе в турбину можно контролировать, подавая избыток воздуха в камеру сгорания, поэтому газ на выходе из камеры сгорания содержит еще достаточно кислорода для сжигания дополнительного топлива. Это обстоятельство можно использовать при создании многоступенчатых турбин с промежуточными камерами сгорания. На рис. 13.22 изображены схема турбины с повторным нагревом и $T-s$ диаграмма цикла.

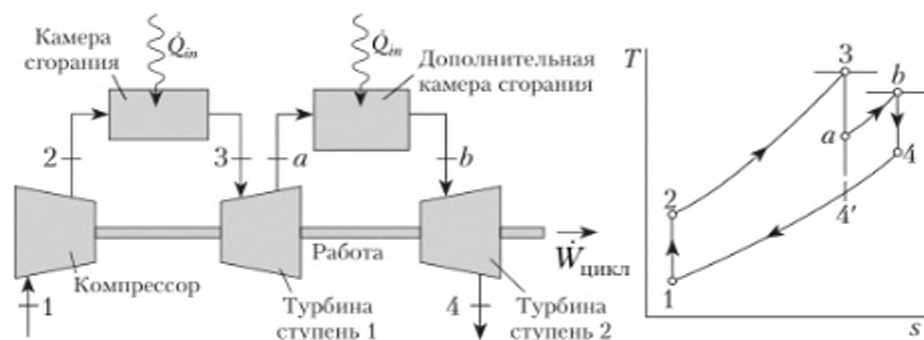


Рис. 13.22. Турбина с повторным нагревом

За счет установки камеры дожигания работу цикла удастся повысить. На $T-s$ диаграмме видно, что после расширения от состояния 3 до состояния a газ изобарно нагревается в камере сгорания от состояния a до состояния b . Затем газ расширяется во второй турбине, совершая дополнительную работу, участок $b-4$. Идеальный цикл Брайтона без подогрева описывается точками 1–2–3–4'. Общая работа двухступенчатой турбины больше работы расширения 3–4'.

Следует иметь в виду, что, несмотря на увеличение работы цикла, термодинамическая эффективность цикла с дополнительным нагревом не обязательно возрастает, поскольку увеличивается и отвод теплоты от системы. Температура на выходе турбины с подогревом (точка 4) выше, чем на выходе турбины без подогрева (точка 4'), поэтому увеличивается потенциал для регенерации тепловой энергии.

Коэффициент полезного действия газовой турбины с повторным нагревом можно оценить по формуле

$$\eta = \frac{(h_3 - h_a) + (h_b - h_4) - (h_2 - h_1)}{(h_3 - h_2) + (h_b - h_a)}$$

Компрессоры с промежуточным охлаждением. Работу цикла можно увеличить за счет уменьшения работы сжатия в компрессоре. Для этой цели используется многоступенчатое сжатие с промежуточным охлаждением. На $p-v$ диаграмме изображены циклы компрессора с промежуточным охлаждением и без него.



Рис. 13.23. $p-v$ диаграмма цикла компрессора:

1–2' – адиабатическое сжатие; 1–2 – сжатие с охлаждением

Площадь под кривой сжатия слева равна удельной работе сжатия.

Как видно из рис. 13.23, если газ охлаждать в процессе сжатия, работа сжатия уменьшается.

В реальных условиях в компрессоре трудно достичь высоких скоростей охлаждения рабочего тела, чтобы существенно снизить работу сжатия. Ситуацию можно улучшить, если процессы сжатия и охлаждения разделить. Схема двухступенчатого компрессора с промежуточным охлаждением показана на рис. 13.24. $p-v$ и $T-s$ диаграммы процесса сжатия газа в двухступенчатом компрессоре приведены на рис. 13.25.

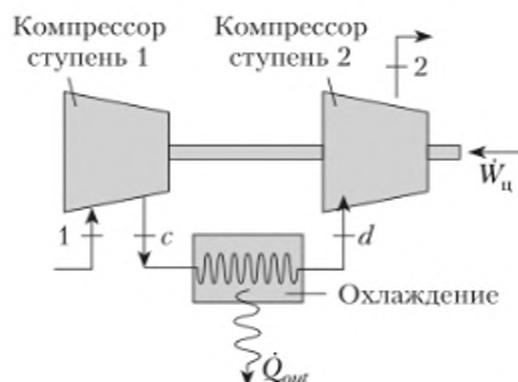


Рис. 13.24. Схема двухступенчатого компрессора с промежуточным охлаждением

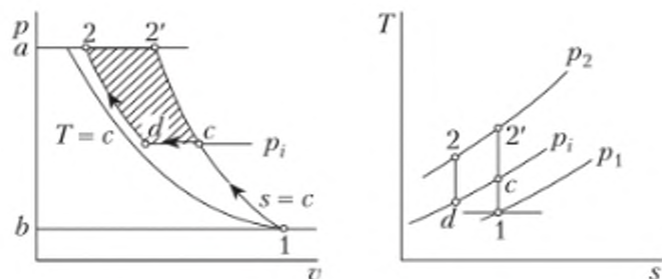


Рис. 13.25. $p-v$ и $T-s$ диаграммы процесса сжатия газа:

1–с – изэнтропное сжатие до давления p_i ; с–d – изобарное охлаждение от T_c до T_d ;
d–2 – изэнтропное сжатие до состояния 2

Работа сжатия газа с охлаждением равна площади фигуры 1–с–d–2–a–b–1 на $p-v$ диаграмме. При сжатии газа без охлаждения работа сжатия равна площади фигуры 1–2'–a–b–1. Соответственно площадь фигуры с–d–2–2'–с характеризует величину уменьшения работы сжатия.

Большие компрессоры имеют несколько ступеней сжатия с охлаждением. Вообще говоря, определение числа ступеней и режимов работы охлаждающих устройств представляет собой задачу оптимизации.

Применение многоступенчатых компрессоров с промежуточным охлаждением в газовых турбинах позволяет увеличить работу цикла за счет уменьшения работы сжатия. Однако термическая эффективность при этом не всегда возрастает, поскольку понижается температура воздуха, поступающего в камеру сгорания. Более низкая температура газа на входе в камеру сгорания может потребовать дополнительного подвода теплоты для обеспечения заданной температуры на входе в турбину.

В следующем примере приведен анализ работы компрессора с промежуточным охлаждением.

Пример 13.5

Воздух с параметрами $p_1 = 1$ бар, $T = 300$ К сжимается до давления 12 бар в двухступенчатом компрессоре с промежуточным охлаждением. Давление в охлаждающем устройстве равно 4 бар. Перед поступлением во вторую ступень воздух охлаждается до температуры 300 К. Сжатие происходит изэнтропно. Полагая, что теплоемкость воздуха постоянна, для стационарного режима определите:

- температуру на выходе второй ступени компрессора;
- работу сжатия на единицу массы рабочего тела для двухступенчатого компрессора;
- работу сжатия на единицу массы рабочего тела для одноступенчатого компрессора.

Решение

Температуру на выходе второй ступени компрессора рассчитаем по формуле

$$T_2 = T_d (p_2 / p_d)^{(k-1)/k}, k = 1,4, T_2 = 411 \text{ К}.$$

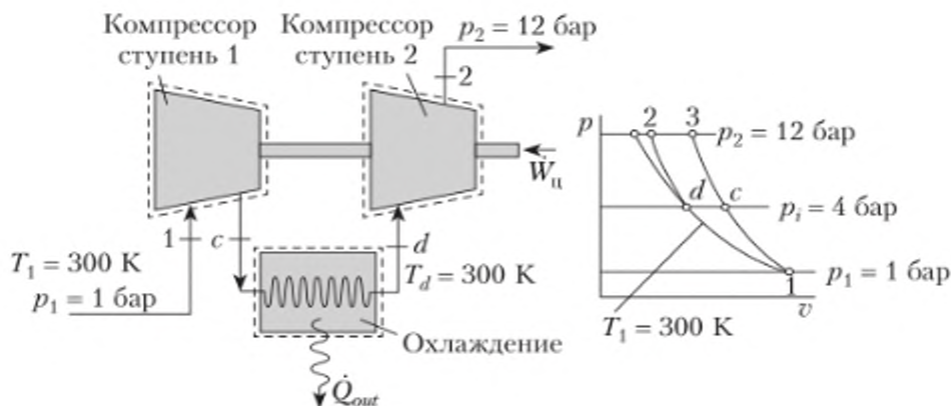
Используя таблицы свойств воздуха, найдем $h_2 = 412$ кДж/кг.

Удельная работа, совершенная двухступенчатым компрессором, равна

$$\dot{W}_K / \dot{m} = (h_c - h_1) + (h_2 - h_d); h_1(300 \text{ К}) = 300 \text{ кДж/кг};$$

$$T_d = T_1, h_d = 300 \text{ кДж/кг}; T_c = T_1 (p_c / p_1)^{(k-1)/k} = 300 \cdot 4^{0,4/1,4} = 446 \text{ К};$$

$$h_c(446 \text{ К}) = 447 \text{ кДж/кг}; \dot{W}_K / \dot{m} = (447 - 300) + (412 - 300) = 259 \text{ кДж/кг}.$$



Рассчитаем удельную работу, совершенную одноступенчатым компрессором:

$$T_2 = T_1(p_2/p_1)^{(k-1)/k} = 610 \text{ K}; h_2(610 \text{ K}) = 618 \text{ кДж/кг};$$

$$\dot{W}_K/\dot{m} = (h_2 - h_1) = 318 \text{ кДж/кг},$$

т.е. за счет промежуточного охлаждения рабочего тела удается почти на 60 кДж/кг уменьшить удельную работу сжатия воздуха компрессором.

В общем случае работу, потребляемую компрессором, можно уменьшить за счет варьирования либо температуры T_d , либо давления p_i . Поэтому можно решить задачу оптимизации, рассчитывая наилучшую температуру T_d для данного значения давления p_i или, наоборот, найти наилучшее значение p_i для данной температуры T_d .

В примере ниже рассмотрен расчет оптимального давления в промежуточном охладителе.

Пример 13.6

Двухступенчатый компрессор работает в стационарном режиме. Известны параметры на входе и давление на выходе компрессора. Температура газа на входе ступеней одинакова. Покажите, что наименьшая удельная работа, потребляемая компрессором, соответствует случаю, когда отношения давлений на входе и выходе в обеих ступенях одинаковы.



Решение

$$\dot{W}_K/\dot{m} = (h_c - h_1) + (h_2 - h_d);$$

полагая, что теплоемкость рабочего тела постоянна, запишем

$$\dot{W}_K/\dot{m} = c_p(T_c - T_1) + c_p(T_2 - T_d) = c_p T_1 \left(\frac{T_c}{T_1} + \frac{T_2}{T_1} - 2 \right),$$

поскольку по условию $T_d = T_1$.

Процессы сжатия считаем изэнтропными, поэтому

$$\begin{aligned} \frac{T_c}{T_1} &= \left(\frac{p_1}{p_1} \right)^k; \quad \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^k \\ \frac{\dot{W}_K}{\dot{m}} &= c_p T_1 \left[\left(\frac{p_1}{p_1} \right)^k + \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^k - 2 \right]; \\ \frac{\partial(\dot{W}_K/\dot{m})}{\partial p_1} &= \frac{\partial}{\partial p_1} \left[c_p T_1 \left[\left(\frac{p_1}{p_1} \right)^k + \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^k - 2 \right] \right] = 0; \\ \frac{c_p T_1}{p_1} \frac{k-1}{k} \left[\left(\frac{p_1}{p_1} \right)^{k-1} - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{k-1} \right] &= 0, \end{aligned}$$

откуда следует, что минимум удельной работы достигается в случае, если $p_1 / p_1 = p_2 / p_1$, что и требовалось доказать.

Повторный нагрев и промежуточное охлаждение. Нагрев рабочего тела между ступенями турбины и его охлаждение между ступенями компрессора позволяют увеличить удельную работу цикла и повысить потенциал для регенерации. Пример газотурбинной установки с двумя ступенями сжатия и двумя турбинами с промежуточным охлаждением и нагревом приведен на рис. 13.26.

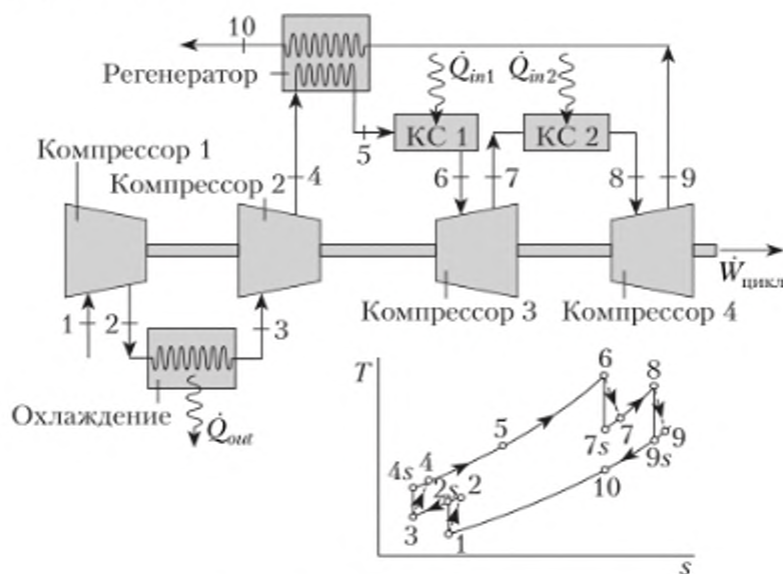


Рис. 13.26. Схема двухступенчатой газотурбинной установки:
КС – камера сгорания

13.4. Газовые турбины в авиации

Газовые турбины широко используются в авиации, поскольку обладают хорошими удельными характеристиками, в частности высоким отношением мощности установки к ее весу. Широкое распространение получили турбореактивные двигатели (рис. 13.27, а).

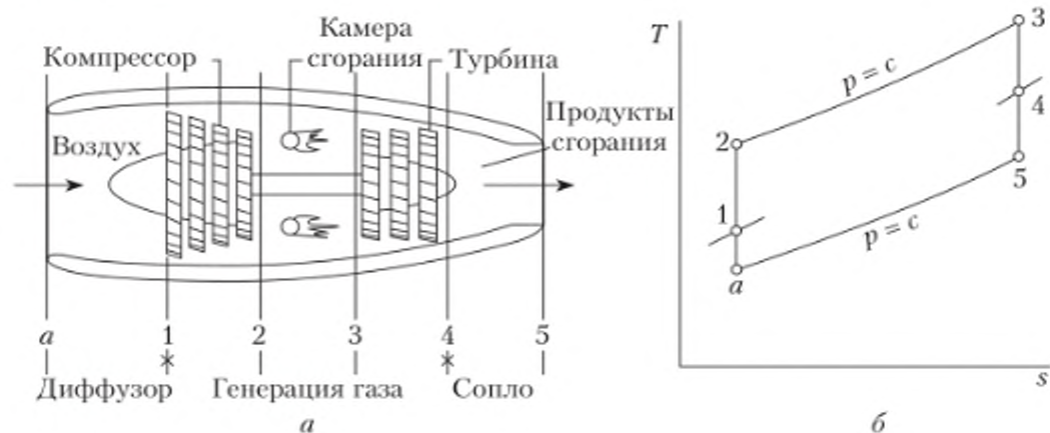


Рис. 13.27. Схема турбореактивного двигателя и $T-s$ диаграмма:

- $a-1$ — рост давления воздуха при торможении в диффузоре;
- $1-2$ — изоэнтропное сжатие воздуха в компрессоре; $2-3$ — нагрев при постоянном давлении в камере сгорания; $3-4$ — изоэнтропное расширение в турбине, сопровождающееся совершением работы; $4-5$ — изоэнтропное расширение рабочего тела в сопловой части

Практически вся мощность турбины в турбореактивном двигателе затрачивается на приведение в действие компрессора и вспомогательных агрегатов. На выходе турбины газ имеет давление, которое значительно больше атмосферного. Далее газ расширяется в сопловой части и с большой скоростью истекает в окружающую среду. Изменение скорости газа V относительно двигателя и создает движущую силу или тягу P :

$$P = (\dot{m}V)_{\text{выход}} - (\dot{m}V)_{\text{вход}} \approx \dot{m}(V_{\text{выход}} - V_{\text{вход}});$$

$$\dot{W} = PV_{\text{самолет}} = \dot{m}(V_{\text{выход}} - V_{\text{вход}})V_{\text{самолет}}.$$

Анализ работы турбореактивного двигателя. $T-s$ диаграмма рабочего цикла турбореактивного двигателя показана на рис. 13.27, б. Рабочим телом является воздух в состоянии идеального газа. Предполагается, что процессы в диффузоре, компрессоре, турбине и сопловой части являются изоэнтропными, а камера сгорания работает при постоянном давлении.

$h-s$ диаграмма рабочего цикла турбореактивного двигателя показана на рис. 13.28.

В типичном термодинамическом анализе турбореактивного двигателя с модельным рабочим телом могут быть заданы: скорость воздуха на входе в диффузор, степень повышения давления в компрессоре, температура

на входе в турбину. Целью термодинамического анализа является определение скорости истечения на срезе сопла и тяги двигателя.

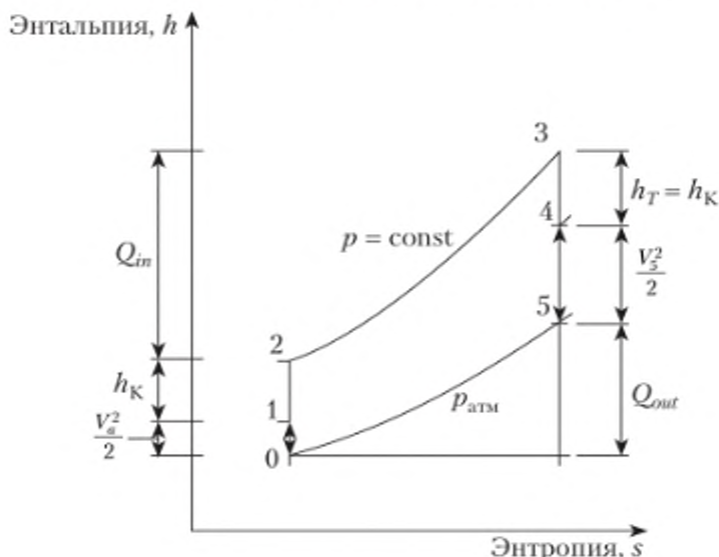


Рис. 13.28. $h-s$ диаграмма рабочего цикла турбореактивного двигателя:

0—1 — удельная кинетическая энергия набегающего потока, $V_{\text{самолет}}^2 / 2$; 1—2 — энергия, потребляемая компрессором; Q_{in} — тепловая энергия, которая выделяется в камере сгорания на участке 2—3 при постоянном давлении; 3—4 — работа турбины, которая затрачивается на приведение в действие компрессора; 4—5 — кинетическая энергия газа на срезе сопла двигателя; Q_{out} — тепловая энергия, уносимая с потоком газа

В следующем примере приведен термодинамический анализ цикла турбореактивного двигателя.

Пример 13.7

Воздух попадает в турбореактивный двигатель при давлении 0,8 бар и температуре 250 К, скорость воздуха на входе в турбину 900 км/ч (250 м/с), степень повышения давления в компрессоре равна 8. Температура рабочего тела на входе в турбину составляет 1300 К, давление на срезе сопла — 0,8 бар. Работа, создаваемая турбиной, расходуется на приведение в действие компрессора. Процессы в диффузоре, компрессоре, турбине и сопловом блоке изоэнтропны, давление в камере сгорания постоянно. Для стационарного режима работы двигателя определите скорость рабочего тела на срезе сопла и давления в основных точках процесса.

Решение

Как и в предыдущих примерах, будем использовать таблицы термодинамических свойств воздуха для определения энтальпии по заданной температуре и температуры по известной энтальпии. Температура рабочего тела меняется в цикле довольно существенно, поэтому будем использовать в расчетах значения показателя адиабаты, усредненные для процесса. Это приближение является очень грубым, но позволяет получить решение достаточно просто.

Энтальпия торможения на входе в диффузор равна

$$h_1 = h_a + V_a^2/2 = 250 + 250^2 \cdot 10^{-3}/2 = 281 \text{ кДж/кг}; T_1 = 281 \text{ К};$$

$$p_1 = p_a (T_1/T_a)^{k/(k-1)} = 0,8(281/250)^{1,4/0,4} = 1,20 \text{ бар}; p_2 = 8 \cdot p_1 = 9,6 \text{ бар};$$

$$T_2 = T_1(p_2/p_1)^{(k-1)/k} = 281 \cdot 8^{0,4/1,4} = 511 \text{ К};$$

$$h_2(511 \text{ К}) = 514 \text{ кДж/кг}; h_3(1200 \text{ К}) = 1278 \text{ кДж/кг};$$

$$p_3 = p_2; \frac{\dot{W}_T}{\dot{m}} = \frac{\dot{W}_K}{\dot{m}},$$

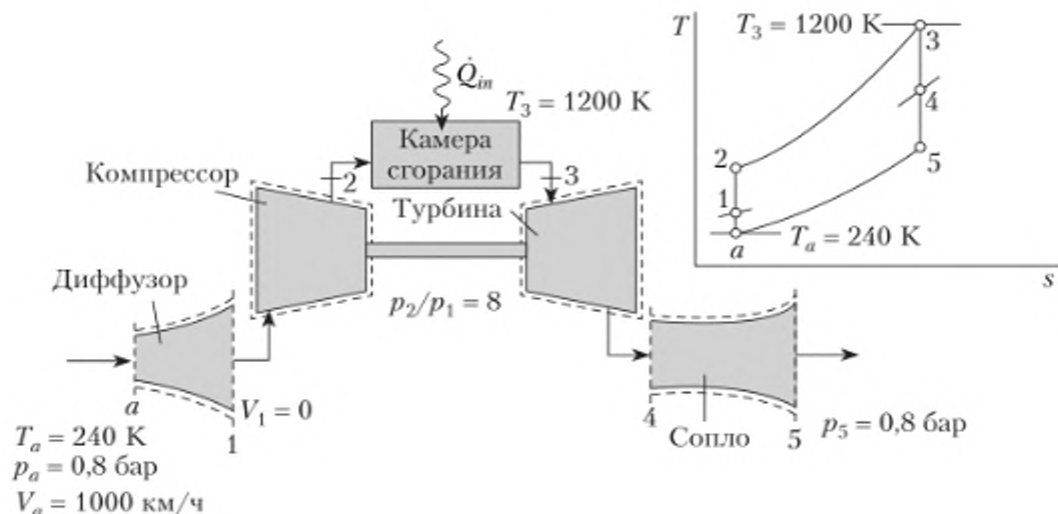
поэтому $h_3 - h_4 = h_2 - h_1$, откуда

$$h_4 = h_3 + h_1 - h_2 = 1278 + 281 - 514 = 1045 \text{ кДж/кг}; T_4 = 1000 \text{ К};$$

$$p_4 = p_3(T_4/T_3)^{k/(k-1)} = 9,6 \cdot (1000/1200)^{1,35/0,35} = 3,5 \text{ бар};$$

$$T_5 = T_4(p_5/p_4)^{(k-1)/k} = 1000 \cdot (0,8/3,5)^{0,35/1,35} = 682 \text{ К};$$

$$h_5(682 \text{ К}) = 695 \text{ кДж/кг}.$$



Из закона сохранения энергии следует, что

$$\dot{m}[(h_4 - h_5) + (V_4^2 - V_5^2)/2] = 0;$$

$$V_4 = 0; V_5 = \sqrt{2(h_4 - h_5)} = \sqrt{2(1045 - 695) \cdot 1000} = 837 \text{ м/с}.$$

13.5. Циклы парогазовых установок

В последние годы в теплоэнергетике все чаще применяются парогазовые установки (ПГУ), имеющие более высокую эффективность по сравнению с энергетическими установками, в которых используются только теплосиловые паровые или теплосиловые газовые циклы.

Парогазовые установки представляют собой комбинацию паротурбинной и газотурбинной установок. Термодинамический цикл парогазовой установки является комбинированным циклом и состоит из цикла паротурбинной установки (цикл Ренкина) и цикла газотурбинной установки (цикл Брайтона). По этой причине комбинированный цикл парогазовой установки иногда называют циклом Ренкина – Брайтона. Цикл парогазовой установки можно считать разновидностью бинарного цикла.

В комбинированных циклах парогазовых установок цикл газотурбинной установки занимает область более высоких температур, соответственно цикл Ренкина расположен в области более низких температур. Такое расположение циклов объясняется следующими обстоятельствами:

1) максимальная температура газа в современных газотурбинных установках (1300–1500°С) существенно выше максимальной температуры пара в цикле Ренкина (550–600°С) паротурбинных установок;

2) тепловую энергию отработанных газов газотурбинных установок, которые имеют температуру 400–600°С, целесообразно использовать в низкотемпературном (паротурбинном) цикле;

3) охлаждение рабочего тела в цикле паротурбинной установки осуществляется в изотермическом процессе при температуре, близкой к температуре окружающей среды.

К настоящему времени предложено несколько вариантов схем парогазовых установок. Общей для всех схем является идея использования теплоты отработанных газов газотурбинной установки в цикле паровой турбины. Наиболее эффективны парогазовые установки с котлом-утилизатором. На рис. 13.29 изображены схема парогазовой установки и $T-s$ диаграмма цикла, построенная в предположении о том, что процессы в турбине, компрессоре и насосе протекают необратимо.

Таким образом, комбинированный цикл парогазовой установки – это бинарный цикл, который состоит из цикла газотурбинной установки 1–2–3–4–5–1 и цикла паротурбинной установки 6–7–7'–8–6. Мощность такой установки равна сумме мощностей газотурбинной и паротурбинной установок.

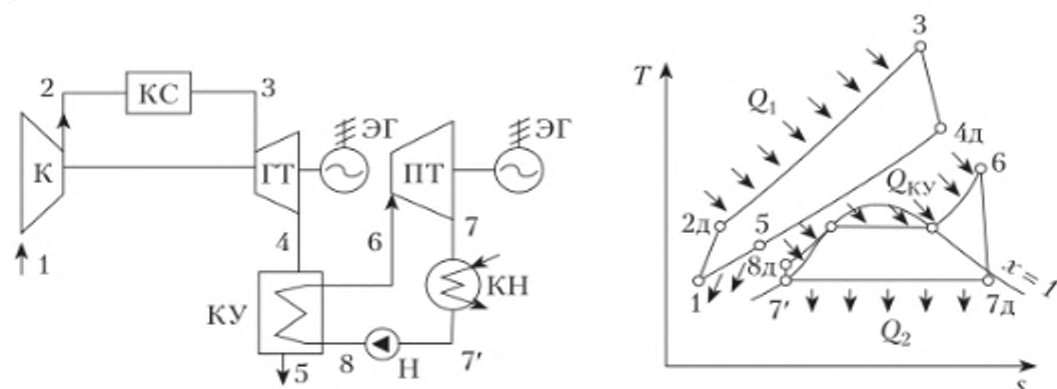


Рис. 13.29. Схема парогазовой установки и $T-s$ диаграмма ее цикла:

К – компрессор; КС – камера сгорания; ЭГ – электрогенератор; ГТ – газовая турбина; ПТ – паровая турбина; КУ – котел-утилизатор; КН – конденсатор; Н – насос

Анализ цикла парогазовой установки. Термический КПД цикла равен отношению суммарной работы цикла к величине подведенной тепловой энергии. Для расчета КПД парогазовой установки удобно использовать соотношение

$$h = \frac{\dot{W}_{\Sigma}}{\dot{Q}_{in}}$$

где $\dot{W}_\Sigma = \sum_i \dot{W}_i$ – суммарная мощность, генерируемая и потребляемая агрегатами ПГУ; \dot{Q}_{in} – тепловой поток, подводимый к установке.

Рассматриваемая парогазовая установка состоит из двух турбин, которые генерируют мощности \dot{W}_{Tr} и \dot{W}_{Tn} , а также двух агрегатов, потребляющих мощность, – насоса (\dot{W}_n) и компрессора (\dot{W}_K). Таким образом, КПД установки равен

$$\eta = \frac{\dot{W}_{Tr} + \dot{W}_{Tn} - \dot{W}_n - \dot{W}_K}{\dot{Q}_{in}}.$$

Если пренебречь изменением кинетической и потенциальной энергии, закон сохранения энергии для потока рабочего тела можно представить в виде

$$dU = dQ - dW_{техн} + \sum_k dm_k^{ГC} h_k, \quad (13.1)$$

где $W_{техн}$ – техническая работа; $dm_k^{ГC}$ – элемент массы, пересекающий границы системы по k -му каналу; h – удельная энтальпия.

Дифференцируя (13.1) по времени, получим

$$\frac{dU}{d\tau} = \dot{Q} - \dot{W}_{техн} + \sum_k \dot{m}_k^{ГC} h_k,$$

где \dot{Q} – тепловой поток; $\dot{W}_{техн}$ – мощность, затрачиваемая на совершение технической работы; $\dot{m}_k^{ГC}$ – потоки массы, пересекающие границы системы.

Очевидно, что для стационарного потока закон сохранения энергии можно представить в виде

$$\dot{W}_{техн} - \dot{Q} = \sum_k \dot{m}_k^{ГC} h_k. \quad (13.2)$$

Рассмотрим, как можно использовать соотношение (13.2) для расчета КПД, предполагая, что турбины, компрессор и насос не обмениваются тепловой энергией с окружающей средой.

1. Для турбины соотношение (13.2) примет вид

$$\dot{W}_T = \dot{m}(h_{in} - h_{out}); \quad \dot{W}_{Tr} = \dot{m}_r(h_3 - h_4); \quad \dot{W}_{Tn} = \dot{m}_n(h_6 - h_7).$$

2. Для компрессора закон сохранения энергии с учетом принятых допущений выглядит так:

$$\dot{W}_K = \dot{m}_r(h_2 - h_1).$$

3. Для насоса

$$\dot{W}_n = \dot{m}_n(h_8 - h_7).$$

4. Наконец, величину теплоты, подведенной к системе, \dot{Q}_{in} , можно выразить через изменение энтальпии таким образом:

$$\dot{Q}_{in} = \dot{m}_r(h_3 - h_2).$$

Таким образом, для того чтобы рассчитать термический КПД парогазовой установки, достаточно знать потоки масс в газотурбинной и паротурбинной установках, а также значения энтальпии рабочего тела в точках 1–8:

$$\eta = \frac{\dot{m}_r(h_3 - h_4) + \dot{m}_n(h_6 - h_7) - \dot{m}_r(h_2 - h_1) - \dot{m}_n(h_8 - h_7)}{\dot{m}_r(h_3 - h_2)}$$

В приведенной схеме расчета не использованы параметры газа в точке 5 (выхлопные газы). При проведении термодинамического анализа значение энергии газов на выходе из газовой турбины может быть использовано для расчета отношения потоков массы в газовой турбинной установке (ГТУ) и ПТУ \dot{m}_n / \dot{m}_r . Поскольку энергия, отдаваемая уходящими газами равна энергии, которая усваивается паром в теплообменнике, справедливо соотношение

$$\dot{m}_r(h_4 - h_5) = \dot{m}_n(h_6 - h_8),$$

откуда

$$\frac{\dot{m}_n}{\dot{m}_r} = \frac{(h_4 - h_5)}{(h_6 - h_8)} \quad (13.3)$$

Удельная энтальпия воды при испарении меняется существенно больше, чем энтальпия продуктов сгорания при охлаждении, поэтому $(h_4 - h_5) / (h_6 - h_8) < 1$. Это означает, что за счет охлаждения 1 кг продуктов сгорания можно нагреть и испарить существенно меньшее количество воды. Используя (13.3), можно определить величину потока массы в паротурбинной установке при заданных значениях параметров продуктов сгорания и известном потоке массы в газотурбинной установке.

Выше рассмотрен самый простой вариант реализации парогазовой установки. Реальные газотурбинные и паротурбинные установки могут иметь различные модификации, за счет которых удается повысить их КПД. В частности, в газотурбинных установках часто применяются промежуточный нагрев, промежуточное охлаждение и регенерация. Поэтому влияние повышения температуры рабочего тела на КПД парогазовой установки зависит от конструктивных особенностей конкретной установки. На рис. 13.30 изображен обобщенный график зависимости КПД парогазовой установки от температуры рабочего тела на входе в турбину газотурбинной установки¹.

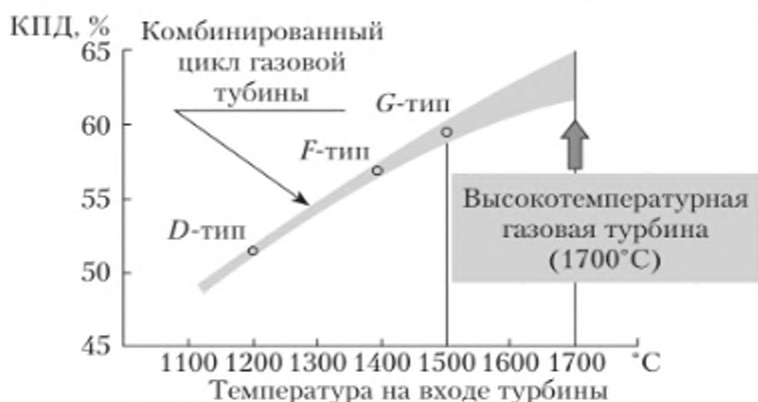


Рис. 13.30. Эффективность парогазовой установки как функция температуры на входе в турбину

¹ Ishikawa M. Development of High Efficiency Gas Turbine Combined Cycle Power Plant // Mitsubishi Heavy Industries, Ltd., Technical Review / M. Ishikawa [et al]. 2008. V. 45. N 1. URL: <http://www.mhi.co.jp/technology/review/pdf/e451/e451015.pdf>.

13.6. Обобщенный цикл Карно

Используя $T-s$ диаграмму, можно показать, что существуют обратимые циклы, отличные от цикла Карно, которые работают с двумя источниками теплоты и имеют такой же термический КПД, как цикл Карно.

Пусть имеется цикл $abcd$ (рис. 13.31), состоящий из двух изотерм ab и cd и двух эквидистантных линий. (В данном случае эквидистантным называют семейство линий, которые при одинаковых температурах имеют равный угловой коэффициент, т.е. $ds/dT = \text{idem}$ при $T = \text{idem}$.) В этом цикле рабочее тело изотермически расширяется от точки a до точки b , поглощая тепловую энергию у горячего источника теплоты:

$$q_1 = T_1(s_b - s_a).$$

Затем в процессе bc рабочее тело охлаждается от T_1 до T_2 , количество отданной на этом участке тепловой энергии q_{bc} численно равно площади фигуры $be'c'cb$. Далее на участке cd рабочее тело сжимается при постоянной температуре T_2 , при этом холодному источнику теплоты передается тепловая энергия

$$q_2 = T_2(s_c - s_d).$$

Наконец после завершения процесса da система возвращается в первоначальное состояние, поглощая тепловую энергию, численное значение которой q_{da} равно площади фигуры $af'd'da$.

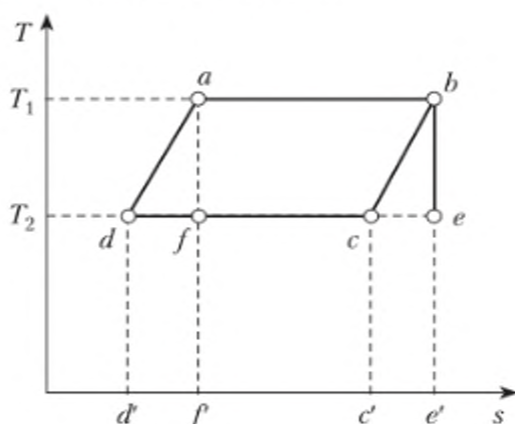


Рис. 13.31. К понятию обобщенного цикла Карно

Поскольку линии bc и ad эквидистантны, площади фигур $be'c'cb$ и $af'd'da$ равны, поэтому численные значения энергии q_{bc} и q_{da} равны по абсолютной величине, т.е. количество теплоты, отданное на участке bc , равно количеству теплоты, полученному на участке da .

Для практической реализации процессов на участках bc и ad целесообразно использовать рекуператор. В этом случае рассмотренный способ использования тепловой энергии называется регенерацией тепла в цикле (в этом случае, вероятно, правильнее говорить «рекуперация тепла»,

но повсеместно используется термин «регенерация»). Конкретные циклы, в которых реализована такая схема (циклы Стирлинга и Эрикссона), рассмотрены ниже.

В рассмотренном цикле $abcd$ с эквидистантными линиями используются два источника теплоты с температурами T_1 и T_2 . Работа цикла осуществляется за счет тепловой энергии q_1 , которую система получает от горячего источника теплоты. Часть этой энергии, равная $q_1 - q_2$, преобразуется в работу, а другая часть, q_2 , передается холодному источнику теплоты,

$$w = q_1 - q_{bc} - q_2 + q_{da},$$

а поскольку $q_{bc} = q_{da}$,

$$w = q_1 - q_2.$$

Термический КПД цикла по определению равен

$$\eta = \frac{q_1 - q_2}{q_2},$$

где $q_1 = T_1(s_b - s_a)$, $q_2 = T_2(s_c - s_d)$.

Вследствие эквидистантности линий bc и ad

$$s_b - s_a = s_c - s_d,$$

поэтому

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_2}.$$

Таким образом, КПД обратимого цикла, осуществляемого между двумя источниками теплоты с температурами T_1 и T_2 , в котором процессы перехода от температуры T_1 к T_2 и обратно происходят эквидистантно с регенерацией теплоты, равен термическому КПД цикла Карно.

Обратимый цикл, состоящий из двух изотермических и двух эквидистантных линий, называют иногда обобщенным циклом Карно. В этом случае обычный цикл Карно можно рассматривать как частный случай обобщенного цикла, в котором нет регенерации тепловой энергии. Другими представителями обобщенного цикла Карно являются рассматриваемые ниже циклы Стирлинга и Эрикссона.

13.7. Циклы Стирлинга и Эрикссона

Особенностью циклов Р. Стирлинга и Дж. Эрикссона является то, что они имеют такую же теоретическую эффективность (термический КПД), что и цикл Карно, $p-v$ и $T-s$ диаграммы которого приведены на рис. 13.32. В обоих циклах повышение эффективности достигается за счет регенерации тепловой энергии.

Цикл Стирлинга. $p-v$ и $T-s$ диаграммы цикла Стирлинга приведены на рис. 13.33.

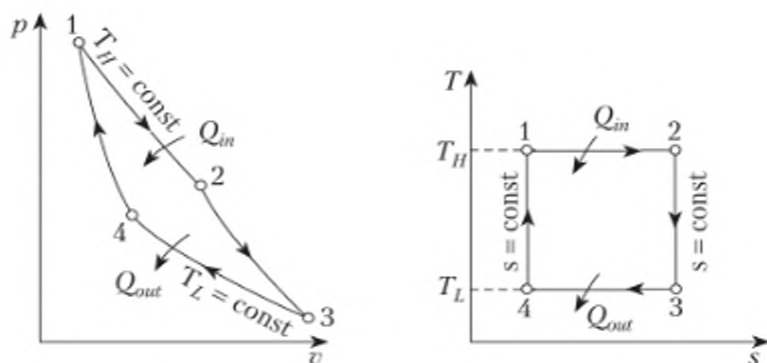


Рис. 13.32. $p-v$ и $T-s$ диаграммы цикла Карно

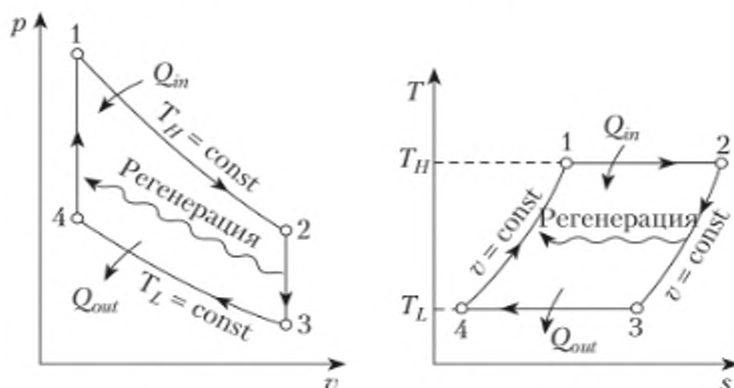
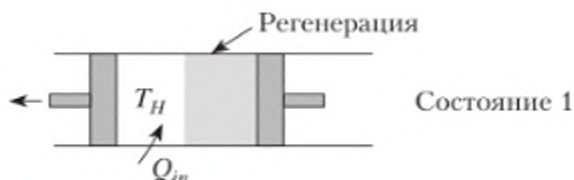


Рис. 13.33. $p-v$ и $T-s$ диаграммы цикла Стирлинга:

1–2 – изотермический процесс; 2–3 – изохорный процесс;
3–4 – изотермический процесс; 4–1 – изохорный процесс

Устройство, позволяющее реализовать цикл Стирлинга, имеет довольно сложную конструкцию. Однако принцип работы подобного устройства можно пояснить следующим образом. Пусть в нашем распоряжении есть цилиндр с двумя поршнями, между которыми находится регенератор. В качестве регенератора выступает пористая среда с большой теплоемкостью. В состоянии 1 весь газ сосредоточен в левой половине поршня. В процессе изотермического расширения на участке 1–2 к газу подводится энергия при температуре T_H . В процессе расширения совершается работа, и давление падает.



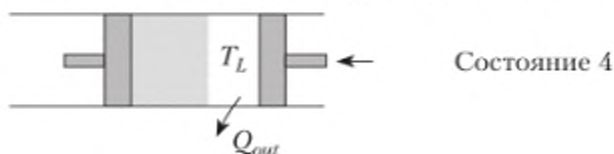
В изохорном процессе 2–3 оба поршня перемещаются вправо, при этом объем между поршнями не меняется, а газ проходит через регенератор, отдавая ему часть теплоты и охлаждаясь до температуры T_L .



На участке 3–4 правый поршень движется влево, сжимая газ, при этом тепло отводится от газа.



Наконец, на участке 4–1 оба поршня движутся влево так, что объем газа между ними остается неизменным. При этом газ проходит через регенератор и нагревается от температуры T_L до T_H . На этом цикл завершается.



Очевидно, что суммарный поток теплоты через регенератор равен нулю, т.е. после завершения цикла регенератор не нагревается и не охлаждается. Энергия, которая передана регенератору на участке 2–3, равна энергии, которую регенератор отдает на участке 4–1.

Цикл Эрикссона. $T-s$ диаграмма цикла Эрикссона напоминает аналогичную диаграмму цикла Стирлинга (рис. 13.34). Термический КПД циклов Стирлинга и Эрикссона равен термическому КПД цикла Карно, если температуры горячего и холодного резервуаров одинаковы:

$$\eta = 1 - \frac{T_L}{T_H}.$$

В реальных устройствах процессы теплообмена в регенераторе протекают необратимо, поэтому КПД ниже теоретического. Вследствие этого циклы Стирлинга и Эрикссона долгие годы имели чисто теоретическое значение. Однако в последнее время были созданы двигатели, в которых удалось реализовать цикл Стирлинга.

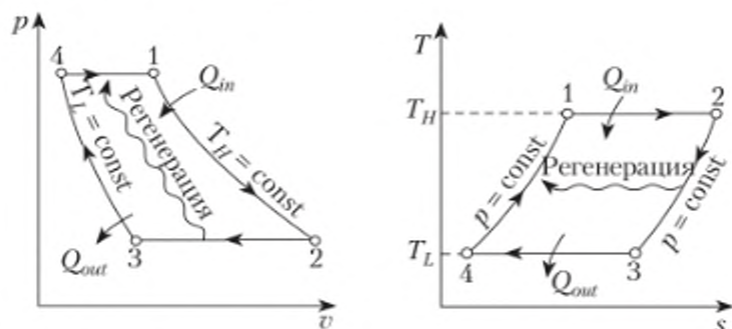


Рис. 13.34. $p-v$ и $T-s$ диаграммы цикла Эрикссона

Возможная схема установки для реализации цикла Эрикссона изображена на рис. 13.35.

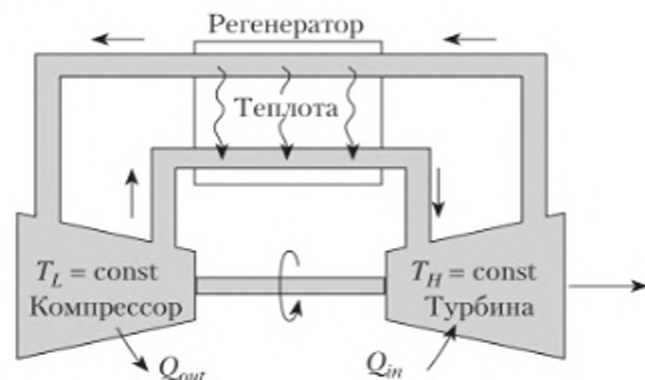


Рис. 13.35. Схема установки для реализации цикла Эрикссона

Двигатели Стирлинга и Эрикссона являются двигателями внешнего сгорания, топливо сгорает в них вне цилиндра. К преимуществам двигателя *внешнего* сгорания можно отнести то, что они менее зависят от вида топлива, процесс горения можно организовать более эффективно, обеспечив минимальное количество выбросов токсичных газов в окружающую среду. Такие двигатели работают по замкнутому циклу, рабочее тело остается в двигателе, поэтому есть возможность выбрать рабочее тело с наилучшими эксплуатационными характеристиками (обычно для этой цели выбирают водород или гелий).

13.8. Цикл ракетного двигателя

В жидкостных и твердотопливных ракетных двигателях химическая энергия топлива преобразуется в кинетическую энергию потока газов. Поток газов, истекая из сопла двигателя, создает реактивную тягу (рис. 13.36).

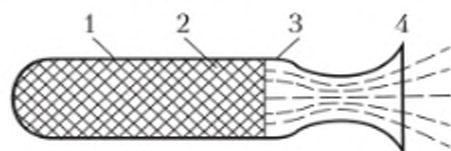


Рис. 13.36. Схема твердотопливного двигателя

В момент запуска двигателя давление в камере сгорания повышается от точки 1 до точки 2 (рис. 13.37).

Процесс горения протекает при постоянном давлении на участке 2–3. Далее на участке 3–4 происходит адиабатное расширение продуктов сгорания. В реальном двигателе отработанные газы выбрасываются в окружающую среду, однако для удобства термодинамического анализа цикл замыкают отрезком изобары 4–1, мысленно предполагая, что рабочее тело охлаждается при постоянном давлении.

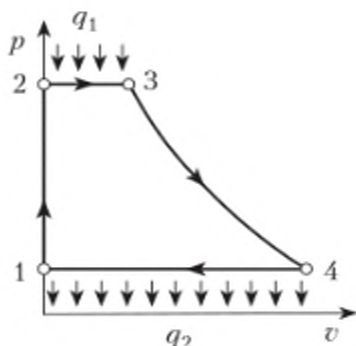


Рис. 13.37. p - v диаграмма цикла ракетного двигателя

Цикл жидкостного ракетного двигателя аналогичен циклу твердотопливного двигателя.

Термический КПД ракетного двигателя можно рассчитать, зная энтальпию рабочего тела в точках 3 и 4, на входе и выходе сопла,

$$\eta = \frac{h_3 - h_4}{h_3} = 1 - \frac{h_4}{h_3}.$$

В то же время, предполагая, что течение газа является изоэнтропным, можно записать

$$h_3 - h_4 = V^2/2,$$

поэтому

$$\eta = \frac{V^2}{2h_3},$$

где V — скорость продуктов сгорания на срезе сопла.

Резюме

Во многих теплосиловых установках рабочим телом является газ. По способу использования энергии рабочего тела теплосиловые установки можно разделить на поршневые двигатели и турбины. В зависимости от того, каким образом подводится тепловая энергия к рабочему телу, двигатели делятся на две группы: внутреннего сгорания и внешнего сгорания.

Источник теплоты находится внутри двигателя внутреннего сгорания, поэтому отпадает необходимость в больших теплообменных поверхностях. За счет этого двигатели внутреннего сгорания относительно компактны. Недостатками ДВС являются необходимость использования кривошипно-шатунного механизма для преобразования возвратно-поступательного движения во вращательное и сравнительно низкая средняя скорость рабочего тела относительно двигателя, что не позволяет сосредоточить большую мощность в поршневом двигателе внутреннего сгорания.

КПД цикла Отто приближенно можно рассчитать по формуле

$$\eta = 1 - \frac{1}{r^{k-1}},$$

где r — степень сжатия.

КПД цикла Дизеля определяется соотношением

$$\eta = 1 - \frac{1}{r^{k-1}} \left[\frac{r_c^k - 1}{k(r_c - 1)} \right],$$

где r_c — степень предварительного расширения.

Цикл газотурбинной установки состоит из тех же процессов, что и цикл поршневого двигателя внутреннего сгорания, но в поршневом двигателе отдельные процессы происходят последовательно в одном элементе двигателя — цилиндре, а в газотурбинной установке эти процессы осуществляются в различных элементах данной установки. Поэтому условия работы элементов газотурбинной установки являются более равномерными.

Увеличение давления повышает эффективность цикла Брайтона, однако чем выше давление, тем больше температура рабочего тела на входе в турбину. В реальных газотурбинных установках используются турбины с многоступенчатым расширением и повторным нагревом, а также компрессоры с многоступенчатым сжатием и промежуточным охлаждением. Газовые турбины широко используются в авиации, поскольку обладают хорошими удельными характеристиками, в частности высоким отношением мощности установки к ее весу.

Парогазовые установки представляют собой комбинацию паротурбинной и газотурбинной установок. Термодинамический цикл парогазовой установки является комбинированным циклом и состоит из цикла паротурбинной установки (цикл Ренкина) и цикла газотурбинной установки (цикл Брайтона).

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Каковы достоинства и недостатки поршневых двигателей?
2. Каков физический смысл среднего эффективного давления?
3. Что такое индикаторная диаграмма?
4. В чем главная особенность двигателей внутреннего сгорания?
5. В чем особенности цикла Отто?
6. Изобразите модельный цикл Отто в координатах $p-v$ и $T-s$.
7. В чем особенности цикла Дизеля?
8. Изобразите модельный цикл Дизеля в координатах $p-v$ и $T-s$.
9. В чем особенности цикла двигателя со смешанным сгоранием?
10. Чем отличается реальный цикл поршневого ДВС от идеализированного цикла?
11. Верно ли утверждение, что эффективность автомобильного двигателя повышается на морозе?
12. Когда автомобиль едет по горной дороге, мощность его двигателя меньше, чем при езде по равнине. Почему?
13. Перечислите достоинства и недостатки газотурбинной установки.
14. Изобразите схему газотурбинной установки и опишите принцип ее работы.
15. Изобразите модельный цикл Брайтона в координатах $p-v$ и $T-s$.
16. Как влияет давление на эффективность цикла Брайтона?
17. Как можно повысить эффективность работы газотурбинной установки?
18. В чем преимущества и недостатки многоступенчатого компрессора?
19. Идеальные циклы Брайтона и Ренкина состоят из одних и тех же процессов, но на $T-s$ диаграмме они выглядят по-разному. Почему?
20. Воздух, поступающий в турбореактивный двигатель, сжимается в диффузоре и компрессоре. За счет чего достигается повышение давления?
21. Изобразите схему парогазовой установки.
22. Изобразите модельный цикл парогазовой установки в координатах $T-s$.
23. В чем заключаются преимущества парогазовых установок?

24. Что такое обобщенный цикл Карно?
25. Приведите описание цикла Стирлинга.
26. Где используется цикл Стирлинга?

Задачи для самостоятельного решения

1. Температура нагревателя рабочего тела двигателя, в котором реализован цикл Стирлинга, равна 700°C , температура отработанных газов — 40°C . Мощность двигателя — 12 л.с., подводимый для нагрева рабочего тела тепловой поток — 23 кВт. Определите термический КПД двигателя и оцените величину потерь энергии.

2. В 1853 г. Дж. Эрикссон сконструировал двигатель мощностью 300 л.с., в котором в качестве рабочего тела использовался воздух, а в качестве источника энергии — каменный уголь. Оцените термический КПД двигателя Эрикссона, если для совершения 1 кВт·ч работы необходимо было сжечь 0,91 кг угля с теплотворной способностью 28 МДж/кг.

3. В идеальном цикле Отто рабочим телом является воздух. Заданы значения температуры и давления в начале цикла, степень сжатия и максимальная температура цикла. Определите температуру и давление в конце каждого процесса цикла, термический КПД и среднее эффективное давление цикла.

4. Степень сжатия рабочего тела в идеальном цикле Отто равна 11. Воздух, нагретый до 20°C , попадает в цилиндр двигателя при давлении 105 кПа. Определите термический КПД цикла и скорость подвода тепловой энергии к рабочему телу, которая обеспечивает мощность 180 кВт.

5. Определите среднее эффективное давление в идеальном цикле Отто, в котором в качестве рабочего тела выступает воздух. Перед началом сжатия газа его давление равно 98 кПа, температура — 18°C , в конце сжатия температура воздуха равна 1100 К. Степень сжатия равна 9.

6. В идеальном цикле Отто рабочим телом является воздух. Минимальная температура цикла равна 300 К, максимальная — 1350 К, степень сжатия равна 8. Учитывая зависимость теплоемкости от температуры, определите удельное количество теплоты, передаваемой воздуху при нагреве. Сравните термические КПД цикла Отто и цикла Карно для заданного диапазона температур.

7. В идеальном цикле Отто рабочим телом является воздух. Степень сжатия равна 7. Давление воздуха в начале сжатия равно 95 кПа, температура — 22°C , рабочий объем цилиндра — 4 дм^3 . Максимальная температура цикла — 1400 К. Определите работу, совершенную двигателем за один цикл, и количество теплоты, уносимое с выхлопными газами. Рассчитайте термический КПД и среднее эффективное давление цикла.

8. В идеальном цикле Дизеля рабочим телом является воздух, который сжимается в 18 раз. Степень предварительного расширения — 2,5, рабочий объем цилиндра — 1800 см^3 . Воздух попадает в цилиндр при давлении 1 бар с температурой 300 К. Определите температуру и давление воздуха в конце каждого процесса цикла, работу, выполняемую за цикл, термический КПД цикла, среднее эффективное давление.

9. Степень сжатия рабочего тела в идеальном цикле Дизеля равна 17, степень предварительного расширения — 1,5. Определите максимальную температуру воз-

духа в цикле и скорость подвода теплоты к рабочему телу, которая обеспечивает мощность, равную 180 л.с. Воздух попадает в цилиндр двигателя при давлении 1 бар с температурой 290 К.

10. Дизельный двигатель, в котором в качестве рабочего тела используется воздух, имеет степень сжатия, равную 20. Давление воздуха в начале сжатия равно 1 бар, температура — 20°С. Определите термический КПД цикла и среднее эффективное давление, если максимальная температура цикла не должна превышать 1900°С.

11. Рабочим телом в идеальном цикле Тринклера является воздух, который поступает в цилиндр при давлении 1 бар с температурой 22°С. Определите термический КПД цикла и среднее эффективное давление, если степень повышения давления равна 1,6, степень предварительного расширения составляет 1,3.

12. В идеальном цикле Брайтона в качестве рабочего тела используется воздух. Температура воздуха на входе в компрессор равна 20°С, на входе турбины температура воздуха — 1100 К. Степень повышения давления равна 10. Определите температуру на выходе компрессора, термический КПД цикла, отношение мощностей компрессора и турбины.

13. В идеальном цикле Брайтона в качестве рабочего тела используется воздух. Минимальная температура цикла — 300 К, максимальная — 1100 К. Максимальное давление, достигаемое во время реализации цикла, равно 25 бар, минимальное — 1 бар. Определите удельную работу цикла и его термический КПД.

14. В авиационном двигателе реализован цикл Брайтона со степенью повышения давления, равной 10. Рабочим телом является воздух, к которому подводится тепловая энергия со скоростью 450 кДж/с, поток массы воздуха равен 1 кг/с. В начале сжатия давление воздуха — 0,6 бар, температура — 270 К. Определите мощность двигателя и его термический КПД.

15. В газотурбинной установке реализован идеальный цикл Брайтона. В качестве рабочего тела используется воздух, который поступает в компрессор с объемной скоростью 6 м³/с при давлении 1 бар с температурой 20°С. Степень повышения давления в компрессоре равна 9, температура газа на входе в турбину — 1500 К. Определите термический КПД цикла и мощность газотурбинной установки.

16. Решите предыдущую задачу, полагая, что изэнтропные эффективности турбины и насоса равны 82%. Как влияет учет необратимости процессов в компрессоре и турбине на вычисленные значения термического КПД и мощности ГТУ?

17. В газотурбинной установке реализован идеальный цикл Брайтона с повторным нагревом и регенерацией теплоты. В качестве рабочего тела используется воздух, который поступает в компрессор с объемной скоростью 6 м³/с при давлении 1 бар с температурой 20°С. Давление в компрессоре повышается до 9 бар, температура газа на входе в турбину первой ступени равна 1500 К. Газ расширяется в турбине до давления 3 бар, затем изобарно нагревается до 1500 К. Определите термический КПД цикла, полагая, что эффективность регенератора равна 100%.

18. Воздух с параметрами $p_1 = 1$ бар, $t = 20^\circ\text{C}$ сжимается до давления 12 бар в двухступенчатом компрессоре с промежуточным охлаждением. Давление в охлаждающем устройстве равно 3 бар. Перед поступлением во вторую ступень воздух охлаждается до температуры 20°С. Полагая, что сжатие происходит изэнтропно, а теплоемкость

воздуха постоянна, для стационарного режима определите температуру на выходе второй ступени компрессора, работу на единицу массы рабочего тела, подведенную к компрессору, работу на единицу массы рабочего тела для одноступенчатого компрессора.

19. Мощность парогазовой установки равна 60 МВт. Воздух поступает в компрессор ГТУ с давлением 1 бар, температурой 20°С, а затем изоэнтропно сжимается до 10 бар. В турбину воздух попадает с температурой 1300 К, где изоэнтропно расширяется до давления 1 бар, затем проходит через теплообменник, охлаждается и попадает в окружающую среду с температурой 400 К. Пар попадает в турбину паросиловой установки с давлением 7 бар и температурой 750 К, где изоэнтропно расширяется до давления 0,1 бар. Вода поступает в насос в состоянии насыщенной жидкости с давлением 0,1 бар. Определите потоки масс воздуха и воды, мощности паросиловой и газотурбинной установок.

20. Воздух попадает в турбореактивный двигатель при давлении 0,9 бар и температуре 250 К, скорость воздуха на входе в турбину — 800 км/ч, степень повышения давления в компрессоре равна 8. Температура рабочего тела на входе в турбину составляет 1300 К, давление на срезе сопла — 0,9 бар. Работа, создаваемая турбиной, расходуется на приведение в действие компрессора. Процессы в диффузоре, компрессоре, турбине и сопловом блоке изоэнтропны, давление в камере сгорания постоянно. Для стационарного режима работы двигателя определите скорость рабочего тела на срезе сопла и давления в основных точках процесса.

21. Напишите реферат о применении цикла Стирлинга в современных энергетических установках.

Глава 14

ХОЛОДИЛЬНИКИ И ТЕПЛОВЫЕ НАСОСЫ

В результате изучения материала данной главы студент должен:

знать

- основные требования, предъявляемые к хладагентам парокомпрессионных холодильных установок;

- что такое газокompрессионный цикл;

- что собой представляют тепловые насосы;

уметь

- выполнять термодинамический анализ идеального и реального цикла парокомпрессионной холодильной установки;

владеть

- навыками использования таблиц теплофизических свойств веществ для расчета основных параметров процессов парокомпрессионной холодильной установки.

Ключевые слова: парокомпрессионный цикл, газокompрессионный цикл, испаритель, компрессор, конденсатор, дроссель-клапан, тепловой насос, термотрансформатор.

В этой главе рассмотрены вопросы реализации термодинамических циклов в холодильных установках и тепловых насосах. Приводится термодинамический анализ цикла идеальной и реальной парокомпрессионных холодильных установок. Перечислены основные требования к хладагентам парокомпрессионных установок. Описан газокompрессионный цикл. Кратко изложена концепция теплового насоса. Рассмотрены вопросы трансформации тепловой энергии.

14.1. Парокомпрессионные холодильные установки

Холодильные установки предназначены для охлаждения некоторого объема пространства. Рассмотрим вначале возможность использования цикла Карно в холодильных установках. Схема такой установки и соответствующая $T-s$ диаграмма приведены на рис. 14.1.

Рабочее тело, используемое в холодильных установках, называется хладагентом, он попадает в испаритель в состоянии 4. В испарителе часть хладагента испаряется (точка 1). Затем хладагент адиабатно сжимается в компрессоре до состояния насыщенного пара (точка 2), при этом его температура возрастает от T_C до T_H . На участке 2–3 хладагент конденсируется в изобарно-изотермическом процессе. Затем хладагент проходит через турбину, в которой адиабатно расширяется, и цикл замыкается.

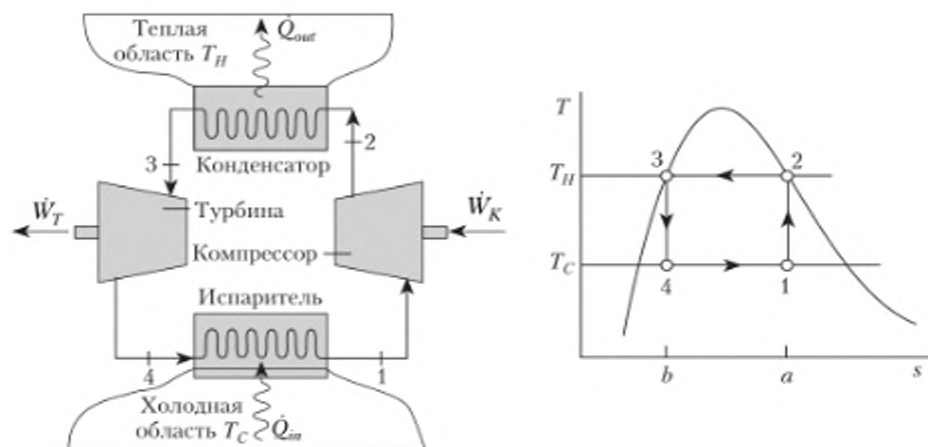


Рис. 14.1. Схема установки для реализации цикла Карно и соответствующая $T-s$ диаграмма

Поскольку предполагается, что все процессы являются обратимыми, площади фигур на $T-s$ диаграмме можно интерпретировать как количества переданной теплоты. В частности, площадь фигуры 1– a – b –4–1 характеризует тепло, подведенное к хладагенту от охлаждаемого объема на единицу массы рабочего тела. Площадь фигуры 2– a – b –3–2 характеризует тепло, которое отводится от хладагента в окружающую среду. Площадь фигуры 1–2–3–4–1 характеризует работу цикла, которая равна разнице работ компрессора и турбины.

Холодильный коэффициент идеального цикла Карно равен

$$\beta_{\max} = \frac{\dot{Q}_{in}/\dot{m}}{\dot{W}_K/\dot{m} - \dot{W}_T/\dot{m}} = \frac{\text{Пл. } 1-a-b-4-1}{\text{Пл. } 1-2-3-4-1} = \frac{T_C(s_a - s_b)}{(T_H - T_C)(s_a - s_b)} = \frac{T_C}{T_H - T_C}.$$

Если учесть некоторые особенности реальных процессов, соответствующий цикл Карно в координатах $T-s$ будет выглядеть так, как показано на рис. 14.2.



Рис. 14.2. Реальный и идеальный циклы Карно в координатах $T-s$

Для того чтобы хладагент мог отдать тепло в окружающую среду, его температура должна быть выше температуры окружающей среды. Для того

чтобы охлаждаемый объект мог отдать тепло хладагенту, его температура должны быть выше температуры хладагента. Разница температур может составлять несколько градусов.

Холодильный коэффициент реального цикла Карно равен

$$\beta = \frac{\text{Пл. } 1'-a-b-4'-1'}{\text{Пл. } 1'-2'-3'-4'-1'} = \frac{T'_C}{T'_H - T'_C} < \beta_{\max}$$

Как видно из $T-s$ диаграммы, в компрессоре сжимается влажный пар. Присутствие капель в сжимаемой смеси ухудшает условия работы компрессора, приводя к ускоренному износу оборудования. В реальных устройствах желательно сжимать перегретый пар (сухое сжатие).

Работа расширения на участке $3'-4'$ относительно невелика, поэтому в холодильниках малой мощности турбину целесообразно заменить дроссельным клапаном (рис. 14.3).

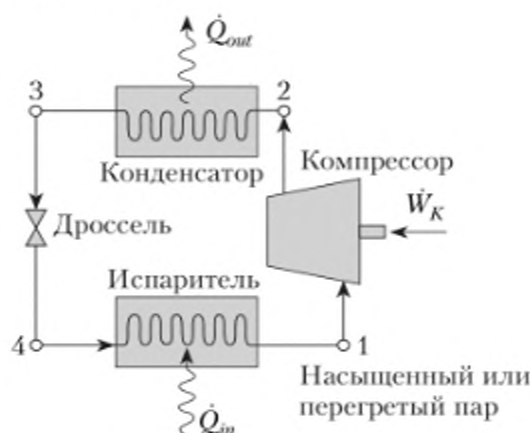


Рис. 14.3. Схема холодильной установки с дроссельным клапаном

Термодинамический анализ идеального цикла парокомпрессионной установки. Рассмотрим стационарный режим работы парокомпрессионной установки, предполагая, что процесс сжатия рабочего тела в компрессоре протекает обратимо, изменением кинетической и потенциальной энергии рабочего тела можно пренебречь.

Испаритель.

$$\frac{\dot{Q}_m}{\dot{m}} = h_1 - h_4,$$

где \dot{Q}_m — холодопроизводительность, количество теплоты, отбираемой в единицу времени от охлаждаемого объема.

Компрессор. После испарителя хладагент сжимается в компрессоре, мощность которого связана с изменением энтальпии соотношением

$$\frac{\dot{W}_K}{\dot{m}} = h_2 - h_1.$$

Конденсатор. В конденсаторе хладагент отдает тепло в окружающую среду:

$$\frac{\dot{Q}_{out}}{\dot{m}} = h_2 - h_3.$$

Дроссель-клапан. В процессе адиабатного дросселирования энтальпия рабочего тела не меняется, $h_4 = h_3$, а давление падает, $p_4 < p_3$. Рабочее тело на выходе дроссель-клапана представляет собой парожидкостную систему.

Холодильный коэффициент парокомпрессионной холодильной установки можно рассчитать по формуле

$$\beta = \frac{\dot{Q}_{in}/\dot{m}}{\dot{W}_K/\dot{m}} = \frac{h_1 - h_4}{h_2 - h_1}.$$

$T-s$ диаграмма идеального цикла парокомпрессионной установки приведена на рис. 14.4.

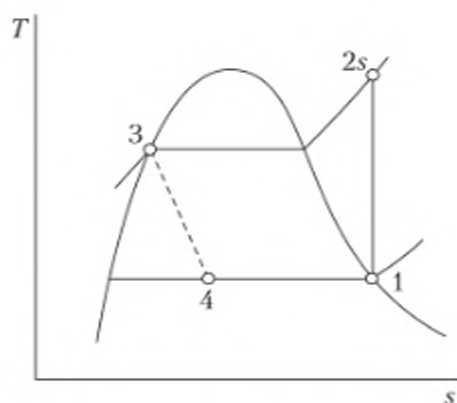


Рис. 14.4. $T-s$ диаграмма идеального цикла парокомпрессионной установки:

- 1–2s – изэнтропное сжатие; 2s–3 – отвод тепла от хладагента в конденсаторе;
- 3–4 – процесс дросселирования с образованием двухфазной смеси;
- 4–1 – передача тепла от охлаждаемого объекта к хладагенту

Предполагается, что все процессы протекают обратимо, кроме процесса дросселирования, который необратим принципиально.

В следующем примере приведен расчет характеристик идеального парокомпрессионного цикла¹.

Пример 14.1

Фреон-134а используется в качестве рабочего тела в цикле охлаждения. В камере холодильника поддерживается температура 0°C , температура воздуха в помещении – 26°C . Насыщенный пар поступает в компрессор при 0°C , а насыщенная жидкость покидает конденсатор при 26°C . Массовая скорость хладагента равна 70 г/с . Определите мощность компрессора, холодопроизводительность, холодильный коэффициент и КПД цикла Карно.

¹ Moran M.J. Fundamentals of Engineering Thermodynamics. Wiley, 2010.

Решение

В таблицах термодинамических свойств фреона-134а находим

$$h_1 = 247 \text{ кДж/кг}; s_1 = 0,919 \text{ кДж/(кг} \cdot \text{К)}; p_2(299 \text{ К}) = 6,853 \text{ бар}.$$

Точку 2s можно найти как пересечение изобары $p_2 = \text{const}$ и изоэнтропы $s_1 = \text{const}$.
Энтальпия рабочего тела в этой точке

$$h_{2s} = 264,7 \text{ кДж/кг}.$$

Энтальпия хладагента в точке 3

$$h_3(299 \text{ К}) = 85,8 \text{ кДж/кг}; h_4 = h_3.$$

Мощность компрессора рассчитаем по формуле

$$\dot{W}_K = \dot{m}(h_{2s} - h_1) = 0,07(264,7 - 247) = 1,24 \text{ кВт}.$$

Холодопроизводительность равна

$$\dot{Q}_m = \dot{m}(h_1 - h_4) = 0,07(247 - 85,8) = 11,3 \text{ кВт}.$$

Холодильный коэффициент

$$\beta = \frac{\dot{Q}_m}{\dot{W}_K} = \frac{h_1 - h_4}{h_{2s} - h_1} = 9,1.$$

Для цикла Карно

$$\beta_{\text{max}} = \frac{T_C}{T_H - T_C} = 10,5.$$

Термодинамический цикл реальной холодильной парокомпрессионной установки. В реальной парокомпрессионной установке процессы теплообмена протекают неравновесно, поскольку всегда существует конечная разность температур между рабочим телом, охлаждаемым объектом и окружающей средой (рис. 14.5).

Изоэнтропную эффективность компрессора можно рассчитать по формуле

$$\eta_K = \frac{(\dot{W}_K/\dot{m})_s}{\dot{W}_K/\dot{m}} = \frac{h_{2s} - h_1}{h_2 - h_1}.$$

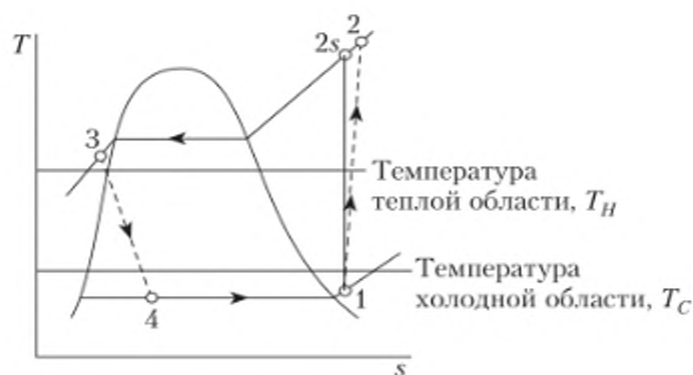
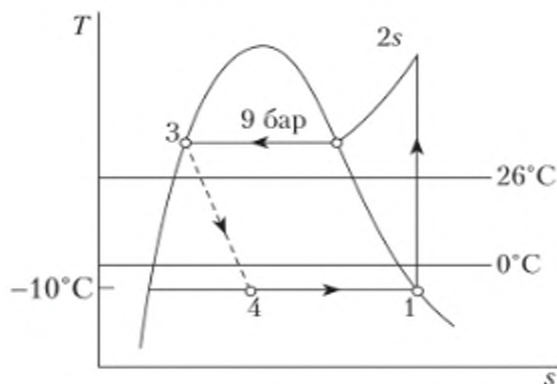


Рис. 14.5. $T-s$ диаграмма цикла реальной холодильной парокомпрессионной установки

В примере ниже рассмотрено влияние необратимости теплообмена на эффективность цикла¹.

Пример 14.2

Попытаемся модифицировать пример 14.1, предполагая, что насыщенный пар поступает в компрессор при -10°C , а насыщенная жидкость вытекает из конденсатора при давлении 9 бар. Определите мощность компрессора, холодопроизводительность и холодильный коэффициент.



Решение

$$h_1(263\text{ K}) = 241\text{ кДж/кг}; s_1 = 0,9253\text{ кДж/(кг}\cdot\text{K)}.$$

В точке 2s давление 9 бар и $s_2 = s_1$, из таблиц находим

$$h_{2s} = 272\text{ кДж/кг}; h_3 = 100\text{ кДж/кг}; h_4 = h_3,$$

дросселирование.

Мощность компрессора

$$\dot{W}_K = \dot{m}(h_{2s} - h_1) = 2,17\text{ кВт} [1,24\text{ кВт}].$$

Холодопроизводительность

$$\dot{Q}_{in} = \dot{m}(h_1 - h_4) = 9,9\text{ кВт} [11,3\text{ кВт}].$$

Холодильный коэффициент

$$\beta = \frac{\dot{Q}_{in}}{\dot{W}_K} = 4,56 [9,1].$$

В квадратных скобках для сравнения приведены значения, полученные в примере 14.1.

Основные требования к хладагентам парокомпрессионных установок.

1. Интервал температур, в котором осуществляется цикл, должен находиться между тройной и критической точками рабочего тела. В противном случае возможно замерзание хладагента или переход его в область, где конденсация невозможна.

2. В указанном интервале температур давление насыщенного пара хладагента не должно быть очень низким, иначе придется создавать вакуум.

¹ Moran M.J. Указ. соч.

Вместе с тем оно не должно быть высоким, иначе придется затрачивать большую мощность на сжатие рабочего тела.

Верхняя температура цикла парокомпрессионных холодильных установок примерно одинакова и не зависит от выбора хладагента, поскольку она определяется температурой окружающей среды (примерно 20°C).

Нижняя температура цикла может меняться и зависит от назначения холодильной установки. Парокомпрессионные холодильные установки применяются для поддержания в охлаждаемом объеме температур от 0 до -120°C . Выбор хладагента определяется интервалом температур, в котором работает установка. Желательно, чтобы при нижней температуре цикла T_C давление насыщенного пара было близко к атмосферному.

В промышленных холодильных установках в качестве хладагента часто используется аммиак. Недостатками аммиака в этой роли являются его токсичность и коррозионная активность по отношению к цветным металлам. В качестве хладагентов также широко используются фреоны — фторхлорпроизводные предельных углеводородов.

14.2. Газокомпрессионный цикл

В рассмотренных выше циклах охлаждения процессы теплообмена сопровождались фазовым превращением жидкость — пар. Рассмотрим теперь цикл охлаждения, в котором не происходит фазовых превращений, это так называемый газокомпрессионный цикл. Рабочим телом газокомпрессионного цикла является газ, например воздух. Циклы такого рода применяются для ожижения газов и в других областях, требующих охлаждения объектов до очень низких температур. На рис. 14.6 приведены схема холодильной установки, работающей по циклу Брайтона, и $T-s$ диаграмма цикла этой установки.

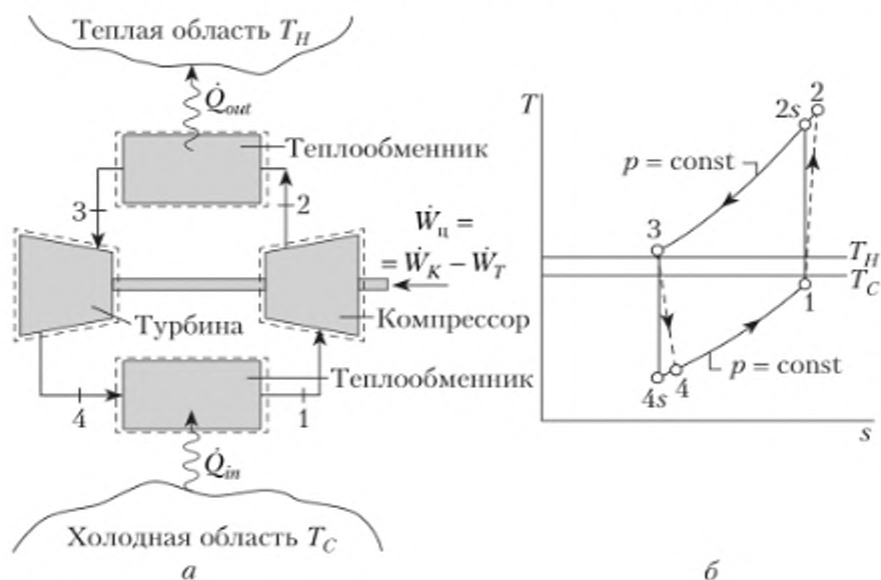


Рис. 14.6. Схема холодильной установки, работающей по циклу Брайтона, и $T-s$ диаграмма цикла

Рабочее тело поступает в компрессор в состоянии 1, где температура намного ниже, чем T_C , и сжимается до состояния 2. Газ в теплообменнике изобарно охлаждается до состояния 3, при этом $T_3 > T_H$. Затем газ расширяется в турбине до состояния 4, причем $T_4 \ll T_C$. На участке 4–1 в теплообменнике тепловая энергия передается от охлаждаемого объема к рабочему телу. Идеальный (сплошная линия) и реальный циклы (пунктир) показаны на $T-s$ диаграмме (рис. 14.6, б).

Термодинамический анализ цикла мало отличается от анализа цикла Брайтона газотурбинной установки. В стационарном состоянии

$$\frac{\dot{W}_K}{\dot{m}} = h_2 - h_1; \quad \frac{\dot{W}_T}{\dot{m}} = h_3 - h_4.$$

Следует отметить, что, в отличие парокомпрессионного цикла, работа турбины в цикле охлаждения Брайтона существенна.

Холодопроизводительность установки на единицу массы рабочего тела

$$\dot{Q}_{in} / \dot{m} = h_1 - h_4;$$

холодильный коэффициент установки

$$\beta = \frac{\dot{Q}_{in} / \dot{m}}{\dot{W}_K / \dot{m} - \dot{W}_T / \dot{m}} = \frac{h_1 - h_4}{(h_2 - h_1) - (h_3 - h_4)}.$$

14.3. Тепловые насосы

Тепловые насосы — это устройства, предназначенные для передачи теплоты от источника с низкой температурой источнику с более высокой температурой. Цикл Карно теплового насоса такой же, как у холодильника. Однако задача цикла теплового насоса заключается не в охлаждении некоторого объема пространства, а в его нагреве. Решается эта задача путем передачи теплового потока \dot{Q}_{out} из холодной области в теплую. В стационарном состоянии

$$\dot{Q}_{out} = \dot{Q}_{in} + \dot{W},$$

где \dot{W} — мощность, потребляемая тепловым насосом.

Отопительный коэффициент цикла Карно (КПД теплового насоса) равен

$$\gamma_{max} = \frac{\dot{Q}_{out} / \dot{m}}{\dot{W}_K / \dot{m} - \dot{W}_T / \dot{m}} = \frac{T_H}{T_H - T_C}.$$

Таким образом, с уменьшением температуры холодного источника эффективность цикла Карно убывает. По этой причине тепловые насосы зачастую используются совместно с тепловыми резервуарами, в которых запасается солнечная энергия. Для этой цели можно использовать водоемы или почву.

В реальных тепловых насосах цикл Карно не используется. Метод термодинамического анализа цикла теплового насоса аналогичен методу анализа парокомпрессионного холодильного цикла. Схема простого парокомпрессионного теплового насоса приведена на рис. 14.7.

Отопительный коэффициент такого насоса можно рассчитать по формуле

$$\gamma = \frac{\dot{Q}_{out} / \dot{m}}{\dot{W}_K / \dot{m}} = \frac{h_2 - h_3}{h_2 - h_1} \geq 1.$$

Меняя направление потока, тепловые насосы можно использовать и для обогрева, и для охлаждения помещения.

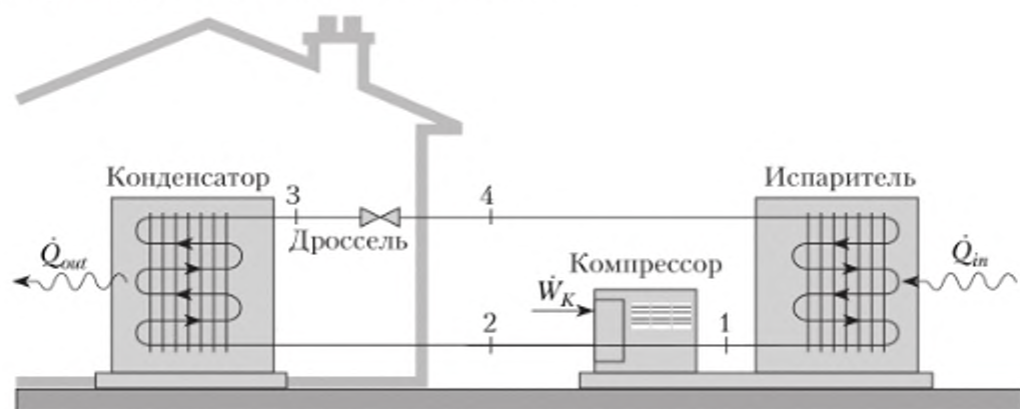


Рис. 14.7. Схема простого парокомпрессионного теплового насоса

14.4. Трансформация тепловой энергии

Ранее было сказано, что если температуры источника и приемника тепловой энергии существенно различаются, то процесс теплообмена сопровождается значительными потерями энергии. Величину возрастания энтропии, которая в данном случае характеризует степень необратимости процесса, можно рассчитать по формуле

$$\Delta S_{irr} = Q \left(\frac{1}{T_C} - \frac{1}{T_H} \right) = Q \frac{T_H - T_C}{T_C T_H}.$$

При этом передача тепловой энергии сопровождается ее диссипацией. Распространенный способ нагрева воды для бытовых и технических нужд в котельной является примером неэффективного использования химической энергии углеводородного топлива.

В результате бытовой и производственной деятельности остается большое количество низкопотенциальной тепловой энергии (вода в системах охлаждения, сточные воды и т.д.). Эксергия рабочего тела при температуре, близкой к температуре окружающей среды, очень мала. Желательно иметь возможность утилизации этой низкопотенциальной энергии.

Можно преобразовать некоторое количество тепловой энергии при высокой температуре в большее количество тепловой энергии при более низкой температуре так, чтобы потери энергии вследствие диссипативных процессов были минимальны. Таким же образом можно преобразовать низкопотенциальную энергию рабочего тела в более удобную для использования за счет совершения работы. В частности, для этой цели можно применять тепловой насос. Как в первом, так и во втором случаях речь идет о преобразовании (трансформации) теплоты.

Теоретически потерь энергии быть не должно, когда преобразование энергии происходит обратимо. Если для преобразования энергии используется обратимый *прямой* цикл Карно между источником теплоты с температурой T_1 и окружающей средой с температурой T_0 , то при переносе тепловой энергии Q_1 можно получить полезную работу

$$W = Q_1 \frac{T_1 - T_0}{T_1}.$$

Если использовать эту работу на проведение *обратного* цикла Карно с источниками теплоты с температурами T_0 и T_2 , $T_2 < T_1$, то можно передать тепловую энергию Q_2 от холодного тела к горячему:

$$Q_2 = \frac{W \cdot T_2}{T_2 - T_0}.$$

Таким образом,

$$Q_2 \frac{T_2 - T_0}{T_2} = Q_1 \frac{T_1 - T_0}{T_1}. \quad (14.1)$$

Иными словами, израсходовав тепловую энергию Q_1 при температуре T_1 , можно получить тепловую энергию Q_2 при температуре T_2 .

Отношение

$$\varphi_{12} = Q_2 / Q_1 \quad (14.2)$$

называется *коэффициентом преобразования тепла* от температуры T_1 до T_2 .

Как следует из (14.1) и (14.2),

$$\varphi_{12} = \frac{T_2}{T_1} \frac{T_1 - T_0}{T_2 - T_0}. \quad (14.3)$$

В частности, если $T_1 = 1000$ К, $T_2 = 320$ К, $T_0 = 300$ К, $\varphi_{12} = 11,2$, т.е. для получения примерно 11 кДж тепловой энергии при 320 К (47°C) достаточно затратить 1 кДж при температуре 1000 К. Для сравнения, в обычной отопительной установке 1 кДж тепловой энергии при высокой температуре переходит в 1 кДж тепла при низкой температуре. Таким образом, с точки зрения термодинамики отопительная установка, которая в результате теплообмена необратимо передает тепловую энергию от источника с температурой 1000 К потребителю теплоты с температурой 320 К, примерно

в 11 раз менее эффективна, чем теплопреобразующая установка, работающая обратимо.

Однако следует помнить, что величина теплового потока, которая определяет скорость процессов теплообмена, пропорциональна разности температур источника и приемника тепловой энергии:

$$\dot{Q} \sim (T_H - T_C).$$

Устройство, позволяющее в обратимом процессе передавать тепло от источника с одной температурой потребителю с другой температурой, называется *термотрансформатором*. Если преобразование энергии осуществляется с понижением температуры, то термотрансформатор называется понижающим, в противном случае — повышающим.

Цикл понижающего трансформатора состоит из двух циклов — прямого и обратного. Схема работы понижающего трансформатора представлена на рис. 14.8.

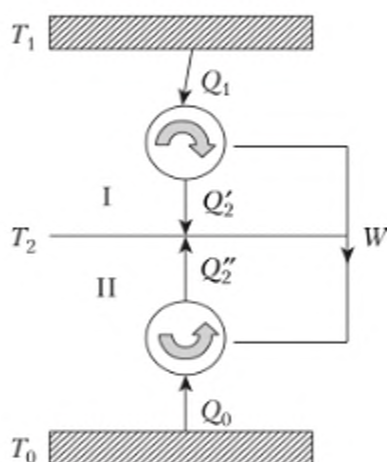


Рис. 14.8. Схема работы понижающего трансформатора

Тепловая энергия Q_1 передается от горячего источника с температурой T_1 тепловой машине I, работающей по обратимому циклу Карно. Машина совершает работу W , а тепловая энергия Q_2' передается потребителю тепловой энергии при температуре T_2 . Работа тепловой машины W затрачивается на приведение в действие теплового насоса II. Тепловой насос II преобразует тепловую энергию Q_0 , которую он забирает из окружающей среды, в тепловую энергию Q_2'' , передаваемую потребителю теплоты при температуре T_2 .

Таким образом, в результате действия двух машин I и II потребитель теплоты получает энергию

$$Q_2 = Q_2' + Q_2''$$

при температуре T_2 .

Если предположить, что обе машины работают обратимо по циклу Карно, то термический КПД первой машины равен

$$\eta^I = 1 - T_2/T_1,$$

а совершаемая этой машиной в цикле работа равна

$$W = Q_1(1 - T_2/T_1).$$

Величину передаваемой тепловой энергии можно найти из закона сохранения энергии

$$Q_2' = Q_1 - W = Q_1 \frac{T_2}{T_1}.$$

Отопительный коэффициент теплового насоса II равен

$$\gamma = \frac{T_2}{T_2 - T_0} = \frac{Q_2''}{W},$$

откуда

$$Q_2'' = W \frac{T_2}{T_2 - T_0} = Q_1 \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) \frac{T_2}{T_2 - T_0}.$$

Суммарное количество тепловой энергии, полученное потребителем теплоты, равно

$$Q_2 = Q_2' + Q_2'' = Q_1 \left[\frac{T_2}{T_1} + \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) \frac{T_2}{T_2 - T_0} \right] = Q_1 \frac{T_2}{T_1} \frac{T_1 - T_0}{T_2 - T_0}.$$

Итак, мы рассмотрели принцип работы понижающего трансформатора. Принцип работы теплового насоса (повышающего трансформатора) рассмотрен выше.

Следует отметить, что приведенный выше анализ нетрудно сформулировать для стационарного состояния в терминах «поток тепловой энергии» и «мощность». В этом случае соотношение (14.3) будет иметь вид

$$\dot{Q}_2 = \dot{Q}_2' + \dot{Q}_2'' = \dot{Q}_1 \frac{T_2}{T_1} \frac{T_1 - T_0}{T_2 - T_0},$$

т.е. поток тепловой энергии к потребителю теплоты складывается из потоков энергии от тепловой машины I и теплового насоса II.

Резюме

Холодильные установки предназначены для охлаждения некоторого объема пространства. Рабочее тело, использующееся в холодильных установках, называется хладагентом. Он попадает в испаритель, где часть его испаряется. Затем хладагент адиабатно сжимается в компрессоре до состояния насыщенного пара, при этом его температура возрастает от T_C до T_H . Далее хладагент конденсируется в изобарно-изотермическом процессе. После этого он проходит через турбину, в которой адиабатно расширяется, и цикл замыкается.

Для того чтобы хладагент мог отдать тепло в окружающую среду, его температура должна быть выше температуры окружающей среды. Для того чтобы охлаждаемый

объект мог отдать тепло хладагенту, его температура должны быть выше температуры хладагента. Разница температур может составлять несколько градусов.

Холодильный коэффициент реального цикла Карно равен

$$\beta = \frac{\text{Пл. } 1' - a - b - 4' - 1'}{\text{Пл. } 1' - 2' - 3' - 4' - 1'} = \frac{T'_C}{T'_H - T'_C} < \beta_{\max}.$$

В реальной парокомпрессионной установке процессы теплообмена протекают неравновесно, поскольку всегда существует конечная разность температур между рабочим телом, охлаждаемым объектом и окружающей средой. Изэнтронную эффективность компрессора можно рассчитать по формуле

$$\eta_k = \frac{(\dot{W}_k / \dot{m})_s}{\dot{W}_k / \dot{m}} = \frac{h_{2s} - h_1}{h_2 - h_1}.$$

Рабочим телом газокompрессионного цикла является газ, например воздух. Циклы такого рода применяются для ожижения газов и в других областях, требующих охлаждения объектов до очень низких температур.

Тепловые насосы — это устройства, предназначенные для передачи теплоты от источника с низкой температурой источнику с более высокой температурой. Цикл Карно теплового насоса такой же, как у холодильника. Однако задача цикла теплового насоса заключается не в охлаждении некоторого объема пространства, а в его нагреве.

Устройство, позволяющее в обратимом процессе передавать тепло от источника с одной температурой потребителю с другой температурой, называется термотрансформатором. Если преобразование энергии осуществляется с понижением температуры, то термотрансформатор называется понижающим, в противном случае — повышающим.

Вопросы и задания для самопроверки

1. Как работает холодильная установка?
2. Перечислите возможные причины необратимости цикла работы холодильной установки.
3. Перечислите основные требования к хладагентам.
4. Можно ли использовать воду в качестве хладагента?
5. Изобразите схему парокомпрессионной установки и опишите принцип ее работы.
6. Изобразите схему газокompрессионной установки и опишите принцип ее работы.
7. Тепловой насос получает энергию посредством теплообмена с окружающей средой при $t_1 = 0^\circ\text{C}$ и передает энергию в помещение при температуре $t_2 = 20^\circ\text{C}$. Нарушается ли при этом второй закон термодинамики? Почему?
8. Какая температура поддерживается в вашем холодильнике?
9. Как влияет температура окружающей среды на эффективность работы холодильника?
10. В каких случаях вместо дросселя следует применять детандер?
11. Опишите принцип работы теплового насоса.
12. Можно ли использовать холодильник в качестве теплового насоса?
13. От каких факторов зависит эффективность работы теплового насоса?
14. Есть ли смысл использовать тепловой насос в Антарктиде?
15. Как можно повысить эффективность работы теплового насоса?
16. В каких случаях для обогрева помещений можно рекомендовать тепловой насос?
17. Перечислите достоинства и недостатки применения теплового насоса в большом городе.

18. Может ли отопительный коэффициент быть меньше 1?
19. Холодильный коэффициент кондиционера равен 6. Чему равен отопительный коэффициент этого же устройства, которое работает в режиме теплового насоса?
20. Растает ли лед, помещенный в холодильник, холодильный коэффициент которого равен 9, а температура окружающей среды 32°C ?

Задачи для самостоятельного решения

1. Холодильник, в котором реализован цикл Карно, работает в помещении с температурой 20°C . Мощность холодильника 300 Вт. Определите тепловой поток из холодильника, если температура в охлаждаемой камере равна 5°C .
2. Холодильник должен отводить в окружающую среду тепловой поток 5 кВт для того, чтобы температура в охлаждаемой камере была равна -10°C . Температура воздуха среды равна 20°C . Определите мощность, потребляемую холодильником.
3. Рабочим телом холодильной установки является фреон-R134a. До какого давления необходимо сжать в компрессоре рабочее тело, если температура окружающей среды равна 25°C ?
4. Холодильник должен поддерживать температуру -10°C в охлаждаемом объеме. Рабочим телом является фреон-R134a. Будет ли достаточным в испарителе давление 1,2–1,4 бар? Почему?
5. В идеальном цикле холодильной установки рабочим телом является фреон-R134a. Температура хладагента в испарителе равна -15°C , температура в конденсаторе -40°C . Определите холодильный коэффициент и холодопроизводительность установки, если поток массы рабочего тела равен 35 г/с.
6. В рабочем цикле холодильной установки рабочим телом является фреон-R134a. Давление перед компрессором равно 1,2 бар, а после него — 8,5 бар. Поток массы хладагента равен 40 г/с. Определите холодопроизводительность установки, мощность, потребляемую компрессором, и холодильный коэффициент. Считаем, что цикл является идеальным.
7. Рабочим телом в идеальном холодильном цикле Брайтона является воздух, который поступает в компрессор при давлении 1 бар с температурой -5°C с объемной скоростью $1,5\text{ м}^3/\text{с}$. Давление в компрессоре повышается в 3 раза, температура воздуха на входе в турбину равна 25°C . Определите мощность, потребляемую компрессором, холодопроизводительность установки, холодильный коэффициент.
8. Решите предыдущую задачу, приняв во внимание, что изоэнтропные эффективности турбины и компрессора равны 0,85 и 0,8 соответственно.
9. Воздух является рабочим телом в идеальном холодильном цикле Стирлинга (обратный цикл Стирлинга). Перед началом изотермического сжатия воздух нагрет до 25°C и находится при давлении 1 бар. Воздух сжимается в компрессоре в 6 раз, температура при изотермическом расширении составляет 120 К. Определите удельное количество теплоты, отводимой от газа при расширении, удельную работу цикла, холодильный коэффициент.
10. Кондиционер потребляет мощность 0,3 л.с., отводя при этом поток тепловой энергии в 600 Вт из помещения. Чему равен холодильный коэффициент кондиционера?

11. Кондиционер использует фреон-R134a в качестве рабочего тела и работает по идеальному парокомпрессионному циклу, поддерживая температуру в помещении 21°C , при этом рабочее давление в конденсаторе равно 9 бар. Определите холодильный коэффициент установки, если температура рабочего тела в испарителе 19°C .

12. Тепловой насос, отопительный коэффициент которого равен 7, используется для обогрева помещения. Величина теплового потока от теплового насоса равна 10 кВт. Оцените мощность, потребляемую электродвигателем теплового насоса.

13. Температура воздуха на улице 0°C . До какой температуры можно нагреть помещение с использованием теплового насоса, работающего по циклу Карно, отопительный коэффициент которого равен 8?

14. Тепловой насос поддерживает температуру в помещении на уровне 22°C . При температуре на улице -10°C тепловой поток из помещения равен 90 МДж/ч. Определите минимальную мощность, потребляемую тепловым насосом.

15. Тепловой насос поддерживает температуру в помещении на уровне 20°C . При температуре на улице -5°C тепловой поток из помещения равен 30 кВт. Достаточно ли мощности 5 кВт для того, чтобы обеспечить работу теплового насоса?

16. Хладагент R134a используется в качестве рабочего тела в тепловом насосе. Насыщенный пар поступает в компрессор с температурой 12°C , температура рабочего тела на выходе из компрессора имеет значение 90°C , давление — 20 бар. Определите изэнтропную эффективность компрессора и отопительный коэффициент теплового насоса.

17. Чему равен коэффициент Джоуля — Томсона фреона-R134a при давлении 3 бар и температуре 25°C ?

18. Напишите реферат о применении тепловых насосов.

19. Напишите реферат о промышленных холодильных установках.

20. Напишите реферат о способах сжижения природного газа.

Глава 15

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОДИНАМИКИ СЛОЖНЫХ СИСТЕМ

В результате изучения материала данной главы студент должен:

знать

- теорему Эйлера об однородных функциях;
- что такое фундаментальное уравнение, характеристическое уравнение и термодинамические потенциалы;

- свойства фундаментального уравнения Гиббса;

уметь

- применять правило фаз Гиббса, фундаментальное уравнение состояния, принципы экстремумов;
- определять, является ли данное состояние равновесным и устойчивым;

владеть

- навыками использования принципов экстремумов термодинамики и правила фаз Гиббса для теоретического анализа термодинамических равновесий.

Ключевые слова: парциальная мольная величина, равновесие (стабильное, нестабильное, метастабильное, безразличное), энергия Гиббса, энергия Гельмгольца, химический потенциал, компонент.

Эта глава посвящена рассмотрению вопросов термодинамики систем с химическими превращениями. Рассматривается теорема Эйлера об однородных функциях, вводится понятие парциальной величины. Мы возвращаемся к фундаментальному уравнению Гиббса, но теперь уже в полной форме. Рассматриваются свойства фундаментального уравнения Гиббса, условия равновесия по Гиббсу, условия стабильности и устойчивости равновесия. Рассмотрены свойства характеристических функций и термодинамических потенциалов. Показано, как изображаются процессы в термодинамическом конфигурационном пространстве. Далее рассматриваются принципы экстремумов, которые играют очень важную роль в термодинамике.

15.1. Теорема Эйлера об однородных функциях

В химической термодинамике большое значение имеет понятие об однородных функциях. В этой связи полезно привести определение однородной функции и теорему Эйлера об однородных функциях.

Если функция $\varphi(x_1, \dots, x_n)$ удовлетворяет уравнению

$$\varphi(\alpha x_1, \dots, \alpha x_n) = \alpha^l \varphi(x_1, \dots, x_n), \quad (15.1)$$

где l — целое положительное число, то она называется *однородной функцией степени l* .

Теорема. Для однородной функции степени l выполняется соотношение

$$l\varphi(x_1, \dots, x_n) = \sum_{i=1}^n \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} x_i. \quad (15.2)$$

Доказательство. Если продифференцировать (15.1) по α , то получим соотношение

$$\sum_{i=1}^n \frac{\partial \varphi}{\partial (\alpha x_i)} \frac{\partial (\alpha x_i)}{\partial \alpha} = l\alpha^{l-1} \varphi(x_1, \dots, x_n),$$

которое должно выполняться для любого α . Если принять, что $\alpha = 1$, то получим соотношение (15.2). Теорема доказана.

В термодинамике в основном приходится иметь дело с однородными функциями первого и нулевого порядков

$$l = 1: \varphi(\alpha x_1, \dots, \alpha x_n) = \alpha \varphi(x_1, \dots, x_n);$$

$$l = 0: \varphi(\alpha x_1, \dots, \alpha x_n) = \varphi(x_1, \dots, x_n).$$

Все экстенсивные свойства растворов, вообще говоря, зависят от состава. Обозначим произвольный экстенсивный параметр символом Z . Для этого параметра, очевидно, выполняется соотношение

$$Z(kn_1, \dots, kn_m) = kZ(n_1, \dots, n_m),$$

где k — произвольный множитель; n_i — число молей компонента i в растворе. Однако приведенное соотношение является одновременно математическим определением однородной функции первого порядка, для которой выполняется теорема Эйлера

$$Z(n_1, \dots, n_m) = \sum_{i=1}^m \frac{\partial Z}{\partial n_i} n_i = \sum_{i=1}^m \bar{z}_i n_i,$$

где по определению

$$\bar{z}_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} \quad \text{— парциальное молярное значение величины } Z.$$

Парциальная молярная величина \bar{z}_i — это производная от экстенсивной термодинамической величины Z по числу молей i -го компонента раствора при постоянных температуре, давлении и числах молей остальных компонентов раствора. Парциальные молярные величины по смыслу являются интенсивными свойствами системы.

Пример 15.1

Объем системы можно представить как функцию вида

$$V = V(T, p, n_1, \dots, n_m),$$

тогда, поскольку это экстенсивное свойство,

$$V = \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} n_i = \sum_{i=1}^m \bar{v}_i n_i.$$

Подобные соотношения можно получить и для других экстенсивных величин.

Особенности парциальных величин. Парциальная величина характеризует изменение свойства, а не само свойство. Поэтому парциальная величина может принимать любые значения: быть положительной, отрицательной, равной нулю или стремящейся в бесконечность. В частности, парциальный объем может быть отрицательным.

Свойства веществ, входящих в состав многокомпонентных систем, зависят от состава этих систем, в связи с чем, могут отличаться от свойств тех же веществ в чистом виде. Поэтому кроме значения парциальной молярной величины нужно указывать соответствующий этой величине состав раствора.

15.2. Фундаментальные уравнения

Ранее мы рассматривали фундаментальное уравнение Гиббса для простых систем. Рассмотрим теперь это уравнение для произвольной системы. Как известно, многие термодинамические процессы сопровождаются химическими превращениями. Нас в первую очередь будут интересовать процессы горения, в которых выделяется значительное количество тепловой энергии. Законы сохранения энергии и возрастания энтропии, разумеется, справедливы и в химической термодинамике. Однако фундаментальные уравнения Гиббса для систем, в которых возможно протекание химических реакций, имеют несколько более сложный вид.

Второй закон термодинамики для многокомпонентной гетерогенной (многофазной) можно сформулировать так: для каждой фазы α , содержащей m компонентов, существует функция состояния

$$S^{(\alpha)} = S^{(\alpha)}(U^{(\alpha)}, V^{(\alpha)}, X_2^{(\alpha)}, \dots, X_k^{(\alpha)}, n_1^{(\alpha)}, \dots, n_m^{(\alpha)}), \quad (15.3)$$

называемая энтропией фазы α , которая обладает следующими свойствами.

1. Дифференциал энтропии определяется выражением

$$T^{(\alpha)} dS^{(\alpha)} = dU^{(\alpha)} + p^{(\alpha)} dV^{(\alpha)} + \sum_{j=2}^k F_j^{(\alpha)} dX_j^{(\alpha)} - \sum_{i=1}^m \mu_i^{(\alpha)} dn_i^{(\alpha)}, \quad (15.4)$$

где $X_j^{(\alpha)}$ — рабочая координата, которая соответствует обобщенной силе $F_j^{(\alpha)}$.

2. Энтропия системы равна сумме энтропий фаз

$$S = \sum_{\alpha} S^{(\alpha)}.$$

3. В изолированной системе $dS \geq 0$.

Формула (15.3) — фундаментальное уравнение Гиббса в интегральной форме, (15.4) — в дифференциальной форме.

Химический потенциал вещества i в фазе α , $\mu_i^{(\alpha)}$ определяется соотношением

$$\mu_i^{(\alpha)} = -T^{(\alpha)} \left(\frac{\partial S^{(\alpha)}}{\partial n_i^{(\alpha)}} \right)_{U^{(\alpha)}, V^{(\alpha)}, X_j^{(\alpha)}, n_{i \neq i}^{(\alpha)}}.$$

Химический потенциал имеет размерность энергии и является термодинамическим свойством вещества.

В отсутствие внешних полей фундаментальное уравнение Гиббса для однофазной системы можно представить в виде

$$S = S(U, V, n_1, \dots, n_m) \quad (15.5)$$

или в дифференциальном виде

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \sum_{i=1}^m \frac{\mu_i}{T} dn_i.$$

Из последнего соотношения следует, что

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, n_1, \dots, n_m} = \frac{1}{T} > 0,$$

поэтому при постоянстве остальных параметров состояния энтропия представляет собой однозначную, непрерывную и дифференцируемую функцию внутренней энергии. Следовательно, уравнение (15.5) можно однозначно решить относительно U , в результате чего получим соотношение

$$U = U(S, V, n_1, \dots, n_m) = U(S, V, \bar{n}), \quad (15.6)$$

где \bar{n} — вектор состава, компонентами которого являются числа молей n_i , или в дифференциальной форме

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i.$$

Уравнение (15.5) называется иногда фундаментальным уравнением Гиббса в энтропийной, а (15.6) — в энергетической форме. В современной термодинамике используется, как правило, энергетическая форма фундаментального уравнения Гиббса.

В зависимости от того, как протекает процесс, слагаемое $\sum_{i=1}^m \mu_i dn_i$ характеризует работу химических реакций, если процесс протекает обратимо, или возрастание энтропии TdS_{irr} , если реакции протекают необратимо. В реальных условиях все реакции протекают необратимо, но степень необратимости различна. В частности, процессы, протекающие в химическом аккумуляторе приближенно можно считать обратимыми, поскольку значительная доля энергии химических превращений в нем затрачивается на совершение полезной работы. Реакции, происходящие при горении топлива, являются необратимыми, и вся химическая энергия в них превращается в тепловую.

Свойства фундаментального уравнения Гиббса.

1. Фундаментальное уравнение Гиббса в энтропийной и энергетической формах является функцией, зависящей только от экстенсивных параметров (U, V, \bar{n}) , (S, V, \bar{n}) .

2. Фундаментальное уравнение Гиббса является однородной функцией первой степени всех независимых переменных, поскольку все экстенсивные свойства в термодинамике являются однородными функциями первой степени.

3. Фундаментальное уравнение Гиббса является характеристической функцией, поскольку содержит всю термодинамическую информацию о данной системе. Если для каждой фазы системы известно фундаментальное уравнение, то можно рассчитать равновесный состав и параметры равновесного состояния всей системы [1].

Первые частные производные фундаментального уравнения Гиббса позволяют получить интенсивные параметры. В частности, из (15.6) следует, что

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, \bar{n}} = T; \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, \bar{n}} = -p; \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_{j \neq i}} = \mu_i.$$

Вторые частные производные также дают измеримые величины и на основе свойства полного дифференциала df

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

позволяют получить уравнения, которые связывают эти величины между собой. В частности, можно рассчитать изменение температуры при изоэнтропном расширении

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right) = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S, \bar{n}}$$

или величину повышения давления при изохорном подводе к системе единичного количества теплоты

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right) = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_{V, \bar{n}}.$$

4. Любой интенсивный параметр можно представить как функцию тех независимых переменных, которые содержит соответствующее фундаментальное уравнение. Соотношения такого вида принято называть уравнениями состояния. В частности, из энергетической формы фундаментального уравнения можно получить следующие уравнения состояния однокомпонентной системы:

$$T = T(S, V, n); p = p(S, V, n); \mu = \mu(S, V, n).$$

Для практического использования целесообразно исключить энтропию из данной системы уравнений, приведя их к виду

$$p = p(T, V, n); \mu = \mu(T, V, n).$$

Аналогичным образом можно получить калорическое уравнение состояния

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

Отдельное термическое или калорическое уравнение состояния не полностью определяет термодинамические свойства системы. Однако, если известны все уравнения состояния системы, можно получить ее фундаментальное уравнение.

5. Уравнения состояния не являются независимыми друг от друга, поскольку между интенсивными параметрами имеется дополнительное соотношение, дифференциальная форма которого называется уравнением Гиббса – Дюгема

$$SdT - Vdp + \sum_{i=1}^m n_i d\mu_i = 0.$$

Фундаментальное уравнение состояния одноатомного идеального газа было получено в гл. 5. Запишем его в виде

$$S = \frac{n}{n_0} S_0 + nR \ln \left[\left(\frac{U}{U_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{V}{V_0} \right) \left(\frac{n}{n_0} \right)^{\frac{5}{2}} \right],$$

где параметры с индексом «0» относятся к некоторому базовому уровню (константа интегрирования). Если количество вещества неизменно ($n = \text{const}$), то

$$S = K_1 + K_2 \ln U + K_3 \ln V.$$

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, n} = \frac{K_2}{U},$$

где $K_2 = \frac{3}{2} Rn$;

$$\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, n} = \frac{K_3}{V}; K_3 = Rn.$$

Пример 15.2

Найдите термическое уравнение состояния, если характеристическая функция системы имеет вид

$$U = K \frac{S^4}{nV^2},$$

где K – положительная константа.

Решение

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n} = 4K \frac{S^3}{nV^2}; p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n} = 2K \frac{S^4}{nV^3};$$

исключая переменную S из этих уравнений, получим термическое уравнение состояния

$$T^4 = 32K \frac{p^3 V}{n} = 32K p^3 v;$$

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S, V} = -K \frac{S^4}{n^2 V^2} = -K \frac{S^4}{v^2}.$$

15.3. Условия равновесия по Гиббсу

Одной из главных проблем термодинамики является конкретная формулировка условий термодинамического равновесия для разных специальных случаев (фазовое равновесие, химическое равновесие и т.д.). Первоначально (примерно до 1930-х гг.) такие проблемы решали путем составления циклов для каждой конкретной задачи. В свое время этот метод был разработан достаточно хорошо, однако его применение требовало высокой квалификации исполнителя и больших трудозатрат. В настоящее время широкое распространение получил метод Гиббса, в основу которого положена общая формулировка условий равновесия.

Условия равновесия по Гиббсу заключаются в следующем.

Для равновесия изолированной термодинамической системы, рабочие координаты которой зафиксированы, необходимо и достаточно, чтобы

$$(\delta S)_U \leq 0 \quad (15.7)$$

либо

$$(\delta U)_S \geq 0. \quad (15.8)$$

Символ δ обозначает виртуальное смещение (вариацию) в смысле теоретической механики:

- изменение состояния возможно (совместимо с наложенными ограничениями);
- оно не является функцией времени;
- энтропия и внутренняя энергия определены для измененного состояния;
- вариация может быть как бесконечно малой, так и конечной величиной.

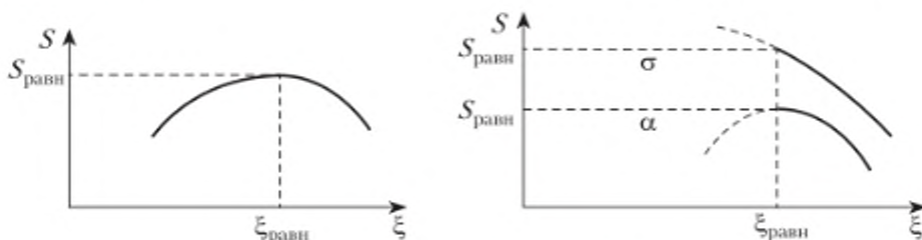


Рис. 15.1. К понятию термодинамического равновесия

Иными словами, вариация может осуществляться только по поверхности (или траектории), задаваемой ограничениями. В частности, изменение состояния невозможно, если состояние заторможено (реакция гремучего

газа). Предполагается, что состояние равновесия однозначно определяется заданными значениями рабочих координат. Знак равенства в условии (15.7) означает, что энтропия как функция независимых переменных в состоянии равновесия имеет стационарное значение. Знак неравенства относится к случаю, при котором возможны только односторонние виртуальные изменения (ξ — некоторая координата состояния) (см. рис. 15.1).

Знак неравенства в (15.7), (15.8) появляется в том случае, если в систему включены фазы, которые не могут существовать в данных условиях. Условие максимума энтропии (или минимума энергии) может выполняться для таких фаз, например, в области отрицательных концентраций, что физически не реализуемо.

15.4. Устойчивость термодинамического равновесия

Если состояние равновесия достигнуто, то соотношения (15.7), (15.8) выполняются. При этом остается открытым вопрос о том, является ли равновесие стабильным, нестабильным, нейтральным или метастабильным. В первом приближении возможные состояния равновесия можно описать так:

а) *устойчивое (стабильное) равновесие* — для всех возможных смещений справедливы условия $(\delta S)_U < 0$ или $(\delta U)_S > 0$, т.е. при стабильном равновесии для данных условий энтропия имеет максимум, а внутренняя энергия имеет минимум. Поэтому бесконечно малое воздействие вызывает бесконечно малое изменение состояния;

б) *неустойчивое равновесие* — существуют виртуальные смещения, для которых $(\delta S)_U > 0$ или $(\delta U)_S < 0$. Такое состояние фактически нереализуемо (вертикально стоящий карандаш). В этом случае стационарное значение энтропии имеет минимум, а внутренней энергии — максимум. Иными словами, бесконечно малое воздействие приводит к существенному изменению состояния;

в) *безразличное (нейтральное) равновесие* — существуют возможные изменения, для которых $(\delta S)_U = 0$ или $(\delta U)_S = 0$, равновесие на плоскости;

г) *метастабильное равновесие* — осуществляется тогда, когда равновесие стабильно по отношению к бесконечно малому изменению состояния, но нестабильно по отношению к конечному изменению состояния. В качестве примера такого состояния можно привести перегретую жидкость или переохлажденный пар.

Графическая иллюстрация всех четырех видов равновесия приведена на рис. 15.2.

Далее более подробно рассмотрим вопрос об устойчивости равновесного состояния термодинамической системы, используя подход, описанный в работе [2]. Хаотическое движение молекул вызывает флуктуации всех термодинамических величин (температуры, плотности, концентрации и т.д.). В состоянии равновесия термодинамическая система должна оставаться устойчивой относительно любых флуктуаций и возмущений. Рассмотрим случай устойчивости изолированной системы, в которой постоянны значения объема, внутренней энергии и чисел молей всех веществ.



Рис. 15.2. Устойчивые и неустойчивые состояния системы

Энтропия изолированной системы достигает в состоянии равновесия максимально возможного значения, поэтому любая флуктуация может только уменьшить энтропию. В ответ на флуктуацию необратимые процессы, производящие энтропию, вновь возвращают систему в состояние равновесия. Следовательно, состояние равновесия устойчиво по отношению к любому возмущению, которое приводит к уменьшению энтропии. Если же случайные флуктуации могут расти, меняя параметры системы, это означает, что система не находится в состоянии равновесия.

Пусть флуктуации температуры, объема и других величин количественно выражаются через их изменения δT , δV и т.д. Энтропия системы является функцией этих переменных. В общем случае энтропию системы можно представить в виде разложения в ряд

$$S = S_{eq} + \delta S + \frac{1}{2} \delta^2 S + \dots \quad (15.9)$$

Термическая устойчивость. Рассмотрим влияние флуктуации температуры на устойчивость равновесного состояния простой системы.

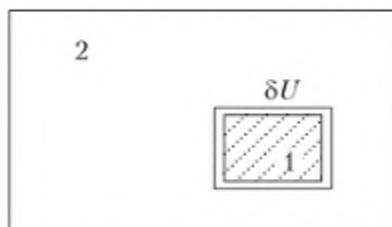


Рис. 15.3. Флуктуация энергии термодинамической системы

Предположим, что в некоторой малой части системы 1 происходит флуктуация (рис. 15.3), вследствие которой возникает поток энергии δU от одной части системы к другой, что, в свою очередь, вызывает относительно небольшие температурные флуктуации δT в этой малой части системы. Пусть индекс 2 относится к большей части системы, тогда полная энтропия системы равна сумме энтропий частей 1 и 2

$$S = S_1 + S_2,$$

где

$$S_1 = S_1(U_1, V_1); S_2 = S_2(U_2, V_2).$$

Если разложить энтропию в ряд Тейлора относительно равновесного состояния S_{eq} , то отклонение энтропии ΔS от равновесного значения можно выразить следующим образом:

$$S - S_{eq} = \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right)_{eq} \delta U_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right)_{eq} \delta U_2 + \\ + \left(\frac{\partial^2 S_1}{\partial^2 U_1} \right)_{eq} \frac{(\delta U_1)^2}{2} + \left(\frac{\partial^2 S_2}{\partial^2 U_2} \right)_{eq} \frac{(\delta U_2)^2}{2} + \dots$$

Поскольку полная энергия изолированной системы постоянна, то

$$\delta U_1 = -\delta U_2 = \delta U.$$

Кроме того,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,n} = \frac{1}{T},$$

поэтому

$$\Delta S = S - S_{eq} = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \delta U + \left[\frac{\partial}{\partial U_1} \frac{1}{T_1} + \frac{\partial}{\partial U_2} \frac{1}{T_2} \right] \frac{(\delta U)^2}{2} + \dots \quad (15.10)$$

Сравнивая (15.9) и (15.10), отметим, что

$$\delta S = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \delta U; \quad \frac{1}{2} \delta^2 S = \left[\frac{\partial}{\partial U_1} \frac{1}{T_1} + \frac{\partial}{\partial U_2} \frac{1}{T_2} \right] \frac{(\delta U)^2}{2}.$$

В состоянии равновесия термодинамические силы должны исчезать, поэтому в равновесии $T_1 = T_2$, $\delta S = 0$. Если пренебречь членами третьего и более высокого порядка малости в разложении в ряд Тейлора, то изменениям энтропии, которые обусловлены флуктуациями относительно равновесного состояния, соответствует вторая вариация $\delta^2 S$. Поскольку в состоянии равновесия энтропия максимальна, флуктуации могут только уменьшать энтропию, т.е. $\delta^2 S < 0$. Таким образом, самопроизвольные необратимые процессы, приводящие к возрастанию энтропии, вновь возвращают систему в состояние равновесия.

Можно отметить, что

$$\frac{\partial}{\partial U} \frac{1}{T} = -\frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial U} = -\frac{1}{T^2} \frac{1}{nc_V},$$

где c_V — молярная теплоемкость.

Если δT — изменение температуры меньшей части системы, то

$$\delta U_1 = C_{V1} \delta T;$$

$C_{V_1} = c_V n_1$ — теплоемкость меньшей части системы; $C_{V_2} = c_V n_2$ — теплоемкость большей ее части. Таким образом, можно записать

$$\frac{1}{2} \delta^2 S = \left[-\frac{1}{T^2} \frac{1}{C_{V_1}} - \frac{1}{T^2} \frac{2}{C_{V_2}} \right] \frac{(C_{V_1} \delta T)^2}{2} = -\frac{C_{V_1} (\delta T)^2}{2T^2} \left(1 + \frac{C_{V_1}}{C_{V_2}} \right).$$

Если система 1 гораздо меньше системы 2, то

$$C_{V_1} \ll C_{V_2} \text{ и } \left(1 + \frac{C_{V_1}}{C_{V_2}} \right) \approx 1.$$

Тогда условие термической устойчивости термодинамической системы можно записать как

$$\frac{1}{2} \delta^2 S = -\frac{C_{V_1} (\delta T)^2}{2T^2} < 0 \text{ или } C_V > 0.$$

Другими словами, состояние равновесия устойчиво по отношению к флуктуациям температуры, потому что теплоемкость системы при постоянном объеме положительна.

Механическая устойчивость. Рассмотрим вопрос об устойчивости системы к флуктуациям объема подсистемы при остающемся неизменным количестве вещества в ней.

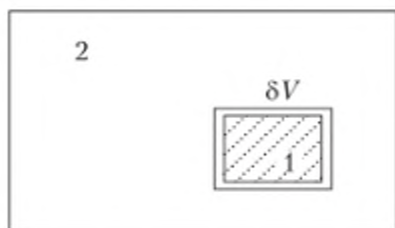


Рис. 15.4. Флуктуация объема термодинамической системы

Как и в предыдущем случае, рассмотрим систему, разделенную на две части (рис. 15.4). Однако теперь предположим, что в частях 1 и 2 происходят малые изменения объемов δV_1 и δV_2 . Поскольку объем системы по условию не меняется, то

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

Рассуждая, как и прежде, разложим энтропию в ряд Тейлора относительно равновесного состояния:

$$S - S_{eq} = \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} \right)_{eq} \delta V_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right)_{eq} \delta V_2 + \left(\frac{\partial^2 S_1}{\partial^2 V_1} \right)_{eq} \frac{(\delta V_1)^2}{2} + \left(\frac{\partial^2 S_2}{\partial^2 V_2} \right)_{eq} \frac{(\delta V_2)^2}{2} + \dots$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, n} = \frac{p}{T},$$

поэтому

$$\delta S = \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) \delta V + \frac{1}{2} \delta^2 S = \left[\frac{\partial}{\partial V_1} \frac{p_1}{T_1} + \frac{\partial}{\partial V_2} \frac{p_2}{T_2} \right] \frac{(\delta V)^2}{2}.$$

В состоянии равновесия $\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} = \frac{p}{T}$, поэтому $\delta S = 0$.

Вспомним, что коэффициент изотермической сжимаемости

$$\beta_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T,$$

откуда

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = -\frac{1}{V\beta_T}.$$

Положим, что $T_1 = T_2 = T$, тогда

$$\delta^2 S = -\frac{1}{\beta_T T} \left[\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right] (\delta V)^2,$$

если $V_2 \gg V_1$, то

$$\delta^2 S = -\frac{(\delta V)^2}{\beta_T T V_1} < 0.$$

Очевидно, что это соотношение справедливо, если коэффициент изотермической сжимаемости положителен, $\beta_T > 0$. В противном случае, $\beta_T < 0$, система находится в неустойчивом состоянии.

Принцип Ле Шателье — Брауна. С условиями стабильности тесно связано положение, которое часто называют принципом наименьшего принуждения или принципом Ле Шателье — Брауна. Этот принцип в свое время был предложен А. Ле Шателье (1884 г.) и К. Брауном (1887 г.).

Простейшая формулировка принципа выглядит так: система, находящаяся в равновесии, реагирует на внешнее воздействие так, чтобы уменьшить это воздействие.

Например, если адиабатно сжимать газ, температура и давление возрастают, препятствуя сжатию. Если к системе подводится тепловая энергия, то система нагревается, при этом уменьшается разность температур между ней и нагревателем.

В некоторых простых случаях принцип Ле Шателье — Брауна просто эквивалентен условиям стабильности. Его часто применяют в химии для качественного объяснения тех или иных явлений и процессов. Однако иногда использование упрощенной формулировки принципа может привести к неверным выводам. В более точной формулировке фигурирует дополнительное условие: один из параметров пары *возмущение — реакция* должен быть интенсивным, а другой — экстенсивным (объем — давление, теплота — температура и т.д.).

15.5. Характеристические функции и термодинамические потенциалы

Приведем определения характеристической функции и термодинамического потенциала.

Характеристическая функция — функция состояния термодинамической системы соответствующих независимых термодинамических параметров, такая, что посредством этой функции и ее производных по этим параметрам могут быть выражены в явном виде все термодинамические свойства системы.

Термодинамический потенциал — это характеристическая функция, убывь которой в равновесном процессе, протекающем при постоянстве значений соответствующих независимых параметров, равна полезной внешней работе.

Наиболее часто используемыми термодинамическими потенциалами являются:

- внутренняя энергия $U(S, V, \bar{n})$;
- энтальпия $H(S, p, \bar{n})$;
- энергия Гиббса $G(T, p, \bar{n})$;
- энергия Гельмгольца $F(T, V, \bar{n})$.

При этом

$$U = H - pV; F = U - TS; G = H - TS = F + pV;$$
$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i. \quad (15.11)$$

Используя эти соотношения, получим

$$dH = d(U + pV) = TdS - pdV + pdV + Vdp + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i = TdS + Vdp + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i; \quad (15.12)$$

$$dG = d(H - TS) = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i; \quad (15.13)$$

$$dF = d(U - TS) = -SdT - pdV + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i. \quad (15.14)$$

Если самопроизвольный обратимый процесс протекает при постоянстве энтропии и объема, то, как следует из (15.11),

$$dU = \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i.$$

В то же время в обратимом процессе $(dU)_{V, \bar{n}} = TdS = dQ$ — теплота, подведенная к закрытой системе при постоянном объеме и составе, равна увеличению внутренней энергии.

Из (15.12) следует, что

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p, \bar{n}} = T; \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S, \bar{n}} = V; \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S, p, n_{j \neq i}} = \mu_i$$

и в самопроизвольном изобарно-изоэнтальпном процессе

$$dH_{S,p} = \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i;$$

$(dH)_{p,\bar{n}} = TdS = dQ$ — теплота, подведенная к закрытой системе при постоянном давлении и составе, равна увеличению энтальпии.

Из (15.13) следует, что

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,\bar{n}} = -S; \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,\bar{n}} = V; \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j \neq i}} = \mu_i.$$

Из последнего равенства следует, что химический потенциал вещества есть не что иное, как парциальная молярная энергия Гиббса этого вещества, поэтому

$$G = \sum_{i=1}^m n_i \mu_i; \quad (15.15)$$

$$dG_{T,p} = \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i.$$

Из (15.15) следует, что

$$dG = \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i + \sum_{i=1}^m n_i d\mu_i;$$

В то же время мы располагаем соотношением (15.13)

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i.$$

Приравняв правые части этих равенств, получаем уравнение Гиббса — Дюгема:

$$SdT - Vdp + \sum_{i=1}^m n_i d\mu_i = 0.$$

Наконец, из (15.14) нетрудно получить соотношения

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,\bar{n}} = -S; \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,\bar{n}} = -p; \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j \neq i}} = \mu_i;$$

$$dF_{T,V} = \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i.$$

Покажем теперь, что рассмотренные характеристические функции являются термодинамическими потенциалами. Для иллюстрации подхода рас-

смотрим простую закрытую термодинамическую систему. Закон сохранения такой системы в отсутствие полей записывается следующим образом:

$$dU = dQ - pdV.$$

Если закрытая система имеет возможность обмениваться энергией с окружающей средой по другим каналам, второй закон термодинамики можно представить в виде

$$dU = dQ - pdV - \sum_{j=2} F_j X_j = dQ - pdV - dW',$$

где $dW' = \sum_{j=2} F_j X_j$ — сумма работ всех видов, кроме работы изменения объема.

Для обратимого процесса $dQ = TdS$, поэтому

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV - dW'; \quad dH = TdS + Vdp - dW'; \\ dF &= -SdT - pdV - dW'; \quad dG = -SdT + Vdp - dW'. \end{aligned}$$

1. Если $dV = 0$, $dW' = 0$, то

$$dU = TdS = dQ.$$

Если $dS = 0$, то $dU = -pdV - dW' = -dW$, т.е. уменьшение внутренней энергии системы в обратимом изоэнтропном процессе равно работе, произведенной системой.

2. Если $dp = 0$, $dW' = 0$, то

$$dH = TdS = dQ.$$

В этом случае изменение энтальпии определяется количеством теплоты, полученной системой извне. Если процесс протекает при постоянстве энтропии и давления ($dS = 0$, $dp = 0$), то

$$dH = -dW';$$

уменьшение энтальпии системы в обратимом изобарно-изоэнтропном процессе равно работе, произведенной системой.

3. Если процесс протекает при постоянной температуре, то

$$dF = -pdV - dW' = -dW;$$

уменьшение энергии Гельмгольца системы в обратимом изотермическом процессе равно работе, произведенной системой. При постоянных значениях температуры и объема

$$dF = -dW'.$$

4. Наконец, если процесс протекает при постоянстве температуры и давления, то

$$dG = -dW';$$

уменьшение энергии Гиббса системы в обратимом изобарно-изотермическом процессе равно работе, произведенной системой.

Приведенные рассуждения можно повторить и для случая сложных термодинамических систем. Таким образом, все четыре рассмотренные характеристические функции одновременно являются термодинамическими потенциалами.

15.6. Изображение процессов в термодинамическом конфигурационном пространстве

Фундаментальное уравнение определяет поверхность в термодинамическом конфигурационном пространстве. Термодинамическое конфигурационное пространство — это абстрактное пространство, координатами которого являются энтропия и другие экстенсивные свойства системы (U, V, \dots, X_j, \dots). Каждая точка на поверхности в конфигурационном пространстве характеризует равновесное состояние. На рис. 15.5 изображена гиперповерхность $S = S(U, \dots, X_j, \dots)$ в конфигурационном пространстве простой системы.

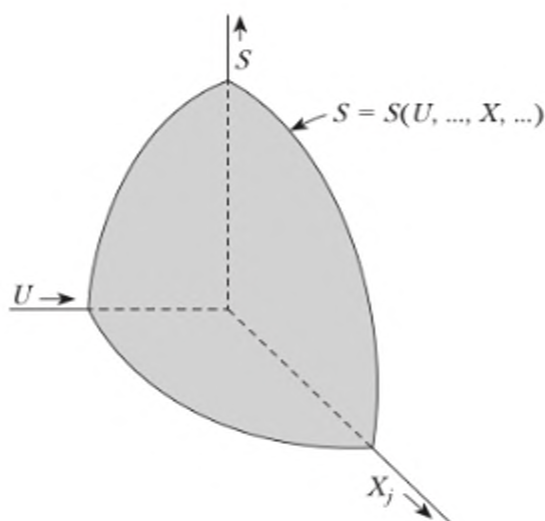


Рис. 15.5. Гиперповерхность $S = S(U, \dots, X_j, \dots)$ в конфигурационном пространстве простой системы

Фундаментальное уравнение сложной системы (которая состоит из нескольких подсистем) также определяет поверхность в термодинамическом конфигурационном пространстве (рис. 15.6).

Квазистатический процесс можно представить как траекторию на поверхности $S(U, \dots, X_j, \dots)$ в конфигурационном пространстве (рис. 15.7). $ABCD\dots GH$ — точки (состояния), изображающие квазистатический процесс.

Следует отметить, что:

- 1) процесс протекает в направлении возрастания энтропии;
- 2) переход от точки к точке сопровождается бесконечно малым изменением параметров системы;

3) траектория $A...H$ изображает необратимый процесс *изолированной* системы.

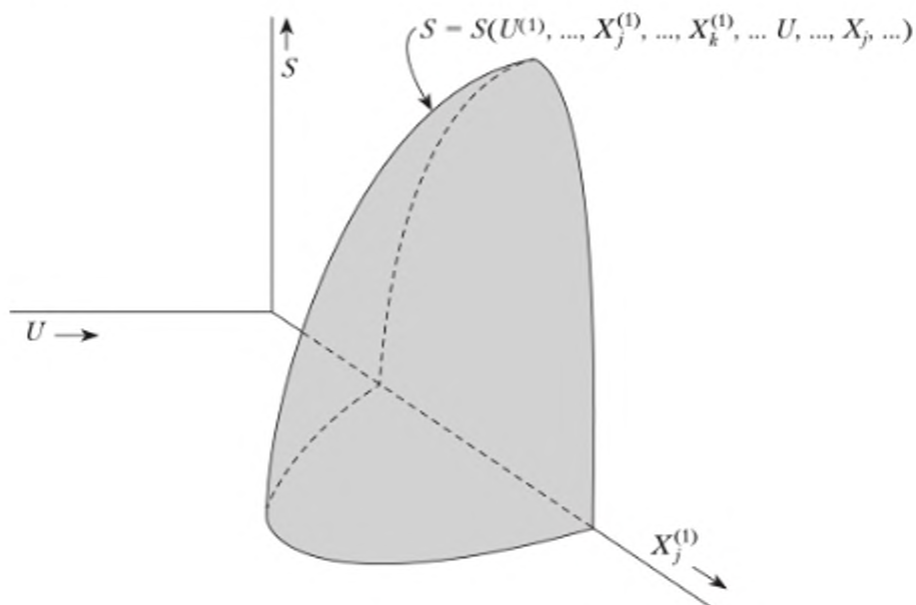


Рис. 15.6. Гиперповерхность в конфигурационном пространстве сложной системы

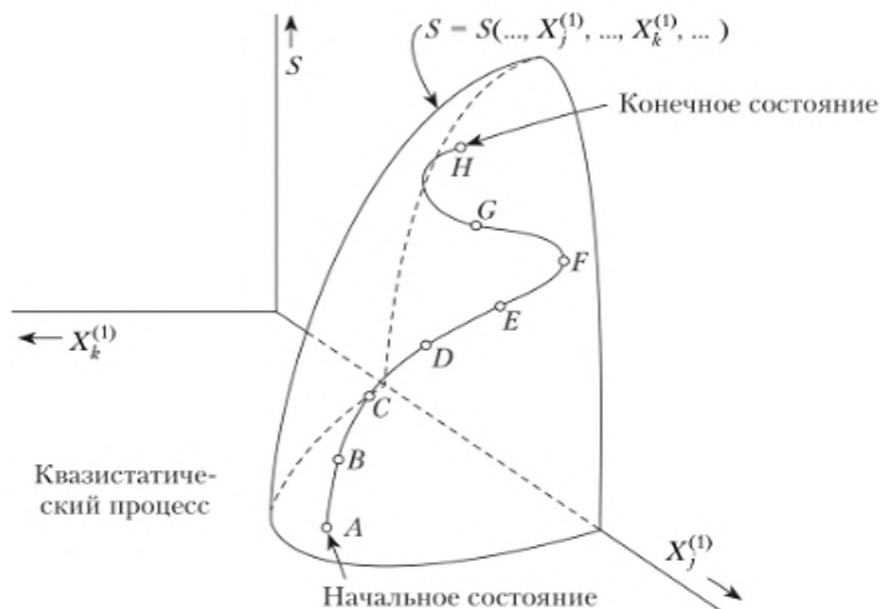


Рис. 15.7. Квазистатический процесс в термодинамическом конфигурационном пространстве

Предельный случай квазистатического процесса, в котором энтропия остается неизменной, называется *изоэнтропным* (процесс $A-B$, рис. 15.8).

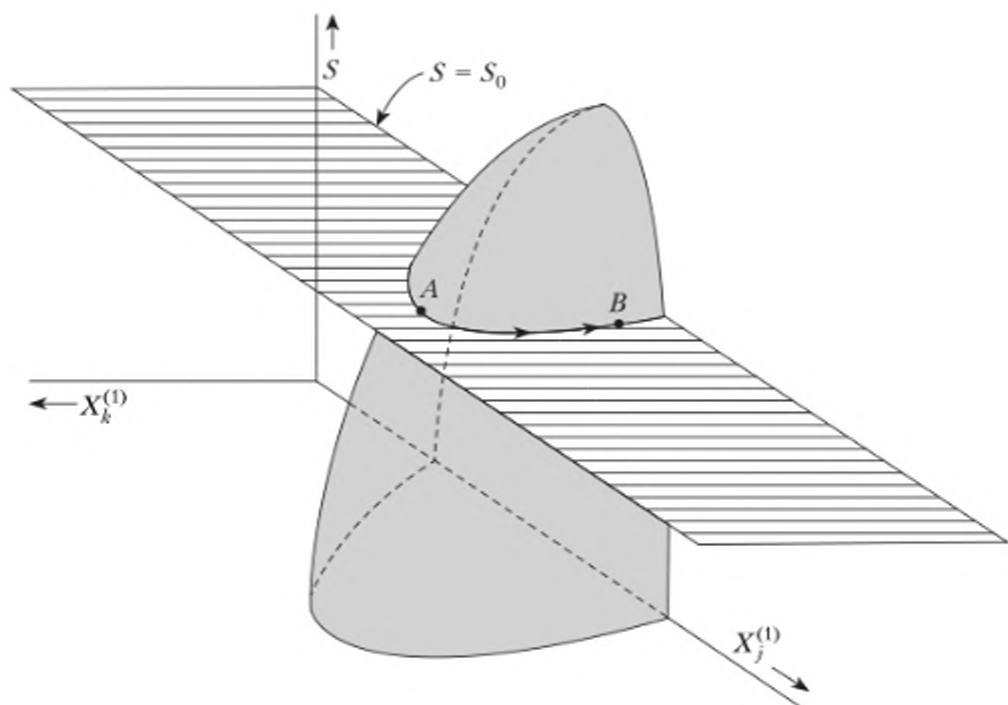


Рис. 15.8. Обратимый процесс в конфигурационном пространстве

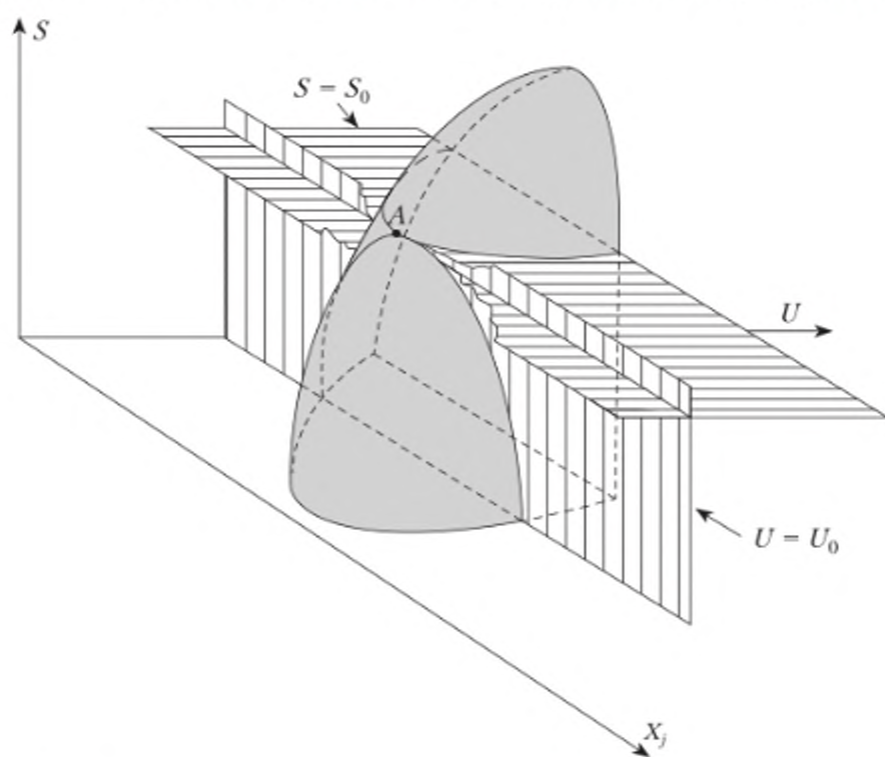


Рис. 15.9. Равновесное состояние как координата условного максимума энтропии и минимума внутренней энергии

Условия равновесия термодинамической системы в рассмотренном конфигурационном пространстве можно представить с помощью рис. 15.9, из которого, в частности, следует, что данному состоянию равновесия (точка *A*) соответствуют одновременно максимум энтропии и минимум внутренней энергии.

15.7. Принципы экстремумов

Ранее было сказано, что в процессе установления равновесия в любой изолированной системе энтропия этой системы стремится к максимальному значению. Это утверждение составляет суть принципа максимума энтропии. Однако на практике далеко не всегда приходится иметь дело с изолированными системами. Во многих случаях интересующая исследователя система находится при постоянных значениях температуры и давления, если процесс протекает на открытом воздухе, либо температуры и объема, если объектом исследования является закрытый химический реактор, в котором поддерживается постоянная температура. Из второго закона термодинамики нам известно, что независимо от условий протекания самопроизвольного процесса возрастает та часть энтропии S_{irr} , которая обусловлена необратимым характером процесса. Это явление возрастания энтропии в конечном счете обуславливает стремление других термодинамических потенциалов к их экстремальным значениям. Таким образом, в результате протекания релаксационных процессов в системе при наличии ограничений, например, при $p = \text{const}$, $T = \text{const}$, некоторый термодинамический потенциал (в нашем случае энергия Гиббса) достигает своего экстремального значения. Проиллюстрируем это утверждение на примере простой системы.

Внутренняя энергия системы. Как следует из закона сохранения энергии,

$$dU = dQ - pdV = TdS_Q - pdV; dS = dS_Q + dS_{irr},$$

поэтому

$$dS_Q = dS - dS_{irr} \text{ и } dU = TdS - pdV - TdS_{irr}.$$

Для простой системы

$$U = U(S, V, n),$$

поэтому при $S = \text{const}$, $V = \text{const}$

$$dU_{S, V} = -TdS_{irr} \leq 0,$$

т.е. любой самопроизвольный процесс, протекающий в условиях постоянства энтропии и объема системы, сопровождается уменьшением внутренней энергии этой системы. Поскольку процесс самопроизвольный, энтропия системы возрастает, $S_{irr} > 0$, и чтобы обеспечить условие $S = \text{const}$, эту часть энтропии необходимо вывести из системы, например, охлаждая ее. Уменьшение внутренней энергии $dU_{S, V} = -TdS_{irr}$, в частности, может быть

следствием необратимого превращения механической энергии в тепловую. Тепловая энергия затем выводится из системы, чтобы обеспечить выполнение условия постоянства энтропии.

Пример: тело, находящееся в вязкой жидкости падает на дно сосуда, (рис. 15.10). Величина $dU = -TdS_{irr}$ в данном случае равна теплоте, которая обусловлена действием сил вязкого сопротивления. Поскольку температура системы постоянна, в процессе отвода этой теплоты из системы ее внутренняя энергия убывает.

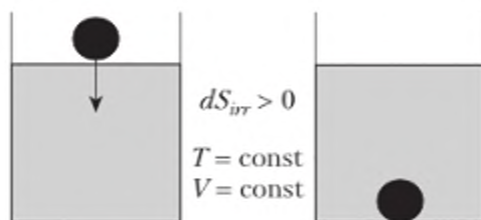


Рис. 15.10. Пояснение к примеру

Энергия Гельмгольца. Самопроизвольные процессы, протекающие в изохорно-изотермических условиях, сопровождаются уменьшением энергии Гельмгольца системы

$$F = U - TS; dF = dU - TdS = dU - TdS_Q - TdS_{irr} = dQ - pdV - TdS_Q - TdS_{irr}.$$

В закрытой системе $dQ = TdS_Q$, поэтому с учетом условия $V = \text{const}$

$$dF_{T,V} = -TdS_{irr} \leq 0.$$

Пример: установление химического равновесия в реакторе при постоянстве температуры и объема,

$$TdS_{irr} = -\sum_{i=1}^m \mu_i dn_i = -dF,$$

т.е. теплота, выделяемая в результате протекания химических реакций, должна выводиться из системы.

Энергия Гиббса. Самопроизвольные процессы, протекающие в изобарно-изотермических условиях, сопровождаются уменьшением энергии Гиббса системы:

$$G = U + pV - TS;$$

при $p = \text{const}$, $T = \text{const}$

$$dG = dU + pdV - TdS = dQ - pdV + pdV - TdS_Q - TdS_{irr};$$

$$dG_{p,T} = -TdS_{irr} \leq 0.$$

Энтальпия. Если самопроизвольный процесс протекает при постоянных значениях давления и энтропии, то убывает энтальпия системы:

$$H = U + pV; dH = dU + pdV = dQ = TdS - TdS_{irr} = -TdS_{irr} \leq 0.$$

Поскольку все термодинамические потенциалы связаны друг с другом, в состоянии равновесия все они достигают своих экстремальных значений, энтропия системы максимальна, энергии Гиббса и Гельмгольца минимальны и т.д. Это следует также из того, что термодинамическая система не обладает памятью и «не помнит», по какому пути, при постоянстве каких параметров она пришла в состояние равновесия.

Вспоминая условия равновесия термодинамической системы, предложенные Гиббсом, а также то, что для термодинамических потенциалов справедливы дифференциальные соотношения

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i; \quad dH = TdS + Vdp + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i;$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i; \quad dF = -SdT - pdV + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i,$$

нетрудно получить для равновесного состояния следующие соотношения:

$$(\delta U)_{S,V} = (\delta H)_{S,p} = (\delta F)_{T,V} = (\delta G)_{T,p} = \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i \geq 0.$$

Данное утверждение иногда называется теоремой о малых добавках [2]. Из него, в частности, следует, что в состоянии равновесия вариации термодинамических потенциалов при постоянстве соответствующих переменных неотрицательны, т.е. все термодинамические потенциалы достигают своих экстремальных значений в состоянии равновесия.

В завершение темы приведем фразу Л. Эйлера «... так как здание всего мира совершенно и возведено премудрым Творцом, то в мире не происходит ничего, в чем не был бы виден смысл какого-нибудь максимума или минимума; поэтому нет никакого сомнения, что все явления мира с таким же успехом можно определить из причин конечных при помощи метода максимумов и минимумов, как и из самых причин» [3].

15.8. Фазовые равновесия

Фаза — совокупность частей термодинамической системы, обладающих одинаковыми термодинамическими свойствами и отделенных от других частей поверхностями раздела.

Химическое вещество, входящее в состав термодинамической системы, называется **компонентом** системы.

Поскольку между компонентами могут происходить химические реакции, различают зависимые и независимые компоненты.

Независимые компоненты — минимальный набор химических веществ, из которых с помощью химических реакций может быть образована данная система. Остальные компоненты системы являются зависимыми. Выбор независимых компонентов произволен и в общем случае не является единственным. Конкретный выбор независимых компонентов из общего числа возможных компонентов системы не имеет принципиального значения.

Принципиальное значение имеет число независимых компонентов, оно равно разности между общим числом компонентов системы и числом линейно независимых реакций между ними. Например, пары серы содержат восемь компонентов (S_1, S_2, \dots, S_8), которые связаны между собой семью уравнениями равновесия, поэтому только один (любой!) из этих восьми компонентов является независимым.

Обычно в качестве независимых стараются выбрать те компоненты, которые в данных условиях представлены в системе в наибольшем количестве. Применительно к системе с серой в области температур ниже 1000 К в качестве независимого компонента удобно принять S_8 , а при более высоких температурах — S или S_2 .

При расчете числа независимых компонентов следует также учитывать возможность протекания в системе химических реакций. Например, если в системе, состоящей из H_2, O_2, H_2O , возможно протекание реакции, то система содержит два независимых компонента; если же реакция взаимодействия водорода и кислорода заторможена по кинетическим соображениям, система содержит три независимых компонента.

Максимально число независимых компонентов равно, очевидно, числу элементов Периодической системы элементов. Если учесть возможность ионизации, то это число нужно увеличить на единицу, рассматривая электрон как химический элемент.

Рассмотрим изолированную систему при температуре T и давлении p , состоящую из k компонентов и σ фаз. Фазы находятся во внутреннем равновесии и открыты по отношению друг к другу, т.е. возможен переход вещества из одной фазы в другую и возможен обмен энергией между фазами.

Будем считать, что поверхностными эффектами можно пренебречь, внешние поля отсутствуют, химические реакции между компонентами системы не происходят и единственной рабочей координатой является объем системы. Поэтому энтропия, объем и количество вещества в каждой фазе являются переменными величинами. С учетом этих допущений фундаментальное уравнение для каждой фазы α можно представить в виде

$$\delta U^{(\alpha)} = T^{(\alpha)} \delta S^{(\alpha)} - p^{(\alpha)} \delta V^{(\alpha)} + \sum_{i=1}^k \mu_i^{(\alpha)} \delta n_i^{(\alpha)}.$$

Запишем условия равновесия системы:

$$\sum_{\alpha=1}^{\sigma} \delta U^{(\alpha)} = 0 -$$

энергия системы минимальна при соблюдении условий постоянства энтропии, объема и чисел молей веществ,

$$\sum_{\alpha=1}^{\sigma} \delta S^{(\alpha)} = 0; \sum_{\alpha=1}^{\sigma} \delta V^{(\alpha)} = 0; \sum_{\alpha=1}^{\sigma} \delta n_i^{(\alpha)} = 0, \quad i = 1, \dots, k.$$

С математической точки зрения речь идет об определении координат условного экстремума. Для решения этой задачи удобно использовать

метод неопределенных множителей Лагранжа. Представим вариацию функции Лагранжа в виде

$$\sum_{\alpha=1}^{\sigma} (T^{(\alpha)} \delta S^{(\alpha)} - p^{(\alpha)} \delta V^{(\alpha)} + \sum_{i=1}^k \mu_i^{(\alpha)} \delta n_i^{(\alpha)}) - \\ - \lambda_1 \sum_{\alpha=1}^{\sigma} \delta S^{(\alpha)} + \lambda_2 \sum_{\alpha=1}^{\sigma} \delta V^{(\alpha)} - \sum_{i=1}^k \lambda_{3i} \sum_{\alpha=1}^{\sigma} \delta n_i^{(\alpha)} = 0,$$

где λ_j — неопределенные множители Лагранжа.

После преобразований получим

$$\sum_{\alpha} (T^{(\alpha)} - \lambda_1) \delta S^{(\alpha)} - \sum_{\alpha} (p^{(\alpha)} - \lambda_2) \delta V^{(\alpha)} + \sum_i \sum_{\alpha} (\mu_i^{(\alpha)} - \lambda_{3i}) \delta n_i^{(\alpha)} = 0.$$

Поскольку вариации энтропии, объема и чисел молей веществ каждой фазы $\delta S^{(\alpha)}$, $\delta V^{(\alpha)}$, $\delta n_i^{(\alpha)}$ не зависят от $T^{(\alpha)}$, $V^{(\alpha)}$, $\mu_i^{(\alpha)}$, данное равенство может соблюдаться лишь при условии, что для любого α выполняются равенства

$$T^{(\alpha)} = \lambda_1; p^{(\alpha)} = \lambda_2; \mu_i^{(\alpha)} = \lambda_{3i}; \alpha = 1, \dots, \sigma; i = 1, \dots, k.$$

Отсюда следует, что в равновесии

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(\sigma)}; p^{(1)} = p^{(2)} = \dots = p^{(\sigma)}; \mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \dots = \mu_i^{(\sigma)}; i = 1, 2, \dots, k.$$

Иными словами, в состоянии термодинамического равновесия все фазы гетерогенной системы имеют одну температуру и одно давление. Кроме того, химический потенциал каждого компонента имеет одно и то же значение во всех фазах.

Правило фаз Гиббса. Как установлено выше, общим условием фазового равновесия является равенство химического потенциала каждого компонента во всех фазах

$$\mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(\sigma)}, \\ \dots \\ \mu_k^{(1)} = \mu_k^{(2)} = \dots = \mu_k^{(\sigma)}.$$

Каждая строка системы уравнений содержит $(\sigma - 1)$ уравнение, а общее число уравнений равно $k(\sigma - 1)$. Для того чтобы определить состояние термодинамической системы, необходимо задать значения двух интенсивных термодинамических параметров, например, температуры и давления. Кроме того, состояние многокомпонентной системы характеризуется концентрациями компонентов, например, их молярными долями. Поскольку для каждой фазы выполняется условие $\sum_{i=1}^k x_i^{(\alpha)} = 1$, число независимых переменных в каждой фазе равно $(k - 1)$. Таким образом, общее число независимых переменных в термодинамической системе равно

$$\sigma(k - 1) + 2.$$

Число интенсивных параметров, которым можно произвольно задавать значения без изменения числа фаз системы, называется числом степеней

свободы термодинамической системы f . Это число равно разности между числом независимых переменных и числом уравнений связи

$$f = \sigma(k-1) + 2 - k(\sigma-1) = k + 2 - \sigma.$$

Подчеркнем, что k — это число независимых компонентов.

Полученное соотношение между числом независимых компонентов, числом фаз и числом степеней свободы называется правилом фаз Гиббса. Правило фаз ничего не может сказать о количестве вещества и оперирует только с *интенсивными переменными*. Последнее условие вытекает из того обстоятельства, что значение переменной должно быть одинаковым во всех фазах.

Если возможно протекание химических реакций между веществами системы, то для вычисления k нужно из общего числа компонентов системы C вычесть число линейно независимых реакций между ними R : $k = C - R$.

Правило фаз Гиббса позволяет получить ответ на вопрос: какому числу *интенсивных переменных* можно придать одновременно произвольные значения, если система находится в состоянии равновесия?

В частности, для однокомпонентной системы ($k = 1$) возможны три случая:

- невариантное равновесие — $f = 0$, $\sigma = k + 2$, тройная точка, сосуществуют три фазы;

- моновариантное равновесие — $f = 1$, $\sigma = k + 1$, линия фазового равновесия (например, жидкость — пар);

- дивариантное равновесие — $f = 2$, $\sigma = k$, одна фаза.

Если на равновесие в системе наряду с температурой и давлением оказывают влияние другие факторы (гравитационное, электромагнитное поля), то правило фаз Гиббса можно представить в виде

$$f = k + n - \sigma,$$

где n — суммарное число факторов, воздействующих на систему. Напомним, что правило фаз Гиббса получено в предположении о свободном перемещении компонентов между фазами системы (имеется в виду отсутствие перегородок).

Как отмечается в [4], состояние термодинамической системы полностью определено, если известны:

- физико-химическое состояние каждой фазы, которое характеризуется ее интенсивными переменными, например, $T, p, x_1^{(\alpha)}, \dots, x_k^{(\alpha)}$, и природой веществ, которые образуют фазы;

- экстенсивные переменные каждой фазы, в качестве которых удобно выбрать массы фаз системы $m^{(1)}, m^{(2)}, \dots, m^{(\sigma)}$ или числа молей фаз.

В этом случае все экстенсивные свойства системы могут быть рассчитаны по данным об интенсивных переменных и массах фаз.

О числе параметров, которые необходимо задать, чтобы охарактеризовать равновесное состояние термодинамической системы, говорится в теореме Дюгема [4].

Теорема Дюгема: Равновесное состояние закрытой системы, исходные массы компонентов которой известны, полностью определяется двумя

независимыми переменными независимо от числа фаз в системе, числа образующих ее веществ и числа химических реакций.

Отметим, что данная теорема справедлива при отсутствии электрических, магнитных и других полей. Из этой теоремы следует, в частности, что при создании термодинамической модели равновесного состояния необходимо задать содержание исходных веществ в системе и значения двух термодинамических параметров, например, давление и температуру. Параметрами модели являются данные о термодинамических свойствах веществ. На основании этой информации можно рассчитать равновесный состав термодинамической системы.

15.9. Равновесие жидкость — пар

В качестве примера рассмотрим однокомпонентную термодинамическую систему, в которой могут существовать равновесия типа жидкость — пар, твердое — пар и твердое — жидкость. Для изучения фазового равновесия в такой системе воспользуемся соотношением

$$dG = -SdT + Vdp,$$

где G , S , V — молярные значения энергии Гиббса, энтропии и объема, из которого следует, что

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V > 0; \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S < 0.$$

Поскольку объем всегда положителен, энергия Гиббса всегда растет с увеличением давления при постоянной температуре. Энтропия системы всегда неотрицательна, поэтому с ростом температуры при постоянном давлении энергия Гиббса всегда убывает.

Рассмотрим более подробно равновесие между жидкостью и паром. Представим себе, что цилиндр с поршнем помещен в термостат. На дне цилиндра находится жидкость, над ней — пар. Давление насыщенного пара уравнивается внешним давлением и грузом, лежащим на поршне. В равновесии вариация энергии Гиббса при постоянных значениях температуры и давления равна нулю, $\delta G_{T,p} = 0$. Данное условие можно записать также как равенство молярной энергии Гиббса пара и жидкости $G_{\text{п}} = G_{\text{ж}}$, поэтому равновесный переход жидкости в пар и обратно можно осуществлять путем медленного перемещения поршня.

Рассмотрим, к чему приведет попытка смещения равновесия путем повышения давления. Допустим, что после быстрого изотермического уменьшения объема давление возросло на величину dp : $p = p_{\text{нас}} + \Delta p$, при этом, очевидно, должны измениться молярные значения энергии Гиббса пара и жидкости

$$\left(\frac{\partial G_{\text{ж}}}{\partial p}\right)_T = V_{\text{ж}}; \left(\frac{\partial G_{\text{п}}}{\partial p}\right)_T = V_{\text{п}}$$

а поскольку $V_{\text{п}} > V_{\text{ж}}$, молярное значение энергии Гиббса пара увеличится больше, чем молярное значение энергии Гиббса жидкости $\Delta G_{\text{п}} > \Delta G_{\text{ж}}$, поэтому $G'_{\text{п}} > G'_{\text{ж}}$. Иными словами, система перейдет в неравновесное состояние. Чтобы вернуться в состояние равновесия, часть пара сконденсируется, давление понизится до $p_{\text{нас}}$ и энергии Гиббса фаз выровняются.

Если повысить температуру системы на ΔT , энергии Гиббса пара и жидкости уменьшатся, однако, поскольку энтропия пара больше энтропии жидкости, в новом неравновесном состоянии $G''_{\text{п}} < G''_{\text{ж}}$, поэтому при восстановлении равновесия часть жидкости испарится, в результате давление насыщенного пара повысится. При этом энергия Гиббса пара возрастет больше, чем энергия Гиббса жидкости.

Очевидно, что в данном примере поведение термодинамической системы подчиняется принципу Ле Шателье — Брауна: если на систему оказывать внешнее воздействие, то в системе протекают процессы, стремящиеся ослабить это воздействие.

Резюме

Теорема Эйлера об однородных функциях позволяет представить экстенсивные свойства термодинамической системы в виде суммы произведений парциальных молярных величин и чисел молей веществ.

Для равновесия изолированной термодинамической системы, рабочие координаты которой зафиксированы, необходимо и достаточно, чтобы $(\delta S)_U \leq 0$ либо $(\delta U)_S \geq 0$.

Принцип Ле Шателье — Брауна: система, находящаяся в равновесии, реагирует на внешнее воздействие так, чтобы уменьшить это воздействие.

Характеристическая функция — функция состояния термодинамической системы соответствующих независимых термодинамических параметров, такая, что посредством этой функции и ее производных по этим параметрам могут быть выражены в явном виде все термодинамические свойства системы.

Термодинамический потенциал — это характеристическая функция, убыль которой в равновесном процессе, протекающем при постоянстве значений соответствующих независимых параметров, равна полезной внешней работе.

Поскольку все термодинамические потенциалы связаны между собой, в состоянии равновесия все они достигают своих экстремальных значений, энтропия системы максимальна, энергии Гиббса и Гельмгольца минимальны и т.д. Это следует также из того, что термодинамическая система не обладает памятью и «не помнит», по какому пути, при постоянстве каких параметров она пришла в состояние равновесия.

Независимые компоненты — минимальный набор химических веществ, из которых с помощью химических реакций может быть образована данная система. Фаза — совокупность частей термодинамической системы, обладающих одинаковыми термодинамическими свойствами и отделенных от других частей поверхностями раздела.

Правило фаз Гиббса позволяет получить ответ на вопрос: какому числу интенсивных переменных можно придать одновременно произвольные значения, если система находится в состоянии равновесия.

Теорема Дюгема: равновесное состояние закрытой системы, исходные массы компонентов которой известны, полностью определяется двумя независимыми переменными независимо от числа фаз в системе, числа образующих ее веществ и числа химических реакций.

Список рекомендуемой литературы

1. Мюнстер, А. Химическая термодинамика / А. Мюнстер. — М.: Мир, 1971.
2. Ландау, Л. Д. Статистическая физика / Л. Д. Ландау, Е. М. Лившиц. — М.: Наука, 1976.
3. Эйлер, Л. Метод нахождения кривых линий, обладающих свойствами максимума или минимума, решения изопериметрической задачи, в самом широком смысле / Л. Эйлер. — М.; Л.: ОНТИ, 1934.
4. Пригожин, И. Химическая термодинамика / И. Пригожин, Р. Дефэй. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010.

Вопросы и задания для самопроверки

1. Что такое однородная функция?
2. Что характеризует парциальная молярная величина?
3. Запишите фундаментальное уравнение Гиббса в энтропийном и энергетическом выражениях.
4. Что такое химический потенциал?
5. Имеет ли химический потенциал очевидный физический смысл?
6. Что такое характеристическая функция?
7. Что такое термодинамический потенциал?
8. Перечислите основные виды равновесия.
9. Как формулируются условия равновесия по Гиббсу?
10. Какие еще формулировки равновесия вы знаете?
11. В чем смысл теоремы о малых добавках?
12. Приведите формулировку принципа Ле Шателье — Брауна. Как вы понимаете это правило? Приведите пример его использования.
13. Что такое компонент и независимый компонент?
14. Чему равно максимальное число независимых компонентов?
15. Как вы понимаете правило фаз Гиббса? В чем смысл и значение этого правила?
16. Известно, что лед имеет несколько кристаллических модификаций. Могут ли в равновесии существовать вода, пар и две фазы льда?
17. Приведите формулировку теоремы Дюгема. В чем ее смысл и значение?
18. От каких факторов может зависеть температура плавления льда?

Задачи для самостоятельного решения

1. Сколько фаз может существовать в системе, образованной тремя независимыми компонентами?
2. Система образована двумя независимыми компонентами. Может ли она содержать только одну фазу?
3. Сколько степеней свободы содержит система, образованная углеродом и водородом при нормальных условиях?
4. Термодинамическая система состоит из двух фаз. Каждая фаза образована двумя веществами, причем эти вещества одинаковы для обеих фаз. Покажите, что в состоянии равновесия температуры и давления фаз одинаковы, при этом химические потенциалы одинаковых веществ в двух фазах равны.

5. Изолированная термодинамическая система состоит из двух фаз, которые разделены тонкой непроницаемой теплопроводящей перегородкой. Сформулируйте условия равновесия для такой системы.

6. Сколько степеней свободы у системы, состоящей из воды в жидком состоянии и льда?

7. Сколько степеней свободы у системы, состоящей из льда, жидкой воды и водяного пара?

8. Сколько степеней свободы у системы, состоящей из жидкой воды?

9. Сколько степеней свободы у системы, состоящей из жидкой воды и водяного пара?

10. Сколько степеней свободы у системы, состоящей из водяного пара и воздуха?

11. Вода кипит в автоклаве. Как можно поднять температуру кипения?

12. Сколько параметров нужно задать, чтобы определить равновесный состав продуктов сгорания метана?

13. Является ли соотношение

$$S = \left(\frac{R^2}{v\alpha} \right)^{1/4} (nVU)^{1/3},$$

в котором S — энтропия, n — число молей, U — внутренняя энергия, характеристической функцией, если R , v и α — положительные константы?

14. Является ли соотношение

$$S = \left(\frac{R}{\alpha^3} \right)^{1/2} \left(\frac{nU}{V} \right)^{1/3},$$

в котором S — энтропия, n — число молей, U — внутренняя энергия, характеристической функцией, если R , v и α — положительные константы?

15. Является ли соотношение

$$S = \frac{R^2 \alpha V^3}{v^3 nU},$$

в котором S — энтропия, n — число молей, U — внутренняя энергия, характеристической функцией, если R , v и α — положительные константы?

16. Является ли соотношение

$$U = \frac{R}{\alpha v} \frac{S^2}{V} \exp\left(\frac{S}{nR}\right),$$

в котором S — энтропия, n — число молей, U — внутренняя энергия, характеристической функцией, если R , v и α — положительные константы?

17. Является ли соотношение

$$U = \frac{v}{\alpha R} nV \left(3 + \frac{S}{nR} \right) \exp\left(-\frac{S}{nR} \right),$$

в котором S — энтропия, n — число молей, U — внутренняя энергия, характеристической функцией, если R , v и α — положительные константы?

Глава 16

ТЕРМОДИНАМИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

В результате изучения материала данной главы студент должен:

знать

- что такое третий закон термодинамики;
- как зависит от температуры тепловой эффект химической реакции;
- как зависит от температуры и давления равновесие химической реакции;

уметь

• вычислять термодинамические характеристики индивидуального вещества (внутреннюю энергию, энтальпию, энтропию, энергию Гиббса) и химической реакции (константу равновесия реакции, изменение энтальпии, энтропии, теплоемкости и энергии Гиббса реакции);

владеть

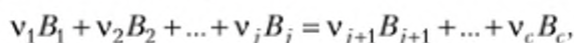
- навыками использования источников информации о термодинамических свойствах индивидуальных веществ;
- навыками расчета термодинамических характеристик индивидуальных веществ и химических реакций.

Ключевые слова: координата реакции, химическое сродство реакции, стандартное фазовое состояние элемента, химический потенциал, компонент, равновесие химической реакции, полная энтальпия вещества.

В данной главе рассматриваются вопросы термодинамики химических реакций. Излагаются основные понятия и законы термодинамики химической реакции: закон определенных отношений, координата реакции, химическое сродство реакции, термодинамические характеристики реакции. Рассматриваются особенности теплоемкости твердых веществ, постулаты Нернста и Планка, третий закон термодинамики. Далее рассматриваются основные законы термохимии, закон Гесса и следствия из него, зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Здесь мы вынуждены вновь обратиться к теме «Термодинамические свойства веществ». Ранее, в гл. 10, этот вопрос освещался с точки зрения теплофизики. В настоящей главе он рассмотрен с точки зрения термохимии. Показано, как можно рассчитать значение химического потенциала и других термодинамических характеристик идеальных многокомпонентных систем. Рассмотрены уравнение Клапейрона – Клаузиуса и условия равновесия химической реакции, вводится понятие константы равновесия, приводятся законы действующих масс и Вант – Гоффа, уравнение изотермы реакции, анализируется влияние давления и температуры на равновесие реакции. Коротко рассматриваются особенности гетерогенных реакций.

16.1. Понятие о координате реакции

Рассмотрим произвольную реакцию вида



где B_i — вступающие в реакцию вещества и продукты реакции; ν_i — стехиометрические коэффициенты.

Закон определенных отношений: изменение массы компонента i , происходящее в результате протекания химической реакции, пропорционально его молярной массе M_i и стехиометрическому коэффициенту ν_i в данной реакции.

Математическая формулировка этого утверждения выглядит так:

$$\begin{aligned} m_1 - m_1^0 &= \nu_1 M_1 \xi \\ \dots & \\ m_i - m_i^0 &= \nu_i M_i \xi \end{aligned} \quad (16.1)$$

или в дифференциальной форме

$$dm_i = \nu_i M_i d\xi, \quad (16.2)$$

где ξ — координата реакции, которая иногда называется также степенью полноты реакции и число пробегов реакции, измеряется в молях; M_i — молярная масса вещества i ; m_i^0 — начальные массы компонентов в момент времени, когда координата реакции ξ равна нулю.

Состоянию с $\xi = 1$ моль соответствует превращение $\nu_i M_i$ грамм вещества. Складывая уравнения вида (16.1), получаем

$$\sum_{i=1}^c (m_i - m_i^0) = \sum_{i=1}^c \nu_i M_i \xi = 0.$$

Сумма в левой части равна нулю, поскольку масса системы не меняется в результате протекания химических реакций. Следовательно $\sum_{i=1}^c M_i \nu_i = 0$ — стехиометрическое уравнение реакции.

Используя (16.2), нетрудно получить равенство

$$\frac{dm_1}{\nu_1 M_1} = \frac{dm_2}{\nu_2 M_2} = \dots = \frac{dm_c}{\nu_c M_c} = d\xi. \quad (16.3)$$

Поскольку количество вещества n_i связано с его массой соотношением

$$n_i = m_i / M_i,$$

равенства вида (16.1) и (16.3) можно записать так:

$$\begin{aligned} n_1 - n_1^0 &= \nu_1 \xi, \\ \dots & \\ n_i - n_i^0 &= \nu_i \xi, \end{aligned}$$

$$\frac{dn_1}{\nu_1} = \frac{dn_2}{\nu_2} = \dots = \frac{dn_c}{\nu_c} = d\xi.$$

Стехиометрические коэффициенты продуктов реакции обычно считают положительными, а коэффициенты реагентов — отрицательными. Например, для реакции $2\text{NH}_3 = \text{N}_2 + 3\text{H}_2$

$$\nu_{\text{NH}_3} = -2; \nu_{\text{N}_2} = 1; \nu_{\text{H}_2} = 3.$$

Если в начальный момент времени $n_{\text{N}_2} = 0$, $n_{\text{H}_2} = 0$, то в любой момент времени

$$n_{\text{NH}_3} = n_{\text{NH}_3}^0 - 2\xi; n_{\text{N}_2} = \xi; n_{\text{H}_2} = 3\xi.$$

Если в системе одновременно протекает r независимых реакций, то вместо одного стехиометрического уравнения мы имеем набор из r уравнений

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^c \nu_{i1} M_i &= 0, \\ \dots &, \\ \sum_{i=1}^c \nu_{ir} M_i &= 0. \end{aligned}$$

Изменение количества i -го вещества в результате протекания j -й реакции равно

$$dn_{i,j} = \nu_{ij} d\xi_j,$$

а общее изменение количества i -го вещества в системе —

$$dn_i = \sum_{j=1}^r \nu_{ij} d\xi_j.$$

16.2. Химическое сродство реакции

По определению, химическое сродство A реакции равно

$$A = -\sum_{i=1}^c \mu_i \nu_i,$$

где μ_i — химический потенциал вещества i .

Для произвольной реакции $\alpha_1 R_1 + \alpha_2 R_2 + \dots + \alpha_n R_n = \beta_1 P_1 + \beta_2 P_2 + \dots + \beta_m P_m$

$$A = \sum_{i=1}^n \mu_{R_i} \alpha_i - \sum_{i=1}^m \mu_{P_i} \beta_i;$$

если в системе возможно протекание нескольких реакций, то сродство j -й реакции равно

$$A_j = -\sum_{i=1}^c \mu_i \nu_{ij}.$$

Вспоминая, что изменение количества i -го вещества в системе связано с изменением координаты реакции соотношением

$$dn_i = \sum_{j=1}^r \nu_{ij} d\xi_j,$$

получим

$$\sum_{i=1}^c \mu_i dn_i = \sum_{i=1}^c \mu_i \sum_{j=1}^r \nu_{ij} d\xi_j = \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^r \mu_i \nu_{ij} d\xi_j = - \sum_{j=1}^r A_j d\xi_j.$$

Таким образом, фундаментальное уравнение Гиббса можно записать с использованием средства

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV + \frac{1}{T} \sum_{j=1}^r A_j d\xi_j.$$

Изменение энтропии системы, обусловленное самопроизвольным протеканием химических реакций, равно

$$dS_{irr} = - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i = \frac{1}{T} \sum_{j=1}^r A_j d\xi_j \geq 0.$$

Соответственно, если в системе протекает только одна реакция, то

$$dS_{irr} = \frac{1}{T} A d\xi.$$

Если химическое средство хотя бы одной реакции не равно нулю, термодинамическая система не находится в состоянии равновесия. Химические реакции будут протекать до тех пор, пока система не придет в состояние равновесия.

Нетрудно показать, что для одной реакции изменение энтропии связано со средством и координатой соотношением

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{U,V} = \frac{A}{T}.$$

Средство может иметь любой знак. Однако из условия

$$dS_{irr} = \frac{1}{T} A d\xi \geq 0$$

следует, что знаки A и $d\xi$ всегда совпадают либо их произведение равно нулю. При этом

- $A > 0, d\xi > 0$ — реакция идет слева направо;
- $A < 0, d\xi < 0$ — реакция идет справа налево;
- $A = 0, d\xi = 0$ — реакция не протекает, достигнуто состояние равновесия.

С учетом сказанного, для случая одной реакции можно записать соотношения

$$dU = TdS - pdV - Ad\xi; dH = TdS + Vdp - Ad\xi;$$

$$dF = -SdT - pdV - Ad\xi; dG = -SdT + Vdp - Ad\xi.$$

16.3. Термодинамические характеристики химической реакции

Рассмотрим вопрос определения термодинамических характеристик произвольной реакции

$$\alpha_1 R_1 + \alpha_2 R_2 + \dots + \alpha_n R_n = \beta_1 P_1 + \beta_2 P_2 + \dots + \beta_m P_m.$$

Различные вещества, входящие в состав термодинамической системы, могут вступать между собой в химические реакции, в результате чего образуются новые вещества. При этом термодинамические свойства системы (теплоемкость, энтропия, энтальпия, внутренняя энергия) могут изменяться. Если реакция протекает при постоянстве температуры и давления, то изменение термодинамического свойства X в результате протекания реакции можно рассчитать по формуле

$$\Delta_r X(T, p) = X_{\text{кон}}(T, p) - X_{\text{нач}}(T, p),$$

где $X_{\text{нач}}$ — значение термодинамического свойства реагентов; $X_{\text{кон}}$ — значение того же свойства продуктов реакции;

$$X_{\text{нач}}(T, p) = \sum_{i=1}^n \alpha_i X_i(R_i; T, p); X_{\text{кон}}(T, p) = \sum_{i=1}^m \beta_i X_i(P_i; T, p),$$

X_i — термодинамическое свойство одного моля вещества реагента R_i или продукта P_i при температуре T и давлении p .

Разность энтальпий продуктов и реагентов реакции при постоянных значениях температуры и давления называется энтальпией реакции $\Delta_r H(T, p)$. Аналогичным образом определяются энтропия реакции $\Delta_r S(T, p)$, теплоемкость реакции $\Delta_r C_p(T, p)$, энергия Гиббса реакции $\Delta_r G(T, p)$ и т.д. Между собой эти величины связаны известными термодинамическими соотношениями, в частности

$$\Delta_r G(T, p) = \Delta_r H(T, p) - T\Delta_r S(T, p).$$

16.4. Теплоемкость твердых веществ

Согласно известному закону Дюлонга — Пти теплоемкость одноатомных кристаллических веществ при достаточно высоких температурах стремится к предельному значению $c_v = 3R$, а в области, близкой к абсолютному нулю, обращается в нуль.

Теория, объясняющая указанные закономерности, была предложена А. Эйнштейном. В соответствии с этой теорией кристаллическое тело представляет собой совокупность колеблющихся атомов, причем каждый атом является трехмерным гармоническим осциллятором. Атомы закреплены в трехмерной решетке и колеблются в трех взаимно перпендикулярных направлениях в соответствии со структурой кристалла. При смещении атома из равновесного состояния возникает сила, стремящаяся вернуть его на место. В случае гармонического осциллятора эта возвращающаяся сила считается квазиупругой, она подчиняется закону Гука

$$F = -kx.$$

По законам классической механики потенциальная энергия частицы в этом случае равна

$$U_{\text{пот}} = \frac{kx^2}{2}.$$

В результате смещения возникает гармоническое колебание. Движущая частица будет обладать также кинетической энергией

$$U_{\text{кин}} = \frac{m\dot{x}^2}{2}; \quad \dot{x} = \frac{dx}{d\tau},$$

где m — масса частицы.

Частота колебания частицы зависит от ее массы и силовой постоянной k :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}.$$

Согласно Планку, полная энергия осциллятора принимает только определенные квантованные значения

$$U = U_{\text{кин}} + U_{\text{пот}} = h\nu(1/2 + l),$$

где l — колебательное квантовое число, принимающее целочисленные значения 0, 1, 2, ...; h — постоянная Планка. С повышением температуры средняя энергия осциллятора в кристалле возрастает, а при стремлении температуры к нулю энергия осциллятора стремится к значению нулевой энергии $h\nu/2$.

Согласно теории Эйнштейна кристаллическое тело, состоящее из N атомов, представляет собой совокупность $3N$ гармонических осцилляторов, которые колеблются с одинаковой частотой ν_0 . На основании теории Эйнштейна была получена формула для расчета теплоемкости одноатомного кристаллического вещества

$$c_v = 3R \frac{(\theta_D/T)^2 e^{\theta_D/T}}{(e^{\theta_D/T} - 1)^2},$$

где $\theta_0 = \frac{h\nu_0}{k}$ — характеристическая температура Эйнштейна; $k = 1,3806488 \times 10^{-23}$ Дж/К — постоянная Больцмана.

Приведенное соотношение для расчета теплоемкости согласуется с предельными ограничениями: теплоемкость стремится к нулю при стремлении температуры к нулю, а при стремлении температуры в бесконечность $c_v \rightarrow 3R$, т.е. теория Эйнштейна позволяет объяснить закон Дюлонга — Пти. Однако в области промежуточных температур теория Эйнштейна не столь успешна. В 1912–1913 гг. она была усовершенствована Дебаем, Борном и Карманом. Дебай получил соотношение

$$c_v = 9R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \cdot \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx,$$

где $\theta_D = \frac{h\nu_{\max}}{k}$ — характеристическая температура Дебая; ν_{\max} — наибольшая частота колебаний, подгоночный параметр;

$$x = \frac{h\nu}{kT}; \quad x_{\max} = \frac{h\nu_{\max}}{kT} = \frac{\theta_D}{T}.$$

К сожалению, интеграл в формуле Дебая для расчета теплоемкости нельзя вычислить аналитически, его значение вычисляется численно. Значение c_v/R часто приводится в табличном виде как функция θ_D/T .

Аналитически можно вычислить интеграл

$$\int_0^{\infty} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx = \frac{4\pi^4}{15}.$$

Таким образом, в области низких температур, при $\theta_D/T \rightarrow \infty$, $c_v = \alpha T^3$ — «закон кубов» Дебая; $\alpha = \left(\frac{12 \pi^4}{5 \theta_D^3} R \right)$ — константа для данного вещества, определяемая по результатам низкотемпературных измерений.

Эта формула используется для расчета значений теплоемкости вещества в области низких температур. С ее помощью результаты низкотемпературных измерений экстраполируются к нулю. Найденное значение α используется для расчета термодинамических функций вещества в области низких температур:

$$U - U_0 = \int_0^{T_{\min}} c_v dT = \alpha \int_0^{T_{\min}} T^3 dT = \frac{\alpha}{4} T_{\min}^4;$$

$$S = \int_0^{T_{\min}} \frac{c_v}{T} dT = \alpha \int_0^{T_{\min}} T^2 dT = \frac{\alpha}{3} T_{\min}^3,$$

где T_{\min} — нижняя граница экспериментально исследованной области.

Температурные зависимости теплоемкости нескольких веществ приведены на рис. 16.1.

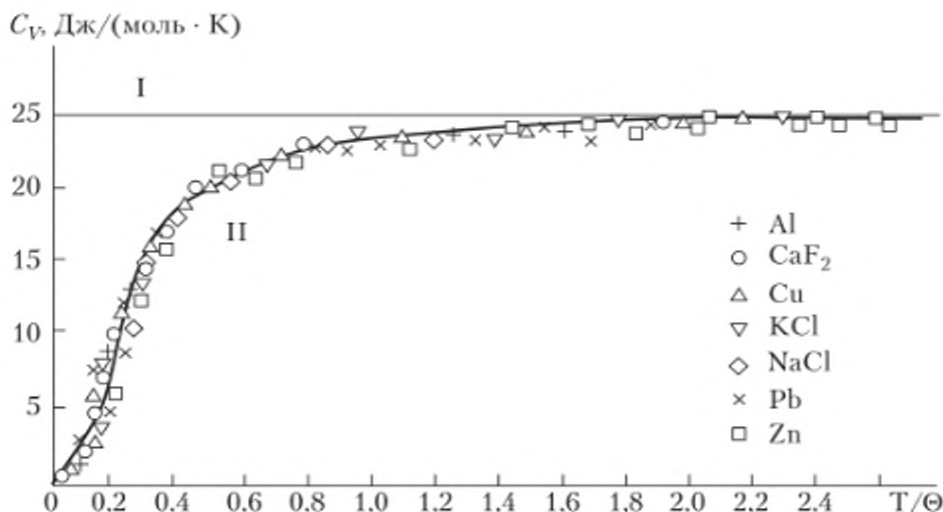


Рис. 16.1. Сравнение модели Дебая с экспериментом

16.5. Постулаты Нернста и Планка, третий закон термодинамики

В 1905 г. немецкий ученый Вальтер Нернст предложил постулаты, не вытекающие из первого и второго законов термодинамики. Постулаты Нернста сводятся к следующему.

1. Производная $(\partial \Delta_r G / \partial T)_p$ не может быть бесконечно большой, поэтому при очень низких температурах должно выполняться равенство

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta_r G = \lim_{T \rightarrow 0} \Delta_r H, \quad (16.4)$$

которое вытекает из соотношения

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S = \Delta_r H + T (\partial \Delta_r G / \partial T)_p$$

2. Кривые $\Delta_r G(T)$ и $\Delta_r H(T)$ при $T \rightarrow 0$ К имеют общую касательную

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial \Delta_r H}{\partial T} = 0.$$

Таким образом,

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial \Delta_r H}{\partial T} = \Delta_r C_p(0) = 0; \quad (16.5)$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} = -\Delta_r S(0) = 0. \quad (16.6)$$

Первоначально Нернст предполагал, что $\Delta_r C_p(0)$ и $\Delta_r S(0)$ равны нулю при нуле Кельвина, поскольку значения энтропий и теплоемкостей всех веществ-участников реакции при очень низких температурах становятся одинаковыми.

Позднее Планк высказал предположение, называемое постулатом Планка, которое объясняет выполнение равенств (16.5) и (16.6): энтропия чистого кристаллического вещества при температуре абсолютного нуля равна нулю.

Основное значение постулатов Нернста и Планка состоит в том, что можно найти абсолютное значение для одной из функций состояния — энтропии. Хотя далеко не во всех случаях энтропия твердых веществ равна нулю в непосредственной близости 0 К (в качестве примера можно привести неравновесные состояния полиморфных тел, стеклообразные системы), это не слишком сильно влияет на результаты вычислений.

Вещества, энтропия которых при нуле Кельвина в точности равна нулю, называют иногда «телами Нернста».

Более общая форма записи постулата Нернста — третьего закона термодинамики —

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T, V, \dots) = S(0, V, \dots),$$

где $S(0, V, \dots)$ — минимально возможное для данной системы значение энтропии. В большинстве случаев $S(0, V, \dots) = 0$.

Следует помнить, что при понижении температуры тел скорость релаксационных процессов убывает и время, необходимое для установления равновесия, растет. Поэтому в результате равновесного охлаждения тела можно сколь угодно приблизиться к абсолютному нулю, но достичь его таким путем невозможно. Это утверждение называется принципом недостижимости абсолютного нуля температуры. Данный принцип является следствием третьего закона термодинамики.

Другим важным следствием третьего закона термодинамики является вывод о температурной зависимости теплоемкости тел при температурах, близких к абсолютному нулю. Ранее было показано, что

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T},$$

откуда следуют соотношения

$$S(T, V_0) = \int_0^T \frac{C_V(T, V_0)}{T} dT -$$

зависимость энтропии от температуры при $V = V_0$;

$$S(T, p_0) = \int_0^T \frac{C_p(T, p_0)}{T} dT -$$

зависимость энтропии от температуры при $p = p_0$.

Приближенно температурную зависимость теплоемкости произвольной однородной системы вблизи нуля Кельвина можно описать степенным законом вида

$$C(T) = AT^n, \quad A > 0, \quad n > 0.$$

Для чистых кристаллических веществ обычно полагают $n = 3$.

На практике для расчета термодинамических функций кристаллических веществ при температуре T можно использовать соотношение вида

$$c_p(T) = \sum_{i=1}^k a_i C_{En} \left(\frac{\theta_i}{T} \right), \quad (16.7)$$

где

$$C_{En}(x) = 3R x^2 \frac{\exp(x)}{[\exp(x) - 1]^2}; \quad x = \frac{\theta}{T},$$

R — газовая постоянная; k — число членов разложения [1]. Неизвестные коэффициенты уравнения a_i , θ_i и количество слагаемых k определяют путем обработки данных эксперимента.

Соотношение (16.7) получено в предположении, что колебания в кристаллическом теле происходят не с одной частотой, как полагал Эйнштейн, а с несколькими частотами. Число k обычно не превышает 4–5.

Значение энтропии и изменения энтальпии вещества при температуре T в этом случае можно вычислить с помощью соотношений

$$S(T) = \sum_i a_i S_{En} \left(\frac{\theta_i}{T} \right),$$

где

$$S_{En}(x) = 3R \left[\frac{x}{\exp(x) - 1} - \ln(1 - \exp(-x)) \right]; \quad x = \frac{\theta}{T},$$

$$H^0(T) - H^0(0) = 3R \sum_i \frac{a_i \theta_i}{e^{\theta_i/T} - 1}.$$

Напомним, что в теплотехнике из соображений удобства третий закон иногда игнорируется, в частности принимается, что энтропия воды равна нулю в тройной точке.

16.6. Закон Гесса и следствия из него

Термохимия — раздел химической термодинамики, занимающийся изучением тепловых эффектов химических реакций.

Тепловой эффект реакции — количество теплоты, выделенное или поглощенное в химической реакции при постоянном объеме или давлении и равенстве температур реагентов и продуктов реакции.

Для реакции можно определить либо изохорный Q_{VT} , либо изобарный Q_{pT} тепловой эффект. При этом, с учетом закона сохранения энергии, можно записать

$$Q_{VT} = \Delta U(V, T); \quad Q_{pT} = \Delta H(p, T).$$

При этом, очевидно,

$$\Delta H(p, T) = \Delta U(V, T) + \Delta(pV)_T,$$

где

$$\Delta(pV)_T = (pV)_{\text{кон}} - (pV)_{\text{нач}}.$$

Для идеального газа

$$\Delta(pV)_T = RT\Delta n,$$

где $\Delta n = n_{\text{кон}} - n_{\text{нач}}$ — разность чисел молей газообразных участников реакции.

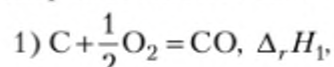
Кроме того,

$$Q_{pT} = Q_{VT} + \Delta(pV)_T.$$

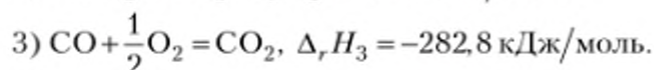
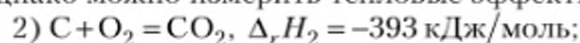
Закон Гесса открыт в 1836 г. профессором Петербургского технологического института Г. И. Гессом. Предложенный им закон формулируется так: тепловой эффект химической реакции при постоянном давлении или объеме не зависит от пути реакции и определяется только родом начальных и конечных веществ и их состоянием.

Закон Гесса можно было бы рассматривать как частный случай закона сохранения энергии, однако он был сформулирован до открытия закона сохранения энергии и имеет особое значение в термодинамике.

Закон Гесса позволяет определить тепловые эффекты реакций, измерить которые непосредственно невозможно. Например, нельзя измерить экспериментально тепловой эффект реакции



поскольку в этой системе всегда образуется некоторое количество CO_2 . Однако можно измерить тепловые эффекты реакций



В соответствии с законом Гесса справедливо равенство

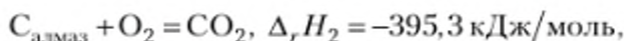
$$\Delta_r H_1 = \Delta_r H_2 - \Delta_r H_3 = -393 + 282,8 = -110,2 \text{ кДж/моль},$$

если реакцию 1) рассматривать как алгебраическую разность реакций 2) и 3).

В соответствии с принятым в термодинамике правилом знаков отрицательные значения тепловых эффектов означают, что в ходе реакции теплота выделяется (экзотермическая реакция). В противном случае, когда тепловой эффект имеет знак плюс, реакция идет с поглощением теплоты (эндотермическая реакция).

В качестве другого примера можно привести расчет теплового эффекта превращения графита в алмаз по реакции $\text{C}_{\text{графит}} = \text{C}_{\text{алмаз}}$, который также невозможно измерить непосредственно. Можно, однако, сжечь графит и алмаз по отдельности, измерив тепловые эффекты реакций





а затем с помощью закона Гесса рассчитать величину теплового эффекта превращения графита в алмаз ($-393,5 + 395,3 = 1,8$ кДж/моль).

Следствия из закона Гесса.

1. Теплота образования соединения из исходных веществ не зависит от способа его получения.

Пусть Q_{pT} — тепловой эффект образования вещества AB из веществ A и B при температуре T и давлении p , тогда

$$Q_{pT} = \Delta_r H(T) = H(AB; T) - H(A; T) - H(B; T).$$

Если A и B — химические элементы, то Q_{pT} — теплота образования вещества AB из элементов при температуре T и давлении p , а соответствующая величина теплового эффекта реакции $\Delta_r H(T)$ — энтальпия образования вещества AB из элементов A и B при p и T , обозначается $\Delta_f H(AB; T)$.

2. Тепловые эффекты прямой и обратной реакции одинаковы по абсолютной величине и противоположны по знаку.

3. Тепловые эффекты или энтальпии одной реакции при разных температурах T и T_0 , но одном давлении связаны соотношением Кирхгофа

$$\Delta_r H(T) = \Delta_r H(T_0) + [H(T) - H(T_0)], \quad (16.8)$$

где

$$H(T) - H(T_0) = \sum_{i=1}^m \beta_i [H(P_i; T) - H(P_i; T_0)] - \sum_{i=1}^n \alpha_i [H(R_i; T) - H(R_i; T_0)].$$

В самом деле, по определению, тепловые эффекты реакции Q_{pT} при температурах T и T_0 равны

$$\begin{aligned} \Delta H_r(T) &= \sum_{i=1}^m \beta_i H(P_i; T) - \sum_{i=1}^n \alpha_i H(R_i; T); \\ \Delta H_r(T_0) &= \sum_{i=1}^m \beta_i H(P_i; T_0) - \sum_{i=1}^n \alpha_i H(R_i; T_0). \end{aligned}$$

Вычитая из первого равенства второе, получаем соотношение (16.8).

4. Тепловой эффект любой реакции можно вычислить, если известны энтальпии образования из элементов всех участников реакции. Тепловой эффект реакции равен разности сумм энтальпий образования продуктов и реагентов при температуре T :

$$\Delta_r H(T) = \sum_{i=1}^m \beta_i \Delta_f H(P_i; T) - \sum_{i=1}^n \alpha_i \Delta_f H(R_i; T),$$

где $\Delta_f H(P_i; T)$ — энтальпия образования соединения P_i из химических элементов X_j , иными словами, это тепловой эффект реакции

$$\sum_{j=1}^k a_{ji} X_j = P_i,$$

здесь a_{ji} — число атомов элемента X_j в молекуле P_i .

Таким образом, с учетом сказанного, *основной термодинамической характеристикой* любого индивидуального химического вещества в определенном фазовом состоянии является *энтальпия образования* этого вещества из химических элементов. Числовые значения энтальпии образования веществ приводятся в справочниках. Поскольку условия проведения измерений могут меняться, в справочной литературе приводятся так называемые стандартные энтальпии образования.

Под *стандартным значением энтальпии химической реакции* $\Delta_r H^\circ$ (298) понимается значение энтальпии этой реакции при давлении 1 бар (или 1 атм) и температуре 298,15 К в предположении, что все газы в этих условиях ведут себя как идеальные. Символ $^\circ$ является признаком того, что значение свойства относится к стандартному состоянию.

Под *стандартным значением энтальпии образования вещества из элементов* $\Delta_f H^\circ$ (298) понимается энтальпия образования данного вещества при стандартных условиях ($p = 1$ атм или 1 бар, $T = 298,15$ К) из химических элементов, находящихся в стандартных фазовых состояниях.

Фазовые состояния химических элементов, в которых они устойчивы в обычных условиях, называются их *стандартными фазовыми состояниями*. Например, для водорода стандартным фазовым состоянием является газ H_2 , для азота — газ N_2 , для углерода — графит С и т.д.

В следующем примере приведен расчет энтальпии образования вещества по данным о тепловом эффекте реакции.

Пример 16.1.

Известна теплота сгорания 1 моль этилового спирта в результате реакции



Необходимо рассчитать стандартную энтальпию образования этилового спирта.

Решение

В соответствии с четвертым следствием закона Гесса

$$\Delta_f H^\circ(C_2H_5OH, ж; 298) = 2\Delta_f H^\circ(CO_2, г; 298) + 3\Delta_f H^\circ(H_2O, ж; 298) - \Delta_r H(298),$$

значения стандартных энтальпий образования CO_2 , H_2O и O_2 можно найти в справочнике:

$$\Delta_f H^\circ(O_2, г; 298) = 0;$$

$$\Delta_f H^\circ(CO_2, г; 298) = -393,5 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_f H^\circ(H_2O, ж; 298) = -285,8 \text{ кДж/моль.}$$

Подставляя эти значения в формулу, получаем

$$\Delta_f H^\circ(C_2H_5OH, ж; 298) = -275,7 \text{ кДж/моль.}$$

16.7. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры

Рассмотрим более подробно вопрос о температурной зависимости теплового эффекта реакции. Продифференцируем по температуре при стандартном давлении соотношение

$$\Delta_r H^\circ(T) = \sum_{i=1}^m \beta_i H^\circ(P_i; T) - \sum_{i=1}^n \alpha_i H^\circ(R_i; T):$$

$$\left(\frac{\partial \Delta_r H^\circ}{\partial T} \right)_p = \sum_{i=1}^m \beta_i \left(\frac{\partial H^\circ(P_i)}{\partial T} \right)_p - \sum_{i=1}^n \alpha_i \left(\frac{\partial H^\circ(R_i)}{\partial T} \right)_p =$$

$$= \sum_{i=1}^m \beta_i C_p^\circ(P_i) - \sum_{i=1}^n \alpha_i C_p^\circ(R_i) = \Delta_r C_p^\circ.$$

Полученное соотношение называется уравнением Кирхгофа в дифференциальной форме. В соответствии с этим соотношением производная теплового эффекта химической реакции при постоянном давлении равна разности сумм изобарных теплоемкостей продуктов и реагентов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции.

Для химических реакций, протекающих при постоянном объеме, дифференциальное уравнение Кирхгофа имеет вид

$$\left(\frac{\partial \Delta_r U^\circ}{\partial T} \right)_V = \sum_{i=1}^m \beta_i C_V^\circ(P_i) - \sum_{i=1}^n \alpha_i C_V^\circ(R_i) = \Delta_r C_V^\circ.$$

Таким образом, температурная зависимость теплового эффекта химической реакции при постоянном давлении или объеме определяется суммой теплоемкостей участников химической реакции с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции.

Интегрирование дифференциального уравнения Кирхгофа при стандартном давлении производится от некоторой начальной температуры, в качестве которой обычно выбирается 25°C (298,15 К). Если фазовое состояние вещества остается неизменным в области интегрирования, то

$$\Delta H_r^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(298) + \int_{298}^T \Delta_r C_p^\circ(T) dT.$$

Полученное соотношение представляет собой интегральную форму уравнения Кирхгофа.

16.8. Термодинамические свойства индивидуальных веществ

Термин «индивидуальное вещество» является синонимом термина «чистое вещество», т.е. это вещество, состоящее из частиц одного сорта. Вопрос о термодинамических свойствах веществ уже рассматривался ранее. Следует отметить, что сам термин «термодинамические свойства веществ» по-разному трактуется в теплофизике и химии. Главное отличие подходов заключается в выборе уровня отсчета энергии и энтропии. В данном параграфе рассмотрим вопрос о термодинамических свойствах веществ с точки зрения химической термодинамики. Информация о термодинамических свойствах индивидуальных веществ приводится в справочниках и базах данных. Наиболее известными справочными изданиями такого рода

являются справочники «Термодинамические свойства индивидуальных веществ» (ТСИВ) [2] и «NIST-JANAF Thermochemical Tables» [3].

Экспериментальное измерение термодинамических функций газов (теплоемкости, внутренней энергии и т.д.) — очень сложная задача. Поэтому информацию о термодинамических функциях газов в стандартном состоянии получают расчетным путем.

Термодинамические функции веществ в состоянии идеального газа можно вычислить через статсумму по состояниям молекул (атомов) газа:

$$Q(T) = \sum_i p_i e^{(\epsilon_i - \epsilon_0)/kT},$$

где ϵ_i — энергия i -го состояния молекулы; ϵ_0 — энергия основного состояния молекулы; p_i — статвес i -го состояния молекулы; k — постоянная Больцмана.

Термодинамические функции одного моля идеального газа можно рассчитать с помощью статсуммы, используя соотношения

$$S^\circ(T) = R \ln[Q(T)/N_A] + RT[\partial \ln Q / \partial T];$$

$$H^\circ(T) - H^\circ(0) = RT^2[\partial \ln Q(T) / \partial T];$$

$$C_p^\circ(T) = RT^2[\partial^2 \ln Q(T) / \partial T^2] + 2RT[\partial \ln Q(T) / \partial T],$$

где N_A — число Авогадро.

Прочие термодинамические функции вещества в состоянии идеального газа можно рассчитать по формулам

$$G^\circ(T) = H^\circ(T) - TS^\circ(T); U^\circ(T) = H^\circ(T) - RT;$$

$$F^\circ(T) = G^\circ(T) - RT; C_V^\circ(T) = C_p^\circ(T) - R.$$

Термодинамические функции веществ в конденсированном состоянии не могут быть вычислены таким же образом, как функции газообразных веществ. Для расчетов термодинамических функций веществ в твердом и жидком состояниях используют экспериментальные данные. Полагая, что теплоемкость и энтропия чистого кристаллического вещества при нуле Кельвина равны нулю, можно записать

$$S^\circ(T) = \sum_{k=0}^n \int_{T_k}^{T_{k+1}} \frac{C_p^\circ(T)}{T} dT + \sum_{k=1}^n \frac{\Delta_{tr} H^\circ(T_k)}{T_k};$$

$$H^\circ(T) - H^\circ(0) = \sum_{k=0}^n \int_{T_k}^{T_{k+1}} C_p^\circ(T) dT + \sum_{k=1}^n \Delta_{tr} H^\circ(T_k),$$

где T_k и $\Delta_{tr} H^\circ(T_k)$ — температура и изменение энтальпии фазового перехода или полиморфного превращения.

Переход вещества из одного фазового состояния в другое связан с перестройкой его внутренней микроструктуры, для чего требуется затратить определенное количество энергии в форме теплоты (фазовые переходы первого рода). Поскольку при фазовых превращениях теплота поглоща-

ется или выделяется при постоянной температуре, теплоту фазового превращения называют скрытой теплотой. Теплота фазового перехода, происходящего при неизменном давлении, равна соответствующему изменению энтальпии вещества. Если Q_{tr} — теплота, затраченная на превращение вещества A из низкотемпературной кристаллической фазы (к. I) в высокотемпературную фазу (к. II), то

$$Q_{tr} = \Delta_{tr}H(A, \text{к. I}) = H(A, \text{к. II}, T_{tr}) - H(A, \text{к. I}, T_{tr}).$$

Аналогичным образом определяются соотношения между теплотой плавления Q_m , испарения Q_v и сублимации Q_s . При этом

$$Q_m = \Delta_m H(A, \text{тв.}) = H(A, \text{ж.}, T_m) - H(A, \text{тв.}, T_m),$$

$$Q_v = \Delta_v H(A, \text{ж.}) = H(A, \text{г.}, T_v) - H(A, \text{ж.}, T_v),$$

$$Q_s = \Delta_s H(A, \text{тв.}) = H(A, \text{г.}, T_s) - H(A, \text{тв.}, T_s),$$

где $\Delta_{tr}H$ — энтальпия фазового превращения; $\Delta_m H$ — энтальпия плавления; $\Delta_v H$ — энтальпия испарения; $\Delta_s H$ — энтальпия сублимации.

Изменение энтропии вещества при температуре фазового перехода можно рассчитать по формуле

$$\Delta_{tr}S = \frac{\Delta_{tr}H}{T_{tr}},$$

где $\Delta_{tr}S$ — энтропия фазового превращения.

Принято различать фазовые переходы первого и второго рода. Переход, при котором плотность, теплоемкость и характеристические функции изменяются скачкообразно, называется фазовым переходом первого рода. Явления плавления, испарения и сублимации являются фазовыми переходами первого рода. Фазовый переход второго рода — переход, при котором характеристические функции изменяются непрерывно, а теплоемкость изменяется скачкообразно (рис. 16.2).

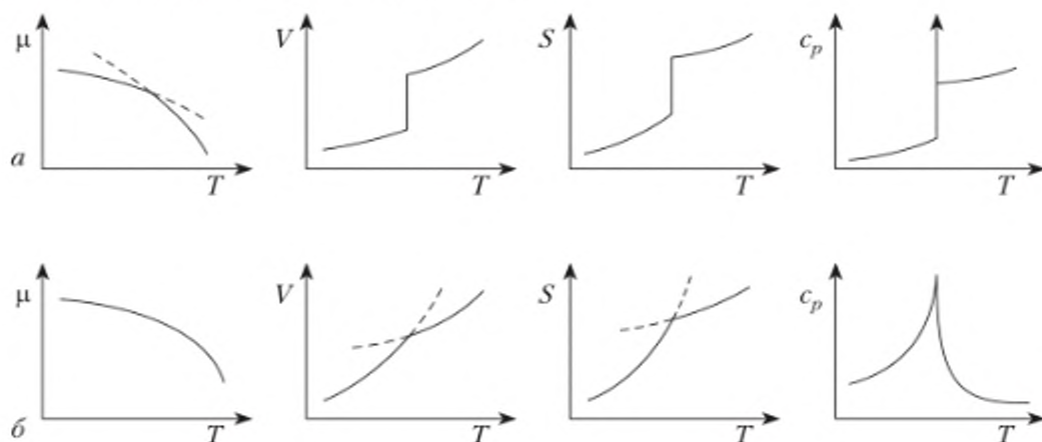


Рис. 16.2. Изменение термодинамических функций при фазовых переходах первого (а) и второго (б) рода. Верхний ряд описывает фазовый переход первого рода, нижний — второго рода

Ранее мы говорили, что для внутренней энергии, энтальпии, энергии Гиббса и Гельмгольца можно рассчитать только величину изменения. В химической термодинамике принимается, что $H^\circ(0)$ — это энтальпия образования вещества при нуле Кельвина из химических элементов в стандартном состоянии. Тем самым задается нулевой уровень энергии, который позволяет использовать в расчетах не только изменение энергии, но и ее абсолютное значение.

Для термодинамических расчетов процессов с возможностью протекания химических реакций используется так называемая полная энтальпия вещества

$$H^\circ(T) = \Delta_f H^\circ(T_0) + [H^\circ(T) - H^\circ(T_0)],$$

где

$$[H^\circ(T) - H^\circ(T_0)] = \int_{T_0}^T C_p^\circ(T) dT.$$

При использовании данных справочника ТСИВ *полную энтальпию* вещества можно рассчитать по формуле

$$H^\circ(T) = \Delta_f H^\circ(298) + [H^\circ(T) - H^\circ(0)] - [H^\circ(298) - H^\circ(0)].$$

Система отсчета полных внутренних энергий определяется договорными значениями стандартных температуры и давления, а также теми состояниями химических элементов, которым приписывается нулевой энергетический уровень. В настоящее время для практических целей чаще всего в качестве стандартных применяют температуры 0 и 298,15 К. В качестве стандартного давления в справочном издании ТСИВ выбрано значение 1 атм, 1 бар = 0,986923 атм. В некоторых справочниках стандартным является давление 1 бар. Стандартные состояния химических элементов оговариваются в справочниках. В частности, в ТСИВ для 11 элементов (O_2 , H_2 , D_2 , T_2 , F_2 , Cl_2 , He, Ne, Ar, Kr, Xe) в качестве стандартного состояния при всех температурах выбрано газообразное состояние. Для Вг и Hg в качестве стандартного при $T = 0$ принято кристаллическое, а при $T = 298,15$ К — жидкое состояние. Для всех остальных веществ в качестве стандартного принято кристаллическое состояние. Энтальпии образования элементов в их стандартных состояниях по определению равны нулю при всех температурах.

16.9. Термодинамические свойства идеальных многокомпонентных систем

Термодинамическая система является идеальной многокомпонентной, если она состоит из нескольких компонентов, причем теплоемкость, внутренняя энергия и энтальпия каждого из них не зависят от содержания в системе других компонентов и их свойств. Поэтому теплоемкость, внутренняя энергия и энтальпия компонентов в таких системах идентичны свойствам соответствующих индивидуальных веществ.

Простейшей идеальной многокомпонентной системой является смесь идеальных газов, в которой выполняется закон Дальтона

$$p = \sum_i p_i; \quad p_i = RTn_i/V.$$

Молярные термодинамические свойства i -го компонента смеси идеальных газов определяются соотношениями

$$C_{p_i}^\circ(T, p) = C_{p_i}^\circ(T);$$

$$S_i(T, p, x_i) = S_i^\circ(T) - R \ln \frac{p_i}{p_0} = S_i^\circ(T) - R \ln \bar{p}_i = S_i^\circ(T) - R \ln \bar{p} - R \ln x_i,$$

где $\bar{p}_i = p_i / p_0$; $p_0 = 1$ — стандартное давление в атмосферах или барах; x_i — молярная доля;

$$H_i(T, p) - H_i^\circ(0) = H_i^\circ(T) - H_i^\circ(0);$$

$$G_i(T, p, x_i) = H_i^\circ(T) - TS_i^\circ(T) + RT \ln \bar{p}_i = G_i^\circ(T) + RT \ln \bar{p}_i = \mu_i(T, p, x_i);$$

$$\mu_i(T, p, x_i) = G_i^\circ(T) + RT \ln \bar{p}_i = \mu(T, p) + RT \ln x_i.$$

Из последнего соотношения видно, что значение химического потенциала вещества в смеси идеальных газов зависит от температуры и давления системы и молярной доли этого вещества в системе.

Расчет значения химического потенциала на основании справочных данных.

$$\mu_i = G_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}}; \quad G_i = H_i - TS_i;$$

$$H_i = \Delta_f H_i^\circ(298) + [H_i^\circ(T) - H_i^\circ(0)] - [H_i^\circ(298) - H_i^\circ(0)].$$

Пример 16.2

Рассчитайте значение химического потенциала паров воды при температуре 1000 К и давлении 100 бар. Из таблиц термодинамических свойств находим для H_2O (г)

$$\Delta_f H^\circ(298) = -241,814 \text{ кДж/моль}; \quad H^\circ(298) - H^\circ(0) = 9,908 \text{ кДж/моль};$$

$$S^\circ(1000) = 232,697 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}; \quad H^\circ(1000) - H^\circ(0) = 35,971 \text{ кДж/моль}.$$

Используя эти данные, находим

$$H^\circ(1000 \text{ К}) = -241,814 + 35,971 - 9,908 = -215,751 \text{ кДж/моль};$$

$$S(1000 \text{ К}, 100 \text{ бар}) = 232,697 - 8,314 \ln(100/1,01325) = 194,519 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Напомним, что в качестве стандартного давления в справочном издании ТСИВ используется 1 атм = 1,01325 бар,

$$\mu = G(1000 \text{ К}, 100 \text{ бар}) = -215,751 - 1000 \cdot 0,194519 = -410,27 \text{ кДж/моль}.$$

16.10. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса

Пусть в рассмотренной выше термодинамической системе (жидкость – пар в цилиндре под поршнем) одновременно на небольшую величину (dp и dT) изменяются температура и давление. Для нового состояния условия равновесия системы жидкость – пар можно записать как

$$g_{\text{п}} + dg_{\text{п}} = g_{\text{ж}} + dg_{\text{ж}},$$

где $g_{\text{п}} = g_{\text{ж}}$, поскольку они характеризуют равновесное состояние до возмущения. Следовательно,

$$dg_{\text{п}} = dg_{\text{ж}} \text{ и } -s_{\text{п}}dT + v_{\text{п}}dp = -s_{\text{ж}}dT + v_{\text{ж}}dp$$

или

$$s_{\text{п}} - s_{\text{ж}} = \Delta_{\text{исп}}s = (v_{\text{п}} - v_{\text{ж}}) \frac{dp_{\text{нас}}}{dT},$$

а поскольку $\Delta s_{\text{исп}} = \Delta_{\text{исп}}h / T_{\text{исп}}$, то

$$\Delta_{\text{исп}}h = h_{\text{п}} - h_{\text{ж}} = T_{\text{исп}}(v_{\text{п}} - v_{\text{ж}}) \frac{dp_{\text{нас}}}{dT}. \quad (16.9)$$

Соотношение (16.9) называется уравнением Клапейрона – Клаузиуса. Это уравнение применимо также к фазовым равновесиям типа твердое – пар и твердое – жидкость:

$$\Delta_{\text{возг}}h = T_{\text{возг}}v_{\text{п}} \frac{dp_{\text{нас}}}{dT},$$

предполагается, что $v_{\text{п}} \gg v_{\text{тв}}$,

$$\Delta_{\text{пл}}h = T_{\text{пл}}(v_{\text{ж}} - v_{\text{тв}}) \frac{dp_{\text{нас}}}{dT}.$$

Из последнего соотношения можно получить зависимость температуры плавления от давления в системе

$$\frac{dT_{\text{пл}}}{dp} = \frac{T_{\text{пл}}(v_{\text{ж}} - v_{\text{тв}})}{\Delta_{\text{пл}}h}.$$

Как видно из уравнения Клапейрона – Клаузиуса, наклон линии насыщения на фазовой диаграмме зависит от знаков изменения объема и энтальпии, которые являются результатом фазового перехода. В большинстве случаев удельная энтальпия и объем вещества при плавлении возрастают, поэтому $(dp/dT)_{\text{нас}} > 0$. Однако при плавлении льда и некоторых других веществ удельный объем при плавлении уменьшается. Для таких веществ с ростом давления температура плавления уменьшается.

Пример 16.3

Рассчитайте производную $dT_{\text{пл}}/dp$ для льда при 0°C .

Решение

$$v_{\text{ж}} = 1,0002 \text{ см}^3/\text{г}; \quad v_{\text{тв}} = 1,0905 \text{ см}^3/\text{г};$$

$$\Delta_{пл}h = 334,5 \text{ кДж/кг}; \frac{dT_{пл}}{dp} = -0,0074 \text{ К/бар},$$

т.е. при повышении давления на 1 бар температура плавления льда понижается примерно на 0,0074 К.

Пример 16.4

Рассчитайте температуру плавления льда при давлениях 250 и 500 бар при 0°C.

Решение

Удельные объемы льда и воды при 0°C равны

$$v_{лед} = 1,0905 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}; v_{в} = 1,0002 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг};$$

$$\Delta_{пл}h = 334,5 \text{ кДж/кг};$$

$$dp = \frac{\Delta_{пл}h}{\Delta v} \frac{dT}{T} = \frac{\Delta_{пл}h}{v_{в} - v_{лед}} \frac{dT}{T},$$

откуда

$$\Delta p = p_2 - p_1 = \frac{\Delta_{пл}h}{v_{в} - v_{лед}} \ln \frac{T_2}{T_1} = -36921 \ln \frac{T_2}{T_1} \text{ бар}.$$

Поскольку в нашем случае $p_2 \gg 1$, можно записать, что при $p_2 = 250$ бар

$$\ln \frac{T_2}{273} = -\frac{250}{36921},$$

откуда

$$T_2 \approx 271,2 \text{ К} = -2^\circ\text{C},$$

а при давлении 500 бар

$$T_2 \approx 269,3 \text{ К} = -3,8^\circ\text{C}.$$

В области низких давлений поведение пара с приемлемой точностью описывается уравнением состояния идеального газа и $v_{п} = RT/p$, поэтому уравнение Клапейрона – Клаузиуса можно записать так:

$$\frac{\Delta_{исп}h}{T_{исп}(v_{п} - v_{ж})} = \left(\frac{dp}{dT} \right)_{нас} = \frac{h_{п} - h_{ж}}{RT^2/p}$$

или

$$\left(\frac{d \ln p}{dT} \right)_{нас} = \frac{h_{п} - h_{ж}}{RT^2}. \quad (16.10)$$

Пример 16.5

Расчет зависимости температуры кипения $t_{кип}$ воды от давления.

При давлении 1 бар вода кипит, достигая температуры около 373 К. При какой температуре кипит вода, если давление воздуха 0,5 бар?

Решение

Как следует из (16.10),

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta_{исп}h}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right); \Delta_{исп}h = 40,66 \text{ кДж/моль};$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} - \frac{R}{\Delta_{исп}h} \ln \frac{p_2}{p_1},$$

откуда $T_2 = 354 \text{ К} (81^\circ\text{C})$.

Пример 16.6

Проанализируйте влияние давления на равновесие графит – алмаз при комнатной температуре.

Решение

С точки зрения термодинамики речь идет об анализе равновесия химической реакции $C_{\text{гр}} = C_{\text{алм}}$,

$$v_{\text{гр}} = \left(\frac{\partial g_{\text{гр}}}{\partial p} \right)_T; v_{\text{алм}} = \left(\frac{\partial g_{\text{алм}}}{\partial p} \right)_T,$$
$$\left[\frac{\partial (g_{\text{алм}} - g_{\text{гр}})}{\partial p} \right]_T = \left(\frac{\partial \Delta g}{\partial p} \right)_T = v_{\text{алм}} - v_{\text{гр}} = \Delta v,$$

при $T = \text{const}$, $d\Delta g = \Delta v dp$,

откуда

$$\Delta g(p_2) - \Delta g(p_1) = \int_{p_1}^{p_2} \Delta v dp \approx \Delta v (p_2 - p_1);$$

$$\Delta v = v_{\text{алм}} - v_{\text{гр}} = -1,91 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

Величину $\Delta g(p_1)$ можно рассчитать, используя данные справочника. При давлении 1 бар и температуре 298 К

$$\Delta g(p_1) \approx 2,857 \text{ кДж/моль}.$$

Найдем давление p_2 , для которого $\Delta g(p_2) = 0$:

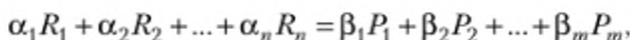
$$p_2 - 1 = -\frac{\Delta g(p_1)}{\Delta v} = \frac{2857 \text{ Дж/моль}}{1,91 \text{ см}^3/\text{моль}} = 15000 \text{ бар}.$$

Таким образом, при комнатной температуре и давлении не выше 15 000 бар стабильной формой существования углерода является графит. При более высоком давлении термодинамически более устойчив алмаз. Однако процесс перехода графита в алмаз при низких температурах происходит очень медленно. Для ускорения процесса температуру нужно повышать, однако при этом меняются условия равновесия и нижняя граница стабильности алмаза по давлению повышается.

16.11. Равновесие химической реакции

Химические реакции протекают, как правило, либо в изобарно-изотермических, либо в изохорно-изотермических условиях. В соответствии с принципом возрастания энтропии возможность самопроизвольного протекания той или иной химической реакции в реакционноспособной системе определяется знаком и величиной изменения соответствующей характеристической функции. В частности, в самопроизвольных изобарно-изотермических процессах происходит уменьшение энергии Гиббса системы G , а самопроизвольные изохорно-изотермические процессы сопровождаются уменьшением энергии Гельмгольца F .

Рассмотрим реакцию



для которой

$$\Delta_r G(T, p) = \sum_{i=1}^m \beta_i G(P_i; p, T) - \sum_{i=1}^n \alpha_i G(R_i; p, T) = -A.$$

Пусть реакция протекает при постоянстве температуры и давления, тогда при достижении равновесия энергия Гиббса минимальна. В то же время

$$dG = -SdT + Vdp - Ad\xi,$$

поэтому параметры равновесия реакции можно получить из условия

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

Следовательно, при достижении равновесия выполняется соотношение

$$\sum_{i=1}^n \alpha_i \mu_{R_i} = \sum_{i=1}^m \beta_i \mu_{P_i} \text{ или } \sum_{i=1}^{m+n} \nu_i \mu_i = 0.$$

При этом должно выполняться условие устойчивости равновесия

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right)_{T, p} \geq 0.$$

Условие равновесия химической реакции можно представить также в виде

$$\sum_{i=1}^n \alpha_i [G^\circ(R_i; T) + RT \ln \bar{p}_{R_i}] = \sum_{i=1}^m \beta_i [G^\circ(P_i; T) + RT \ln \bar{p}_{P_i}],$$

где $\bar{p}_i = p_i / p_0$ — безразмерная величина.

Очевидно, что в равновесии

$$\sum_{i=1}^m \beta_i \ln \bar{p}_{P_i} - \sum_{i=1}^n \alpha_i \ln \bar{p}_{R_i} = -\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT},$$

где

$$\Delta_r G^\circ(T) = \sum_{i=1}^m \beta_i G^\circ(P_i; T) - \sum_{i=1}^n \alpha_i G^\circ(R_i; T) -$$

изменение энергии Гиббса реакции при стандартном давлении и температуре T .

Таким образом,

$$\frac{\bar{p}_{P_1}^{\beta_1} \bar{p}_{P_2}^{\beta_2} \dots \bar{p}_{P_m}^{\beta_m}}{\bar{p}_{R_1}^{\alpha_1} \bar{p}_{R_2}^{\alpha_2} \dots \bar{p}_{R_n}^{\alpha_n}} = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^\circ(T)}{RT}\right) = K^\circ(T).$$

Очевидно, что при заданной температуре величина $\exp\left(\frac{-\Delta_r G^\circ(T)}{RT}\right)$ является постоянной и называется поэтому константой равновесия реакции

$$K^\circ(T) = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^\circ(T)}{RT}\right).$$

Как видно из полученного соотношения,

- если $\Delta_r G^\circ(T) = 0$, то $K^\circ(T) = 1$, концентрации продуктов и реагентов примерно одинаковы;
- если $\Delta_r G^\circ(T) < 0$, то $K^\circ(T) > 1$, равновесие смещено вправо;
- если $\Delta_r G^\circ(T) > 0$, то $K^\circ(T) < 1$, равновесие смещено влево.

Константа равновесия реакции является безразмерной величиной и зависит только от температуры. Полученные соотношения выражают закон действующих масс, который был сформулирован в 1867 г. норвежскими учеными К. Гульдбергом и П. Вааге.

Уравнения химического равновесия между реагирующими идеальными газами можно представить в нескольких формах. Например, если вспомнить, что $p_i = px_i$,

$$K_x = \frac{x_{P_1}^{\beta_1} x_{P_2}^{\beta_2} \dots x_{P_m}^{\beta_m}}{x_{R_1}^{\alpha_1} x_{R_2}^{\alpha_2} \dots x_{R_n}^{\alpha_n}} = K^\circ(T) \bar{p}^{\sum \alpha_i - \sum \beta_i}.$$

Приведем также другие формы закона действующих масс:

$$K_p = \frac{p_{P_1}^{\beta_1} p_{P_2}^{\beta_2} \dots p_{P_m}^{\beta_m}}{p_{R_1}^{\alpha_1} p_{R_2}^{\alpha_2} \dots p_{R_n}^{\alpha_n}}; K_p = K^\circ(T) p_0^{\sum \beta_i - \sum \alpha_i},$$

где p_0 — стандартное давление. Если значения p_i и p_0 измерены в одних единицах, то численно $K_p(T) = K^\circ(T)$.

В некоторых случаях константу равновесия удобно выразить через числа молей веществ

$$K^\circ(T) = \frac{x_{P_1}^{\beta_1} x_{P_2}^{\beta_2} \dots x_{P_m}^{\beta_m}}{x_{R_1}^{\alpha_1} x_{R_2}^{\alpha_2} \dots x_{R_n}^{\alpha_n}} \bar{p}^{\left(\sum \beta_i - \sum \alpha_i\right)} = \frac{n_{P_1}^{\beta_1} n_{P_2}^{\beta_2} \dots n_{P_m}^{\beta_m}}{n_{R_1}^{\alpha_1} n_{R_2}^{\alpha_2} \dots n_{R_n}^{\alpha_n}} \left(\frac{\bar{p}}{n_\Sigma}\right)^{\left(\sum \beta_i - \sum \alpha_i\right)}$$

или их концентрации

$$K_c = \frac{c_{P_1}^{\beta_1} c_{P_2}^{\beta_2} \dots c_{P_m}^{\beta_m}}{c_{R_1}^{\alpha_1} c_{R_2}^{\alpha_2} \dots c_{R_n}^{\alpha_n}}; K_c = K^\circ(T) \left(\frac{RT}{p_0}\right)^{\sum \alpha_i - \sum \beta_i},$$

где $c_i = n_i / V$ — молярная концентрация i -го компонента.

Пример 16.7

Запишем закон действующих масс для газофазной реакции



$$\frac{\bar{p}_{\text{HF}}^2 \bar{p}_{\text{O}_2}^{-1/2}}{\bar{p}_{\text{H}_2\text{O}} \bar{p}_{\text{F}_2}} = K_1^\circ(T),$$

$K_1^\circ(T)$ определяется с помощью изменения энергии Гиббса реакции

$$\Delta_r G^\circ(T) = 2G^\circ(\text{HF}; T) + 0,5G^\circ(\text{O}_2; T) - G^\circ(\text{H}_2\text{O}; T) - G^\circ(\text{F}_2; T).$$

Как следует из закона Гесса, если реакции взаимосвязаны, их константы равновесия также взаимосвязаны.

Например, реакцию (I) можно получить из реакций



$$(\text{I}) = (\text{III}) - (\text{II}),$$

поэтому $K_1^\circ = K_3^\circ / K_2^\circ$.

Используя константу равновесия, можно рассчитать равновесный состав данной химической реакции.

Далее рассмотрим пример расчета равновесного состава реакции.

Пример 16.8

Реакция $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ протекает при температуре T и давлении p . Получите соотношение для расчета равновесного состава реагирующей смеси газов, полагая, что газ является идеальным. В начальный момент времени $n_{\text{CO}}^\circ = 1$ моль; $n_{\text{O}_2}^\circ = 1$ моль;

$$n_{\text{CO}} = 1 - 2\xi; \quad n_{\text{O}_2} = 1 - \xi; \quad n_{\text{CO}_2} = 2\xi;$$

$$K^\circ(T) = \frac{n_{\text{CO}_2}^2}{n_{\text{CO}}^2 n_{\text{O}_2}} \left(\frac{\bar{p}}{n_\Sigma} \right)^{-1}; \quad n_\Sigma = 2 - \xi;$$

$$K^\circ(T) = \frac{4\xi^2}{(1 - 2\xi)^2 (1 - \xi)} \frac{2 - \xi}{\bar{p}}.$$

Значение константы равновесия при заданной температуре вычисляется с использованием табличных данных. Полученное нелинейное уравнение можно решить относительно ξ , затем нетрудно вычислить равновесный состав газовой смеси. Следует отметить, что в общем случае нелинейное уравнение для расчета равновесного значения координаты реакции ξ имеет несколько корней. Для того чтобы установить, какой из них является решением задачи, следует принять во внимание, что:

- равновесные концентрации веществ не могут быть отрицательными;
- энергия Гиббса системы в равновесии минимальна.

В частности, для рассмотренного выше примера величина ξ не может быть больше 0,5, поскольку при $\xi > 0,5$ отрицательной становится концентрация CO.

Зависимость равновесия реакции от давления и температуры. Уравнение закона действующих масс, выраженное через мольные доли

$$\frac{x_{P_1}^{\beta_1} x_{P_2}^{\beta_2} \dots x_{P_m}^{\beta_m}}{x_{R_1}^{\alpha_1} x_{R_2}^{\alpha_2} \dots x_{R_n}^{\alpha_n}} = K^\circ(T) \bar{p}^{\sum \alpha_i - \sum \beta_i} = K^\circ(T) \bar{p}^{-\Delta \nu},$$

позволяет судить о влиянии температуры и давления на равновесный состав термодинамической системы. Зависимость химического состава газо-

вой смеси, в которой происходит реакция, от давления выражена множителем

$$\frac{\sum_i \alpha_i - \sum_i \beta_i}{\bar{p}} = \bar{p}^{-\Delta\nu}.$$

Очевидно, что изменение равновесного состава системы при изменении давления определяется соотношением чисел молей газообразных продуктов и реагентов, участников реакции. Пусть

$$\varphi(T, \bar{p}) = K^\circ(T) \bar{p}^{-\Delta\nu},$$

тогда

$$\frac{\partial \varphi(T, \bar{p})}{\partial \bar{p}} = -\Delta\nu (\bar{p})^{-\Delta\nu-1} K^\circ(T),$$

где $\bar{p} > 0$, $K^\circ(T) > 0$. Поэтому, если реакция идет с увеличением числа молей газообразных веществ, $\sum_i \beta_i > \sum_i \alpha_i$, $\Delta\nu > 0$, то повышение давления смещает равновесие в сторону реагентов (влево), а понижение давления — в сторону продуктов реакции (вправо). И наоборот, если $\sum_i \beta_i < \sum_i \alpha_i$, $\Delta\nu < 0$, то повышение давления смещает равновесие вправо. Если же реакция протекает без изменения числа молей газообразных веществ, то изменение давления не влияет на равновесный состав, например $\text{H}_2\text{O} + \text{CO} = \text{H}_2 + \text{CO}_2$.

Температурная зависимость химического равновесия определяется зависимостью от температуры константы равновесия реакции $K^\circ(T)$. Если значение константы равновесия возрастает с температурой, то повышение температуры смещает равновесие в сторону образования продуктов реакции (вправо), а понижение температуры — в сторону реагентов (влево). Если же $K^\circ(T)$ — убывающая функция температуры, равновесный состав системы будет меняться с изменением температуры противоположным образом.

Уравнение Вант-Гоффа. Как было сказано выше, связь константы равновесия реакции с изменением энергии Гиббса реакции при стандартном давлении определяется уравнением

$$K^\circ(T) = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^\circ(T)}{RT}\right),$$

которое можно представить в виде

$$RT \ln K^\circ(T) = -\Delta_r G^\circ(T).$$

Отсюда следует важная роль изменения энергии Гиббса в установлении химического равновесия

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \Delta_r S^\circ(T),$$

т.е. на состояние равновесия влияют как энергетический, так и энтропийный факторы. Из последнего соотношения, в частности, следует, что в области низких температур, там, где $|T \Delta_r S^\circ(T)| \ll |\Delta_r H^\circ(T)|$, константа равновесия реакции зависит в основном от энтальпии реакции. Именно это

обстоятельство позволило М. Бергто сформулировать принцип, в соответствии с которым при низких температурах самопроизвольно протекают экзотермические реакции ($\Delta_r H^\circ(T) < 0$).

Константу равновесия реакции можно представить в виде

$$\ln K^\circ(T) = -\frac{\Delta_r H^\circ(T)}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ(T)}{R}. \quad (16.11)$$

Поскольку изменения энтальпии и энтропии реакции $\Delta_r H^\circ(T)$, $T\Delta_r S^\circ(T)$ в некотором диапазоне температур приближенно можно считать постоянными, справедливо равенство

$$\ln K^\circ(T) = -\frac{a}{T} + b,$$

где a и b — константы для данной реакции и данного температурного интервала. Температурная зависимость константы равновесия обычно изображается на графике в координатах $\ln K^\circ - 1/T$. Таким образом, если из эксперимента для некоторой реакции в интервале температур $[T_1, T_2]$ известна зависимость $\ln K^\circ$ от $1/T$, из нее можно найти коэффициенты a и b , а из них — значения $\Delta_r H^\circ(T_{cp})$ и $\Delta_r S^\circ(T_{cp})$, где T_{cp} — средняя температура, $T_{cp} = (T_1 + T_2) / 2$.

Если продифференцировать (16.11) по температуре, получим

$$\frac{d \ln K^\circ(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{RT^2} - \frac{1}{RT} \frac{d\Delta_r H^\circ(T)}{dT} + \frac{1}{R} \frac{d\Delta_r S^\circ(T)}{dT}.$$

Два последних слагаемых в правой части равны по величине и противоположны по знаку, поскольку

$$\frac{d\Delta_r H^\circ(T)}{dT} = \Delta_r C_p^\circ(T); \quad \frac{d\Delta_r S^\circ(T)}{dT} = \frac{\Delta_r C_p^\circ(T)}{T},$$

поэтому

$$\frac{d \ln K^\circ(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{RT^2}.$$

Это соотношение принято называть уравнением Вант-Гоффа. Оно показывает, что закон изменения константы равновесия с температурой определяется величиной и знаком теплового эффекта реакции. Если реакция протекает с поглощением теплоты (эндотермическая), $\Delta_r H^\circ(T) > 0$, то при повышении температуры константа равновесия монотонно возрастает, при этом равновесие смещается в сторону продуктов. Если реакция экзотермическая, $\Delta_r H^\circ(T) < 0$, то при повышении температуры $K^\circ(T)$ монотонно убывает, а равновесие смещается в сторону реагентов.

Указанный характер зависимости состава равновесной смеси реагирующих газов от температуры и давления был установлен экспериментально французским химиком Ле Шателье и английским химиком Брауном.

В дальнейшем было обнаружено, что установленный ими принцип смещения химического равновесия является частным случаем общего принципа смещения термодинамического равновесия под влиянием внешнего воздействия, который был назван в честь первооткрывателей принципом Ле Шателье — Брауна.

Уравнение Вант-Гоффа можно записать с использованием различных констант равновесия:

$$\frac{d \ln K_p^\circ(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{RT^2}$$

уравнение изобары реакции;

$$\frac{d \ln K_C^\circ(T)}{dT} = \frac{\Delta_r U^\circ(T)}{RT^2}$$

уравнение изохоры реакции.

Уравнение изотермы реакции. Изменение энергии Гиббса реакции

$$\alpha_1 R_1 + \alpha_2 R_2 + \dots + \alpha_n R_n = \beta_1 P_1 + \beta_2 P_2 + \dots + \beta_m P_m$$

можно записать в виде

$$\Delta_r G(T, p) = \Delta_r G^\circ(T) + RT \left[\sum_{i=1}^m \beta_i G(P_i; p_i) - \sum_{i=1}^n \alpha_i G(R_i; p_i) \right],$$

где

$$G(p_i) = \ln(p_i/p_0);$$

$$\Delta_r G(T, p) = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln \frac{\bar{p}_{P_1}^{\beta_1} \bar{p}_{P_2}^{\beta_2} \dots \bar{p}_{P_m}^{\beta_m}}{\bar{p}_{R_1}^{\alpha_1} \bar{p}_{R_2}^{\alpha_2} \dots \bar{p}_{R_n}^{\alpha_n}}.$$

В состоянии равновесия $\Delta_r G(T, p) = 0$, поэтому

$$\Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln \left[\frac{\bar{p}_{P_1}^{\beta_1} \bar{p}_{P_2}^{\beta_2} \dots \bar{p}_{P_m}^{\beta_m}}{\bar{p}_{R_1}^{\alpha_1} \bar{p}_{R_2}^{\alpha_2} \dots \bar{p}_{R_n}^{\alpha_n}} \right]_{\text{равн}} = -RT \ln K^\circ(T).$$

Уравнение изотермы реакции Вант-Гоффа справедливо для неравновесной системы

$$\Delta_r G(T, p) = RT \ln \frac{\bar{p}_{P_1}^{\beta_1} \bar{p}_{P_2}^{\beta_2} \dots \bar{p}_{P_m}^{\beta_m}}{\bar{p}_{R_1}^{\alpha_1} \bar{p}_{R_2}^{\alpha_2} \dots \bar{p}_{R_n}^{\alpha_n}} - RT \ln \left[\frac{\bar{p}_{P_1}^{\beta_1} \bar{p}_{P_2}^{\beta_2} \dots \bar{p}_{P_m}^{\beta_m}}{\bar{p}_{R_1}^{\alpha_1} \bar{p}_{R_2}^{\alpha_2} \dots \bar{p}_{R_n}^{\alpha_n}} \right]_{\text{равн}},$$

или

$$\Delta_r G(T, p) = RT \ln \frac{\bar{p}_{P_1}^{\beta_1} \bar{p}_{P_2}^{\beta_2} \dots \bar{p}_{P_m}^{\beta_m}}{\bar{p}_{R_1}^{\alpha_1} \bar{p}_{R_2}^{\alpha_2} \dots \bar{p}_{R_n}^{\alpha_n}} - RT \ln K^\circ(T). \quad (16.12)$$

Парциальные давления газообразных веществ в первом слагаемом в правой части относятся к неравновесной системе.

Уравнение (16.12) позволяет определить направление реакции, протекающей в изобарно-изотермических условиях, если заданы парциальные давления всех веществ-участников реакции и известно значение константы равновесия при данной температуре. Направление реакции определяется знаком изменения энергии Гиббса реакции $\Delta_r G(T, p)$. Если этот знак положительный, реакция будет протекать справа налево, если отрицательный — слева направо, если изменение энергии Гиббса реакции равно нулю, реакция находится в состоянии равновесия.

Таким образом, для химических реакций, протекающих в изобарно-изотермических условиях, справедливо неравенство $\Delta_r G(T, p) < 0$. Поскольку изменение энергии Гиббса реакции определяется соотношением

$$\Delta_r G(T, p) = \sum_{i=1}^m \beta_i G(P_i; p, T) - \sum_{i=1}^n \alpha_i G(R_i; p, T) = -A,$$

то по мере протекания реакции $\Delta_r G(T, p)$ возрастает, стремясь к нулю, а энергия Гиббса системы убывает:

$$\sum_{i=1}^{m+n} \nu_i \mu_i \rightarrow 0; \quad \sum_{i=1}^{m+n} n_i \mu_i \rightarrow \min.$$

Реакция прекращается, когда $\Delta_r G(T, p) = 0$ или количество хотя бы одного из реагентов становится равным нулю. При этом энергия Гиббса системы минимальна.

Гетерогенные реакции. Если некоторые из участников реакции находятся в конденсированном состоянии (но не в растворе!), то в области умеренных давлений химический потенциал таких веществ можно считать зависящим только от температуры,

$$\mu_i(T) = G_i^\circ(T).$$

Форма записи закона действующих масс реакции в этом случае не меняется. Пусть $I_{g\alpha}$ — множество индексов газообразных реагентов-участников реакции; $I_{g\beta}$ — множество индексов газообразных продуктов-участников реакции; $I_{c\alpha}$ — множество индексов конденсированных реагентов-участников реакции; $I_{c\beta}$ — множество индексов конденсированных продуктов-участников реакции. Тогда условие равновесия реакции имеет вид

$$\sum_{i \in I_{g\alpha}} \alpha_i (G_i^\circ + RT \ln \bar{p}_i) + \sum_{i \in I_{c\alpha}} \alpha_i G_i^\circ = \sum_{i \in I_{g\beta}} \beta_i (G_i^\circ + RT \ln \bar{p}_i) + \sum_{i \in I_{c\beta}} \beta_i G_i^\circ,$$

а закон действующих масс можно записать так:

$$\frac{\prod_{i \in I_{g\beta}} \bar{p}_i^{\beta_i}}{\prod_{i \in I_{g\alpha}} \bar{p}_i^{\alpha_i}} = K^\circ(T) = \exp \left[\frac{\sum_{i \in I_{g\alpha}} \alpha_i G_i^\circ + \sum_{i \in I_{c\alpha}} \alpha_i G_i^\circ - \sum_{i \in I_{g\beta}} \beta_i G_i^\circ - \sum_{i \in I_{c\beta}} \beta_i G_i^\circ}{RT} \right] = \exp \left[-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} \right].$$

Иными словами, при расчете изменения энергии Гиббса реакции (и константы равновесия реакции) по-прежнему используются значения энергии Гиббса *всех* участников реакции.

Пример 16.9

Для реакции $C_{\text{графит}} + CO_2 = 2CO$

$$K_p^\circ(T) = \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}}; \Delta_r G^\circ(T) = 2G^\circ(CO; T) - G^\circ(CO_2; T) - G^\circ(C_{\text{графит}}; T).$$

Простейшими гетерогенными реакциями являются процессы испарения и сублимации веществ вида

$$X_{\text{конд}} = X_{\text{газ}}$$

В этом случае

$$\bar{p}_A = K^\circ(T) = \exp\left[-\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT}\right]; \quad (16.13)$$

$$\Delta_r G^\circ(T) = G^\circ(X; \text{газ}, T) - G^\circ(X; \text{конд.}, T).$$

Из (16.13) нетрудно получить уравнение Антуана, с помощью которого определяется температурная зависимость давления насыщенного пара чистого вещества

$$\ln \bar{p}_A = -\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT} = -\frac{\Delta_r H^\circ(T)}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ(T)}{R} = -\frac{a}{T} + b -$$

уравнение Антуана.

Реакции диссоциации и ионизации. При высоких температурах возможно протекание реакций диссоциации и ионизации. Реакции такого рода являются эндотермическими, сопровождаются поглощением энергии.

Реакции диссоциации характеризуются образованием более легких частиц из двух- и многоатомных молекул, т.е. это реакции распада сложных частиц на более простые. Например, диссоциация азота: $N_2 = 2N$.

В области еще более высоких температур возможно явление ионизации, которое характеризуется отщеплением электрона от частицы, например, $N = N^+ + e^-$.

При дальнейшем нагреве возможна многократная ионизация.

Термодинамический расчет равновесия реакций диссоциации и ионизации не отличается от расчета равновесия газообразных реакций.

При использовании рассмотренных выше условий равновесия следует иметь в виду возможность существования ситуаций, когда реакция протекает до исчезновения одного из компонентов. В этом случае, очевидно, равновесие между участниками реакции не достигается. Такого рода ситуации возникают, в частности, тогда, когда все участники реакции — отдельные конденсированные вещества [4].

Резюме

Закон определенных отношений: изменение массы компонента i , происходящее в результате протекания химической реакции, пропорционально его молярной массе M_i и стехиометрическому коэффициенту ν_i в данной реакции.

Энтропия чистого кристаллического вещества при температуре абсолютного нуля равна нулю.

Термохимия — раздел химической термодинамики, занимающийся изучением тепловых эффектов химических реакций. Тепловой эффект реакции — количество теплоты, выделенное или поглощенное в химической реакции при постоянном объеме или давлении и равенстве температур реагентов и продуктов реакции. Закон Гесса: тепловой эффект химической реакции при постоянном давлении или объеме не зависит от пути реакции и определяется только родом начальных и конечных веществ и их состоянием.

Основной термохимической характеристикой любого индивидуального химического вещества в определенном фазовом состоянии является энтальпия образования этого вещества из химических элементов. Энтальпии образования элементов в их стандартных состояниях по определению равны нулю при всех температурах.

В общем случае равновесие данной химической реакции зависит от температуры и давления. Знак химического сродства позволяет определить направление протекания реакции.

Список рекомендуемой литературы

1. *Voronin G. F.* Universal Method for Approximating the Standard Thermodynamic Functions of Solids // Journal of chemical and engineering data / G. F. Voronin, I. V. Kutsenok. — 2013. — V. 58.
2. *Гурвич, Л. В.* Термодинамические свойства индивидуальных веществ : справочное издание : в 4 т. Т. 1. Кн. 2 / Л. В. Гурвич [и др.]. — 3-е изд. — М. : Наука, 1978.
3. *Chase, M. W., Jr.* NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition // J. Phys. Chem. / M. W. Chase Jr. — Ref. Data, Monograph 9, 1998.
4. *Мюнстер, А.* Химическая термодинамика / А. Мюнстер. — М. : Мир, 1971.

Вопросы и задания для самопроверки

1. Что такое координата реакции?
2. Сформулируйте закон определенных отношений.
3. Что такое химическое сродство?
4. Что такое энтальпия реакции?
5. Приведите формулировку закона Гесса.
6. Что такое стандартная энтальпия химической реакции?
7. Приведите формулировку принципа Ле Шателье — Брауна.
8. Какое состояние вещества обычно выбирается в качестве стандартного при подготовке справочных данных по термодинамическим свойствам веществ?
9. Существует ли естественный уровень отсчета энтропии?
10. В чем заключаются достоинства энергии Гиббса при анализе химических и фазовых равновесий?
11. Как можно рассчитать константу равновесия реакции?
12. От каких факторов зависит константа равновесия химической реакции?
13. Запишите условие равновесия химической реакции.
14. Находятся ли в равновесии письменный стол и воздух в помещении?

15. Как влияет давление на равновесный состав реакций $\text{H}_2\text{O} + \text{CO} = \text{H}_2 + \text{CO}_2$; $\text{C}_{\text{графит}} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$?
16. Куда сдвинуто равновесие реакции $A + B = C + D$, если $K^\circ(T) = 0,001$?
17. Что можно сказать относительно концентраций компонентов газовой смеси, глядя на уравнение закона действующих масс? Могут ли существовать в смеси вещества с нулевой концентрацией?
18. Пусть термодинамическая система изначально содержит молекулы воды и углекислого газа (H_2O и CO_2). Какие вещества могут появиться в смеси при нагреве?
19. Как выглядит закон действующих масс для реакции $\text{Ti}(\text{тв}) + \text{Si}(\text{тв}) = \text{TiSi}(\text{тв})$?

Задачи для самостоятельного решения

- Высота ледяной горы равна 300 м. Определите давление у подножия горы и температуру плавления льда при этом давлении. Примем, что плотность льда равна 920 кг/м^3 .
- Определите изменение энтальпии реакции $\text{H}_2(\text{г}) + 0,5\text{O}_2(\text{г}) = \text{H}_2\text{O}(\text{г})$ при атмосферном давлении и температуре 25°C .
- Определите изменение энтальпии реакции $\text{C}(\text{тв}) + \text{O}_2(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г})$ при давлении 10 бар и температуре 25°C .
- Определите изменение энтропии реакции $\text{CH}_4(\text{г}) + 2\text{O}_2(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ при атмосферном давлении и температуре 1000 К.
- Определите изменение энтропии реакции $\text{C}(\text{тв}) + \text{O}_2(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г})$ при давлении 10 бар и температуре 1000 К.
- Определите значение химического потенциала азота при атмосферном давлении и температуре 1000 К.
- Определите изменение энергии Гиббса реакции $\text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ при атмосферном давлении и температуре 300 К.
- Определите изменение энергии Гиббса реакции $\text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ при атмосферном давлении и температуре 400 К.
- Рассчитайте сродство реакции $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ при атмосферном давлении и температуре 25°C .
- Определите константу равновесия реакции $\text{CO}_2(\text{г}) + \text{C}(\text{г}) = 2\text{CO}(\text{г})$ при давлении 10 бар и температуре 1000 К.
- Термодинамическая система содержит 1 моль H_2 , 0,5 моль O_2 и 1 моль $\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ при атмосферном давлении и температуре 1000 К. Определите, в какую сторону пойдет реакция $\text{H}_2(\text{г}) + 0,5\text{O}_2(\text{г}) = \text{H}_2\text{O}(\text{г})$.
- Дана реакция вида $A + B = AB$, где A , B , AB — химические вещества. Известны значения чисел молей реагентов n_{0A} и n_{0B} в начальный момент. Получите выражение для расчета n_{AB} при заданных значениях T , p и $K^\circ(T)$.
- Определите равновесие в реакции $\text{H}_2 = 2\text{H}$ при атмосферном давлении и температуре 1000 К.

14. Определите равновесие в реакции $\text{H}_2 = 2\text{H}$ при атмосферном давлении и температуре 3000 К.
15. Определите равновесие в реакции $\text{N}_2 = 2\text{N}$ при атмосферном давлении и температуре 3000 К.
16. Определите равновесие в реакции $\text{N}_2 = 2\text{N}$ при давлении 100 бар и температуре 3000 К.
17. Смесь газов состава 3 моль CO , 2 моль O_2 и 4 моль N_2 нагрета до 2500 К при давлении 10 бар. Определите равновесный состав смеси.
18. Сравните мольные значения энергии Гиббса жидкой воды и водяного пара при температуре 130°С для случая, когда вода находится в равновесии с насыщенным паром (кипящая вода в автоклаве).
19. В состоянии равновесия степень диссоциации водорода равна 0,05 при давлении 10 бар. Определите температуру системы.
20. Водород вначале находится в контейнере при давлении 1 бар и температуре 25°С. Затем он нагревается до 5000 К. Определите давление в контейнере, принимая во внимание возможность диссоциации водорода.

Глава 17

ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ

В результате изучения материала данной главы студент должен:

знать

- от каких факторов зависит температура горения;
- как записать баланс энергии для процесса горения в реакторе проточного типа и в замкнутом объеме;
- метод расчета равновесного состава многокомпонентной гомогенной термодинамической системы;

уметь

- записывать уравнение реакции горения и вычислять стехиометрические коэффициенты уравнения реакции;
- использовать закон сохранения энергии для расчета энергетических характеристик реакции горения;

владеть

- навыками расчета энергетических характеристик реакции горения;
- навыками использования справочников по термодинамическим свойствам веществ.

Ключевые слова: фронт пламени, скорость горения, теоретически необходимое количество воздуха, равновесная теплоемкость, замороженная теплоемкость.

Данная глава посвящена рассмотрению некоторых вопросов термодинамики процессов горения. Приводятся краткие сведения о физических и химических аспектах процессов горения. Вводятся понятия: уравнение реакции горения, теоретически необходимое количество воздуха и коэффициент избытка воздуха. Показано, как можно рассчитать баланс энергии для реакции горения и определить адиабатную температуру горения. Изложена идея метода неопределенных множителей Лагранжа, рассмотрен пример его использования. Задача расчета равновесного состава сформулирована как задача поиска координат условного экстремума характеристической функции. Показано, как можно рассчитать равновесный состав многокомпонентной гомогенной термодинамической системы с использованием модели идеального газа и метода неопределенных множителей Лагранжа. Вводятся понятия равновесная теплоемкость и замороженная теплоемкость.

17.1. О процессах горения

Энергию, которая необходима для работы тепловой машины, обогрева помещений, реализации потребляющих тепло технологических процессов

(например, металлургических), часто получают с помощью процессов горения. Горение — это сложный физико-химический процесс, в результате которого химическая энергия топлива преобразуется в тепловую. Можно сказать также, что это совокупность химических реакций, протекание которых сопровождается существенным выделением теплоты.

Схематически камеру сгорания можно изобразить в виде реактора проточного типа, в который поступают горючее и окислитель (рис. 17.1). В реакторе горючее сгорает с выделением теплоты, причем часть этой тепловой энергии затрачивается на совершение работы. Продукты сгорания вытекают из реактора.

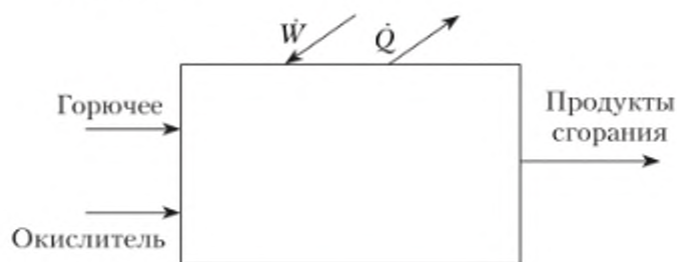


Рис. 17.1. Камера сгорания

На практике тепловая энергия выделяется, как правило, в результате сжигания углеводородного горючего в топке. В качестве горючего могут использоваться уголь, мазут, газ и т.д.

Для анализа процессов горения необходимо обладать знаниями законов термодинамики, газовой динамики, физической и химической кинетики.

Температура горения и количество выделяемой в реакции теплоты зависят от:

- природы горючего и окислителя;
- их температуры;
- их соотношений;
- давления в камере сгорания.

Принято различать стехиометрическое и нестехиометрическое соотношения горючего и окислителя.

При *стехиометрическом соотношении* в реактор поступает такое количество окислителя, которое полностью взаимодействует с горючим по уравнению реакции горения. При *нестехиометрическом соотношении* компонентов топлива возможен избыток окислителя, тогда реагирующая смесь называется *окислительной*, или избыток горючего, тогда смесь называется *восстановительной*.

Для технических целей в качестве окислителя может использоваться как чистый кислород, так и воздух (смесь кислорода с азотом).

Для того чтобы горение началось, смесь нужно поджечь, т.е. молекулы смеси сначала нужно перевести в состояние с более высокой энергией, а уже затем начинается реакция горения, которая сопровождается образованием новых веществ и выделением теплоты. Воспламенение может произойти локально, оно сопровождается местным повышением температуры

до значения, превышающего температуру воспламенения. Для этой цели можно использовать электрическую искру, раскаленную проволоку или пламя. Иногда газообразную реагирующую смесь поджигают, сжимая ее.

Протекание процесса горения после воспламенения зависит от многих факторов, в частности от типа топлива, соотношения его компонентов, конструктивных особенностей реактора и т.д. Выделяющаяся в процессе горения тепловая энергия служит для перевода других молекул смеси в реакционно-способное состояние, происходит так называемая цепная реакция.

Если значительная часть выделяющейся тепловой энергии быстро отводится от системы или выделение тепловой энергии относительно невелико, то горение происходит медленно или прекращается совсем. При нормальной организации процесса горения в промышленных установках число активированных молекул растет при воспламенении экспоненциально. При этом в некоторых условиях возможен взрыв — неконтролируемое горение, которое сопровождается очень быстрым выделением тепловой энергии.

В некоторых случаях для стабилизации горения и предотвращения взрыва в состав горючей смеси вводятся специальные добавки. В качестве такой добавки может использоваться, например, азот — инертная примесь, которая не участвует в реакциях горения, но поглощает выделяемое в других реакциях тепло.

Фронт распространения реакции горения называется *фронтом пламени*. *Скорость горения* — это скорость распространения фронта пламени. Горение, как правило, происходит в некоторой области, которую называют пламя. Температуры и скорости горения некоторых топливных композиций приведены в табл. 17.1.

Таблица 17.1

Температура и скорость горения

Смесь	$t_{\text{гор}}^0, ^\circ\text{C}$	Скорость горения, м/с
$\text{H}_2 + \text{O}_2$	2500	9–11
$\text{H}_2 + \text{воздух}$	2045	1,8
$\text{CH}_4 + \text{O}_2$	2870	3,3–4
$\text{CH}_4 + \text{воздух}$	1960	0,3–0,4

В некоторых случаях возможно протекание процессов горения с большой скоростью, превышающей скорость звука, — тогда говорят о детонации. При детонации образуется ударная волна, на фронте которой протекает реакция горения. При распространении волны происходят сжатие и нагрев реакционной смеси, которые инициируют реакцию горения и дальнейшее распространение детонационной волны. В смеси ($\text{H}_2 + \text{O}_2$) скорость детонации равна приблизительно 2800 м/с.

Взрывчатые вещества по-разному реагируют на различные способы инициирования. Например, динамит горит, если его поджечь, и взрывается, если его инициировать детонатором. Скорость детонации конденсированных взрывчатых веществ больше, чем газообразных, и составляет 5–8 км/с.

В закрытом объеме при определенных условиях горение может переходить в детонацию. Такое явление встречается в двигателях внутреннего сгорания. Когда в результате сгорания смеси происходит резкое повышение температуры и плотности, часть несгоревшей смеси может детонировать на участке увеличения объема.

Химия процессов горения. При протекании химических реакций разрушаются связи в молекулах реагентов и образуются новые соединения, продукты. В реакциях горения происходит быстрое окисление элементов горючего, сопровождающееся выделением энергии при образовании продуктов. Основными элементами в большинстве топлив являются углерод С, водород Н и сера S. Вклад серы в производство энергии очень невелик, однако этот элемент в качестве загрязняющей примеси входит в состав многих топлив. Оксиды серы токсичны, кроме того, присутствие серы в составе топлива ускоряет процессы коррозии. Говорят, что сгорание является полным, если весь углерод окисляется до CO_2 , весь водород — до H_2O , сера — до SO_2 и все остальные элементы полностью окислены. Если эти условия не выполняются, сгорание является неполным.

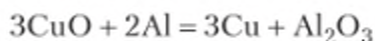
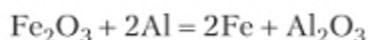
Схематически реакцию горения можно изобразить так: горючее + окислитель \rightarrow продукты.

В соответствии с законом сохранения суммарная масса реагентов и продуктов реакции остается постоянной. Кроме того, в процессе реакции постоянной остается масса каждого химического элемента. Химические элементы при этом могут образовывать различные соединения. Число молей реагентов может отличаться от числа молей продуктов реакции.

Горючее (топливо) — вещество, которое горит. Наиболее распространенными являются углеводородные горючие, состоящие из углерода, водорода, серы и примесей. Углеводородные топлива разделяют на жидкие, твердые и газообразные.

Жидкие углеводородные топлива получают обычно из нефти с помощью процессов дистилляции и крекинга: бензин, керосин, дизельное топливо. Состав жидких топлив задается обычно в массовых долях. При проведении расчетов часто полагают, что химическая формула бензина и его свойства совпадают со свойствами октана C_8H_{18} , а свойства дизельного топлива совпадают со свойствами додекана $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$.

Самым распространенным твердым топливом является уголь. В зависимости от места добычи состав угля может существенно меняться. Различают антрацит, бурые угли, торф и т.д. Для некоторых целей изготавливают специальные виды твердого топлива, например, ракетное топливо, которое представляет собой смесь горючего и окислителя. Можно отметить термитные составы, которые горят с выделением большого количества тепла, не образуя газовой фазы:



Газообразные углеводородные топлива получают из природного газа, который в нормальных условиях является смесью нескольких газов. Состав газообразных топлив задают обычно в молярных долях.

Газообразные и жидкие углеводородные топлива можно синтезировать из угля, древесины, бытовых отходов, нефтеносных песков и т.д.

Окислители. Для процесса горения нужен окислитель. Обычно в качестве окислителя используется кислород. Однако чистый кислород применяется для организации процесса горения лишь в специальных случаях, когда нужно получить высокую температуру продуктов сгорания. В большинстве случаев для этой цели используется воздух. Состав воздуха, вообще говоря, зависит от местности. При проведении термодинамических расчетов используется обычно такой состав воздуха: 21% (мол.) O_2 + 79% (мол.) N_2 .

Очевидно, что мольное отношение компонентов воздуха равно $n_{N_2} / n_{O_2} = 0,79 / 0,21 \approx 3,76$.

Таким образом, на каждый моль кислорода в воздухе приходится 3,76 моль азота. Химическую формулу воздуха можно записать как $(O_2 + 3,76N_2)$ или $O_2N_{7,52}$. Обычно предполагается, что азот воздуха не принимает участия в реакции горения, т.е. азот рассматривается как инертное вещество. Однако при высоких температурах возможно образование оксидов азота, которые токсичны.

Отношение воздух/горючее характеризует отношение количества воздуха в реакции к количеству горючего. Оно измеряется обычно либо как отношение масс, либо как отношение чисел молей воздуха и горючего:

$$AF_1 = \frac{m(\text{возд.})}{m(\text{гор.})} = \frac{n(\text{возд.}) \cdot M(\text{возд.})}{n(\text{гор.}) \cdot M(\text{гор.})};$$

$$AF_2 = \frac{n(\text{возд.})}{n(\text{гор.})}.$$

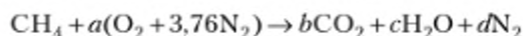
Теоретически необходимое количество воздуха (ТНКВ) — это минимальное количество воздуха, содержащее такое количество кислорода, которого достаточно для полного окисления С, Н, S в топливе. При этом продуктами сгорания являются CO_2 , H_2O , SO_2 , N_2 . Свободного кислорода в составе продуктов сгорания нет.

Пример 17.1

Определите теоретически необходимое количество воздуха для полного сжигания метана.

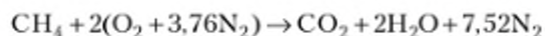
Решение

Запишем реакцию горения в виде



где a, b, c, d — стехиометрические коэффициенты.

С учетом закона сохранения масс получим: С — $b = 1$; Н — $2c = 4$, $c = 2$; О — $2b + c = 2a$, $a = 2$; N — $d = 3,76a$, $d = 7,52$. Следовательно, уравнение реакции можно записать как



Подчеркнем, что здесь a — число молей кислорода, а не воздуха! Число молей воздуха для данного способа записи равно $2 + 7,52 = 9,52$. Однако если в уравнении

реакции формулу воздуха записать как $O_2N_{7,52}$, коэффициент a будет характеризовать число молей воздуха,

$$AF_1 = AF_2 \frac{M_{\text{возд.}}}{M_{\text{гор.}}} = 9,52 \frac{28,97}{16,04} = 17,09.$$

Обычно количество поступающего воздуха равно теоретически необходимому или превышает его. Количество реально поступающего воздуха часто выражают в процентах от теоретически необходимого, например 150% ТНКВ означает избыток воздуха в 50%, а 80% ТНКВ — недостаток воздуха.

Для рассмотренной в примере реакции избыток воздуха в 50% означает, что реакция имеет вид



Коэффициент избытка воздуха — отношение действительного расхода воздуха к теоретически необходимому,

$$n_{\text{возд.}}^{\text{действ.}} / n_{\text{возд.}}^{\text{теор.}}$$

Если это отношение больше единицы, говорят, что реагенты образуют «богатую» смесь, а если меньше единицы — «бедную» смесь.

Горение является результатом последовательности сложных и быстрых реакций, поэтому образование продуктов реакции зависит от многих факторов. В частности, полнота сгорания зависит от температуры и давления в камере сгорания. Очень важным фактором является степень перемешивания горючего с воздухом. Поэтому даже если воздух поступает в камеру сгорания с избытком, т.е. больше теоретически необходимого, в процессе горения зачастую образуются продукты неполной степени окисления, например, СО. Причиной этого могут быть плохое перемешивание, малое время пребывания реагентов в реакторе, другие факторы.

Входящая в состав продуктов сгорания вода может присутствовать в виде пара или жидкости в зависимости от температуры продуктов сгорания. Поэтому принято различать «верхнюю» и «нижнюю» теплоту сгорания. «Верхняя» (бóльшая) теплота сгорания соответствует конденсированному состоянию воды в составе продуктов, «нижняя» (меньшая) — газообразному. Очевидно, разница между «верхней» и «нижней» теплотой сгорания равна теплоте испарения воды.

17.2. Баланс энергии для реагирующих систем

Для оценки энергетического баланса реагирующей смеси необходимо знать агрегатное состояние горючего и его температуру. Необходимо также учитывать кинетическую и потенциальную энергию реагентов. Кроме того, важно знать химический состав продуктов сгорания и их температуру.

Рассмотрим работу реактора в стационарном состоянии (рис. 17.2). В реактор поступает воздух при температуре T_v и горючее при темпера-

туре T_r . Из реактора выводятся продукты сгорания при температуре $T_{пс}$. Предположим, что топливо сгорает полностью, а подача воздуха соответствует теоретически необходимому количеству:

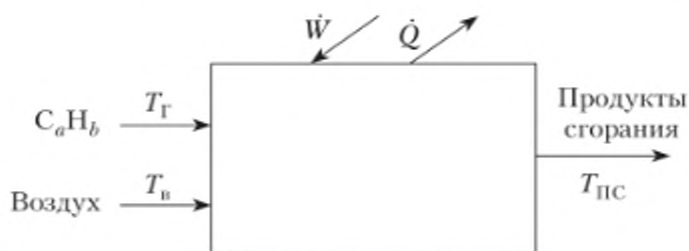
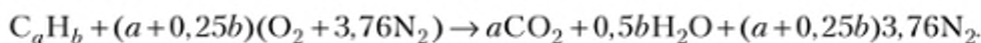


Рис. 17.2. Реактор проточного типа, в котором происходит процесс горения

Допустим, что поведение продуктов и реагентов описывается уравнением состояния идеального газа, изменением кинетической и потенциальной энергии можно пренебречь. Тогда баланс энергии в расчете на моль горючего имеет вид

$$\frac{\dot{W}}{\dot{n}_r} = \frac{\dot{Q}}{\dot{n}_r} + H_R - H_P;$$

$$\frac{\dot{W}}{\dot{n}_r} = \frac{\dot{Q}}{\dot{n}_r} + H_r(T_r) + (a + 0,25b)[H(O_2; T_v) + 3,76H(N_2; T_v)] - [aH(CO_2; T_p) + 0,5bH(H_2O; T_p) + (a + 0,25b)3,76H(N_2; T_p)],$$

где \dot{n}_r — мольный расход горючего; H_R и H_P — энтальпии реагентов и продуктов реакции.

Коэффициенты в уравнении энергетического баланса соответствуют стехиометрическим коэффициентам уравнения реакции.

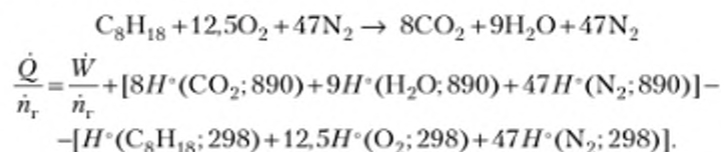
В следующем примере приведен термодинамический анализ работы двигателя внутреннего сгорания.

Пример 17.2

Жидкий бензин (октан) поступает в двигатель внутреннего сгорания, работающий в стационарном режиме, с расходом 2 г/с и смешивается с теоретически необходимым количеством воздуха. Горючее и воздух поступают в двигатель при температуре 25°С и давлении 1 атм. Смесь полностью сгорает, и продукты выводятся в окружающую среду при температуре 890 К. Мощность двигателя составляет 40 кВт. Определите величину теплового потока от двигателя в окружающую среду.

Решение

Уравнение процесса горения



Используя данные справочника по термодинамическим свойствам веществ, находим

$$H_R = H^\circ(\text{C}_8\text{H}_{18}; 298) = -249,91 \text{ кДж/моль};$$

$$H_P = -4069,5 \text{ кДж/моль}.$$

Пересчитаем расход топлива на моль:

$$\dot{n}_r = \frac{2 \cdot 10^{-3} \text{ кг/с}}{0,114 \text{ кг/моль}} = 1,75 \cdot 10^{-2} \text{ моль/с};$$

$$\dot{Q} = \dot{W} + \dot{n}_r(H_P - H_R) = -26,8 \text{ кВт}.$$

Баланс энергии в закрытой системе. Рассмотрим закрытую систему, в которой происходит процесс горения. При отсутствии изменений кинетической и потенциальной энергии закон сохранения энергии имеет вид

$$U_P - U_R = Q - W,$$

где U_P — внутренняя энергия продуктов; U_R — внутренняя энергия реагентов.

Если продукты и реагенты образуют смесь идеальных газов, то

$$Q - W = \sum_{i \in I_P} n_i U_i - \sum_{i \in I_R} n_i U_i = \sum_{i \in I_P} n_i (H_i - RT_P) - \sum_{i \in I_R} n_i (H_i - RT_R),$$

или

$$Q - W = \sum_{i \in I_P} n_i H_i - \sum_{i \in I_R} n_i H_i - n_P RT_P + n_R RT_R,$$

где I_R — множество индексов реагентов; I_P — множество индексов продуктов сгорания.

Расчет температуры адиабатного горения в реакторе проточного типа.

Если в процессе горения реактор теплоизолирован и горение происходит в стационарном режиме, то температура в реакторе — это *температура адиабатного горения*. Другое определение: температура адиабатного горения — это максимальная температура пламени при отсутствии тепловых потерь. Поскольку реактор открыт, горение происходит при постоянном давлении. Закон сохранения энергии в этом случае имеет вид

$$dH = dQ + Vdp; \quad dQ = 0; \quad dp = 0,$$

следовательно, $dH = 0$, т.е. энтальпия потока не меняется в процессе горения. Энтальпия реагентов равна энтальпии продуктов сгорания,

$$\sum_{i \in I_R} n_i H_i(T_i) = \sum_{i \in I_P} n_i H_i(T_{\text{nc}}), \quad (17.1)$$

где T_i — температура i -го реагента; T_{nc} — температура продуктов сгорания или температура адиабатного горения, значение которой в общем случае неизвестно.

Используя приведенное равенство, температуру адиабатного горения можно найти графически, построив график $H(T)$ для продуктов сгорания. Температура горения в этом случае определяется как точка пересечения кривой с горизонтальной линией

$$H = \sum_{i \in I_R} n_i H_i(T_i).$$

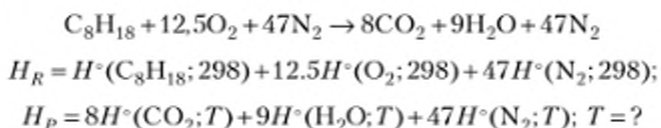
Значение температуры адиабатного горения можно найти также численно, путем решения нелинейного уравнения (17.1) относительно $T_{\text{пс}}$.

Пример 17.3

Жидкий октан (бензин) при температуре 25°C и давлении 1 атм поступает в теплоизолированный реактор и взаимодействует с воздухом, который подается туда при тех же параметрах. Для стационарного состояния определить температуру адиабатного горения: а) для случая, когда подача воздуха соответствует теоретически необходимому количеству; б) для случая, когда подача воздуха 4 раза больше теоретически необходимого количества.

Решение

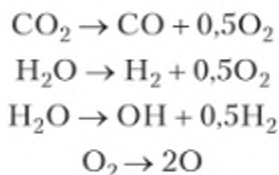
Реактор теплоизолирован, поэтому энтальпия реагентов равна энтальпии продуктов. Уравнение реакции горения



Решение нелинейного уравнения $H_R = H_P$ определяется итерационно с помощью компьютера.

В случае а) температура адиабатного горения составляет 2395 К, в случае б) — 962 К.

На практике процесс горения редко удается описать с помощью одного химического уравнения, поскольку в области высоких температур протекает, как правило, несколько реакций, например,



Строгий термодинамический расчет с учетом возможности протекания всех реакций позволяет получить уточненное значение температуры адиабатного горения. В частности, для случая а) рассмотренного примера более точным является значение 2276 К, т.е. погрешность приближенного расчета превышает 100° .

Реакции диссоциации являются эндотермическими, протекают с поглощением энергии, поэтому температура адиабатного горения с учетом этих реакций должна быть ниже.

17.3. Метод неопределенных множителей Лагранжа

Строгое обоснование метода неопределенных множителей Лагранжа можно найти в учебнике математического анализа [1]. Метод неопределенных множителей применяется для определения координат экстремума функции при наличии ограничений (условного экстремума). Идея метода может быть изложена следующим образом.

Пусть задана функция n переменных $F(x_1, x_2, \dots, x_n)$, для которой нужно найти координаты минимума при условиях

$$\varphi_1(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0;$$

...

$$\varphi_m(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0.$$

Задача решается следующим образом. Записывается функция Лагранжа

$$\Lambda = F(x_1, x_2, \dots, x_n) + \sum_{j=1}^m \lambda_j \varphi_j(x_1, x_2, \dots, x_n),$$

где λ_j – неопределенные множители Лагранжа.

Для определения координат условного экстремума запишем систему уравнений вида

$$\frac{\partial \Lambda}{\partial x_1} = \frac{\partial F}{\partial x_1} + \sum_{j=1}^m \lambda_j \frac{\partial \varphi_j}{\partial x_1} = 0;$$

...

$$\frac{\partial \Lambda}{\partial x_n} = \frac{\partial F}{\partial x_n} + \sum_{j=1}^m \lambda_j \frac{\partial \varphi_j}{\partial x_n} = 0;$$

$$\frac{\partial \Lambda}{\partial \lambda_1} = \varphi_1 = 0;$$

...

$$\frac{\partial \Lambda}{\partial \lambda_m} = \varphi_m = 0.$$

Полученная система уравнений содержит $m + n$ уравнений относительно того же числа неизвестных $x_1, \dots, x_n, \lambda_1, \dots, \lambda_m$. В общем случае указанная система уравнений является нелинейной и решается итерационно.

Пример 17.4

Найти минимум функции

$$F(x, y) = x^2 + y^2$$

при условии $\varphi_1(x, y) = x + y = 6$.

Запишем функцию Лагранжа

$$\Lambda = x^2 + y^2 + \lambda(x + y - 6),$$

из которой получим систему уравнений

$$\begin{aligned}2x + \lambda &= 0, \\2y + \lambda &= 0, \\x + y &= 6.\end{aligned}$$

Из двух первых уравнений следует, что $x = y$, а из последнего — $x = y = 3$.

Приведем еще пример.

Пример 17.5

Найти максимум функции

$$F(x, y) = 50 - (x - 3)^2 - (y - 6)^2$$

при условии $\varphi_1(x, y) = y - x = 0$ (рис. 17.3).

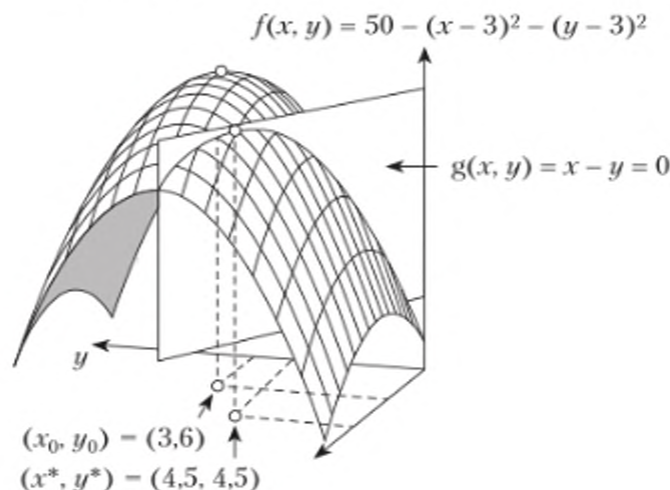


Рис. 17.3. К примеру определения координат условного экстремума

Функция Лагранжа в этом случае имеет вид

$$\Lambda = 50 - (x - 3)^2 - (y - 6)^2 + \lambda(y - x),$$

а система уравнений для определения координат максимума

$$\begin{aligned}-2(x - 3) - \lambda &= 0, \\-2(y - 6) + \lambda &= 0, \\y - x &= 0.\end{aligned}$$

Из последнего соотношения следует, что $x = y$. Складывая два первых уравнения, получаем $x + y = 9$, таким образом, при данных условиях функция достигает максимума в точке с координатами $x = 4,5$; $y = 4,5$.

Следует подчеркнуть, что в приведенных примерах мы определяли координаты стационарной точки. Вопрос о том, соответствует ли эта точка максимальному или минимальному значению функции, должен решаться отдельно, например, путем анализа знака второй производной функции в точке экстремума.

17.4. Расчет равновесного состава многокомпонентной гомогенной системы

Рассмотрим термодинамическую систему, образованную смесью идеальных газов. Как мы уже знаем, в состоянии равновесия любую термодинамическую систему можно считать изолированной, в свою очередь, энтропия изолированной системы максимальна в состоянии равновесия. Таким образом, для расчета равновесного состава необходимо определить координаты условного максимума энтропии

$$S(U, V, \bar{n}) \rightarrow \max;$$

при выполнении условий постоянства внутренней энергии и объема, баланса массы, а также неотрицательности чисел молей веществ $U = \text{const}$, $V = \text{const}$

$$\sum_{i=1}^k a_{ji} n_i = b_j; \quad j = 1, 2, \dots, m; \quad n_i \geq 0; \quad i = 1, 2, \dots, k,$$

где k — число веществ в системе; m — число химических элементов в системе; a_{ji} — количество атомов элемента j в молекуле вещества i ; b_j — содержание элемента j в системе.

В табл. 17.2 приведен пример матрицы a_{ji} для нескольких веществ.

Таблица 17.2

Пример матрицы a_{ji}

Элемент/вещество	H ₂ O	O ₂	H ₂	OH
Н	2	0	2	1
О	1	2	0	1

Функция Лагранжа для расчета равновесного состава химически реагирующей системы имеет вид

$$\Lambda = S + \sum_{j=1}^m \lambda_j \left(\sum_{i=1}^k a_{ji} n_i - b_j \right).$$

Координаты условного максимума энтропии определяются следующей системой уравнений:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{U, V, n_{j \neq i}} + \sum_{j=1}^m a_{ji} \lambda_j = 0, \quad i = 1, 2, \dots, k;$$

$$\sum_{i=1}^k a_{ji} n_i = b_j, \quad j = 1, 2, \dots, m.$$

Из фундаментального уравнения Гиббса

$$TdS = dU + pdV - \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$$

следует, что

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{U, V, n_{j \neq i}} = -\frac{\mu_i}{T},$$

Таким образом, мы получили систему уравнений

$$-\frac{\mu_i}{T} + \sum_{j=1}^m a_{ji} \lambda_j = 0, \quad i = 1, 2, \dots, k; \quad (17.2)$$

$$\sum_{i=1}^k a_{ji} n_i = b_j, \quad j = 1, 2, \dots, m. \quad (17.3)$$

Как говорилось выше, для идеального газа

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \bar{p}_i; \quad \mu_i^\circ(T) = H_i^\circ(T) - TS_i^\circ(T); \quad \bar{p}_i = \bar{p} \cdot n_i / n_\Sigma.$$

С учетом сказанного, при заданных значениях температуры и давления система уравнений может быть записана таким образом:

$$\ln n_i - \ln n_\Sigma - \sum_j a_{ji} \lambda_j = -\frac{\mu_i^\circ}{RT} - \ln \bar{p}, \quad (17.4)$$

$$\sum_{i=1}^k a_{ji} n_i = b_j, \quad j = 1, 2, \dots, m, \quad (17.5)$$

$$n_\Sigma = \sum_{i=1}^k n_i. \quad (17.6)$$

Неизвестными являются равновесные концентрации веществ n_i , общее количество вещества n_Σ и значения неопределенных множителей Лагранжа λ_j . Решение системы нелинейных уравнений (17.4) – (17.6) определяется численно с использованием компьютера.

Следует отметить, что систему уравнений (17.2), (17.3) можно получить с использованием любой характеристической функции, например, с использованием энергии Гиббса. В этом случае задача сводится к определению координат условного минимума энергии Гиббса

$$G(T, p, \bar{n}) \rightarrow \max, \quad T = \text{const}, \quad p = \text{const}$$

при выполнении условий баланса массы и неотрицательности чисел молей веществ

$$\sum_{i=1}^k a_{ji} n_i = b_j, \quad j = 1, 2, \dots, m, \quad n_i \geq 0, \quad i = 1, 2, \dots, k;$$

$$\Lambda = G + \sum_{j=1}^m \lambda_j \left(\sum_{i=1}^k a_{ji} n_i - b_j \right);$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_{j \neq i}} + \sum_{j=1}^m a_{ji} \lambda_j = 0, \quad i = 1, 2, \dots, k;$$

$$\sum_{i=1}^k a_{ji} n_i = b_j, \quad j = 1, 2, \dots, m;$$

где

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} = \mu_i.$$

Мы рассмотрели случай, когда известны значения температуры и давления системы, поскольку химический потенциал вещества обычно выражают через эти переменные. Однако если дополнить уравнения (17.2), (17.3) соотношениями для расчета энтальпии, энтропии и внутренней энергии системы, а также уравнением состояния газовой фазы, получится система уравнений, с помощью которой можно рассчитать равновесный состав при заданных значениях любой пары параметров из списка (p, T, V, S, H, U) .

Расчет равновесного состава с использованием неидеальных моделей.

Выражение для расчета химического потенциала в общем случае можно представить в виде

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln p_i + RT \ln(f_i / p_i) = \mu_i^{id}(T, p, n_i) + RT \ln \gamma_i,$$

где f_i — летучесть; $\gamma_i = f_i / p_i$ — коэффициент летучести;

$$\mu_i = \mu_i^{id}(T, p, n_i) + \Delta\mu_i;$$

$$\Delta\mu_i = \int_V^\infty \left[\frac{RT}{V} - \left(\frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} \right] dV.$$

Для вычисления интеграла необходимо располагать уравнением состояния газовой фазы.

Таким образом,

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln p + RT \ln n_i - RT \ln n_\Sigma + \Delta\mu_i,$$

и уравнение (17.4) можно записать как

$$\ln n_i - \ln n_\Sigma - \sum_j a_{ji} \lambda_j = -\frac{\mu_i^\circ}{RT} - \ln p - \frac{\Delta\mu_i}{RT}.$$

Соотношения (17.5) и (17.6) остаются без изменений. В этом случае решение также находится численно.

17.5. Равновесная теплоемкость

В научной литературе иногда встречается термин «равновесная теплоемкость». Он используется в тех случаях, когда речь идет о реагирующей системе. Физический смысл равновесной теплоемкости раскрывается следующими соотношениями:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p; H = \sum_i H_i(T) n_i(T).$$

Здесь следует подчеркнуть, что равновесный состав системы зависит от температуры.

Если химических реакций в системе нет, теплоемкость смеси при постоянном давлении вычисляется по формуле

$$C_p = \sum_i n_i \left(\frac{\partial H_i(T)}{\partial T} \right)_p,$$

в этом случае говорят о замороженной теплоемкости.

Если состав смеси зависит от температуры, то

$$C_p^* = \sum_i n_i \left(\frac{\partial H_i(T)}{\partial T} \right)_p + \sum_i H_i(T) \left(\frac{\partial n_i(T)}{\partial T} \right)_p.$$

Теплоемкость, найденная по этой формуле, называется равновесной.

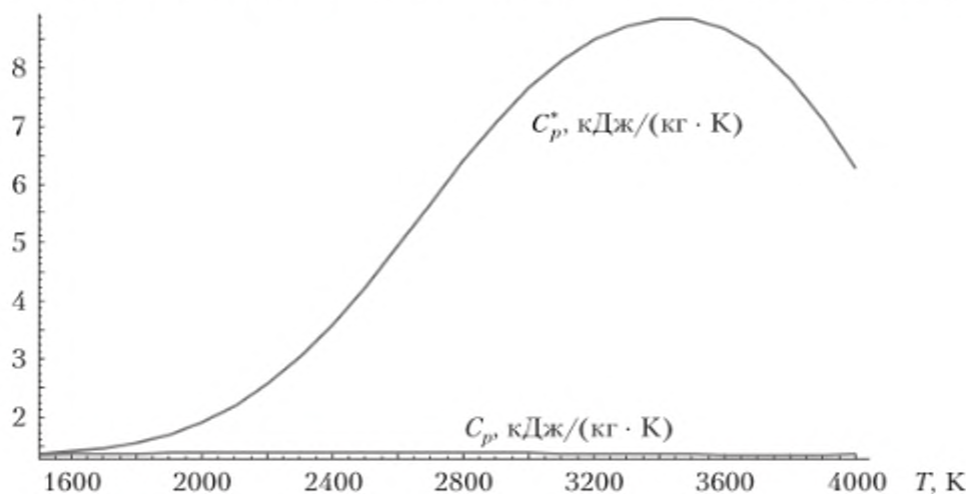


Рис. 17.4. Зависимость равновесной и замороженной теплоемкости от температуры для системы $C + O_2$

Аналогичным образом можно рассчитать равновесную теплоемкость смеси при постоянном объеме

$$C_V^* = \sum_i n_i \left(\frac{\partial U_i(T)}{\partial T} \right)_p + \sum_i U_i(T) \left(\frac{\partial n_i(T)}{\partial T} \right)_p,$$

равновесный показатель адиабаты $k^* = C_p^* / C_V^*$ и равновесную скорость звука $a = \sqrt{k^* RT}$.

Равновесная теплоемкость может существенно отличаться от замороженной в том диапазоне температур, где химический состав системы быстро меняется с температурой (рис. 17.4). Подробнее о способе расчета равновесной теплоемкости можно прочитать в [2].

Резюме

Энергию, которая необходима для работы тепловой машины, обогрева помещений, реализации потребляющих тепло технологических процессов, часто получают с помощью процессов горения. Горение — это сложный физико-химический процесс, в результате которого химическая энергия топлива преобразуется в тепловую. Температура горения и количество выделяемой в реакции теплоты зависят от природы горючего и окислителя, их температуры, их соотношений, давления в камере сгорания.

Принято различать стехиометрическое и нестехиометрическое соотношения горючего и окислителя. При стехиометрическом соотношении в реактор поступает такое количество окислителя, которое полностью взаимодействует с горючим по уравнению реакции горения. При нестехиометрическом соотношении компонентов топлива возможен избыток окислителя, тогда реагирующая смесь называется окислительной, или избыток горючего, тогда смесь называется восстановительной.

Отношение воздух/горючее характеризует отношение количества воздуха в реакции к количеству горючего.

Входящая в состав продуктов сгорания вода может присутствовать в виде пара или в виде жидкости в зависимости от температуры продуктов сгорания, поэтому принято различать «верхнюю» и «нижнюю» теплоту сгорания. «Верхняя» теплота сгорания соответствует конденсированному состоянию воды в составе продуктов, «нижняя» — газообразному. Разница между «верхней» и «нижней» теплотой сгорания равна теплоте испарения воды.

Если в процессе горения реактор теплоизолирован и горение происходит в стационарном режиме, то температура в реакторе — это температура адиабатного горения.

Для заданного топлива при заданных значениях параметров реагентов максимальная температура горения достигается не обязательно при теоретически необходимом количестве воздуха.

Избыток воздуха понижает температуру горения, поскольку часть энергии затрачивается на нагрев избыточного воздуха. Неполнота сгорания понижает температуру горения. Тепловые потери в реальных процессах в общем случае необходимо учитывать. Диссоциация понижает температуру горения.

Список рекомендуемой литературы

1. *Фихтенгольц, Г. М.* Курс дифференциального и интегрального исчисления. Т. 1 / Г. М. Фихтенгольц. — М.: Наука, 1969.
2. *Белов, Г. В.* Термодинамическое моделирование: методы, алгоритмы, программы / Г. В. Белов. — М.: Научный Мир, 2002.

Вопросы и задания для самопроверки

1. Что такое горение?
2. Назовите несколько видов горючего.
3. От каких факторов зависит температура адиабатного горения?
4. Как влияет давление на температуру адиабатного горения?
5. Как влияет на температуру адиабатного горения соотношение компонентов топлива?
6. Как влияет диссоциация на температуру адиабатного горения?
7. При каком соотношении компонентов топлива температура адиабатного горения максимальна?
8. Как можно понизить температуру адиабатного горения?

9. Если углеводородное топливо сгорает в присутствии теоретически необходимого количества воздуха, может ли сгорание быть неполным?
10. Если топливо сгорает в условиях, когда количество воздуха меньше теоретически необходимого, может ли сгорание быть полным?
11. Как изменится температура адиабатного горения, если увеличить расход воздуха?
12. Какое количество воздуха является теоретически необходимым?
13. Что такое стехиометрическое соотношение компонентов топлива?
14. Что такое коэффициент избытка воздуха?
15. Как найти «нижнюю» теплоту сгорания, если известна «верхняя» теплота сгорания?
16. Горючее — метан, в каком случае температура адиабатного горения будет больше, когда окислитель — кислород или когда окислитель — воздух?
17. Чем замороженная теплоемкость отличается от равновесной?
18. Какие параметры необходимо задать, чтобы рассчитать температуру адиабатного горения?
19. Как вычисляется температура адиабатного горения, если горение происходит в реакторе проточного типа?
20. Как вычисляется температура адиабатного горения, если горение происходит в замкнутом объеме?

Задачи для самостоятельного решения

1. Рассчитайте стехиометрические коэффициенты для реакции горения октана C_8H_{18} в среде воздуха для случаев: а) соотношение горючего и окислителя является стехиометрическим; б) избыток воздуха составляет 75%.
2. Для предыдущей задачи определите массовые и мольные соотношения горючего и окислителя.
3. Смесь, состоящая из 4 моль CH_3OH и 6 моль C_2H_5OH , сгорает в атмосфере воздуха, причем количество воздуха на 25% больше теоретически необходимого. Запишите уравнение реакции и определите стехиометрические коэффициенты.
4. Ацетилен C_2H_2 сгорает в атмосфере кислорода. Определите массовые доли горючего и окислителя, если избыток кислорода равен 20% (мольн.) от теоретически необходимого.
5. Горючее, состоящее из метана CH_4 и этанола C_2H_6O в пропорции 1:4 (по массе), сгорает в атмосфере воздуха, причем количество воздуха равно теоретически необходимому. Определите поток массы воздуха, если поток массы горючего равен 200 г/с.
6. Рассчитайте энтальпию продуктов сгорания метана в среде воздуха (стехиометрическое соотношение) на 1 кг топлива при: а) $p = 1$ бар, $T = 298$ К, вода жидкая; б) $p = 1$ бар, $T = 298$ К, вода в виде пара.
7. Жидкий октан C_8H_{18} поступает в двигатель с постоянной скоростью 2 г/с и смешивается с воздухом в стехиометрическом соотношении. Параметры октана и воздуха на входе в двигатель одинаковы: $p = 1$ бар, $t = 20^\circ C$. Смесь сгорает полностью, температура продуктов сгорания на выходе из двигателя равна 900 К. Определите тепловые потери, если мощность двигателя 35 кВт.

8. Метан с параметрами $p = 1$ бар, $t = 100^\circ\text{C}$ поступает в камеру сгорания, где смешивается с воздухом ($p = 1$ бар, $t = 100^\circ\text{C}$). Определите тепловой поток от камеры сгорания, если температура продуктов сгорания на выходе из камеры сгорания равна 1500°C , а давление — 1 бар.

9. Газовая смесь, состоящая из 1 моля CH_4 и 2 моль O_2 при давлении 1 бар и температуре 300 К, полностью сгорает в сосуде с недеформируемыми стенками. В результате теплообмена с окружающей средой продукты сгорания остывают до 1000 К. Определите количество теплоты, переданной в окружающую среду, и давление продуктов сгорания при 1000 К.

10. 1 кг метана полностью сгорает в атмосфере воздуха (теоретически необходимое количество) в сосуде с недеформируемыми стенками. Какое количество тепловой энергии отведено от продуктов сгорания, если начальная температура реагентов — 25°C , давление — 1 бар, температура продуктов сгорания — 700 К?

11. Пропан C_3H_8 сгорает в атмосфере воздуха при давлении 1 бар. Отношение воздух/горючее (массовое) равно 20. Определите количество теплоты, выделяемое на 1 кг горючего, при условии, что продукты сгорания охлаждаются до 90°C и пары воды конденсируются.

12. Жидкий октан C_8H_{18} поступает в теплоизолированный реактор, где смешивается с воздухом в стехиометрическом соотношении, при этом давление смеси равно 1 бар, а температура — 300 К. Определите температуру продуктов сгорания.

13. Этилен C_2H_4 поступает в теплоизолированный реактор проточного типа при давлении 1 бар, температуре 20°C и сгорает в атмосфере воздуха с избытком воздуха 20% (мольн.). Определите температуру адиабатного горения.

14. Получить выражение закона сохранения энергии для случая, когда реакция горения протекает в цилиндре под поршнем и совершается работа расширения при постоянном давлении.

15. В камере сгорания проточного типа газотурбинной установки сгорает октан в атмосфере воздуха, причем избыток воздуха составляет 350% (мольн.) от теоретически необходимого количества. Воздух и топливо поступают в камеру сгорания при температуре 300 К, расход топлива составляет 300 г/с на мегаватт мощности газотурбинной установки. Определите величину теплового потока, уносимого с выхлопными газами, на единицу массы топлива.

16. 1 г полиэтилена C_2H_4 находится в манометрической бомбе, имеющей объем 1 дм^3 . Бомба заполнена кислородом с давлением 10 бар при температуре 25°C . Определите максимальное давление продуктов сгорания полиэтилена.

17. Манометрическая бомба заполнена жидким октаном и кислородом. Масса октана — 10 г, избыток кислорода составляет 50% от теоретически необходимого количества. Определите максимальное давление продуктов сгорания, если объем бомбы равен 1,5 дм^3 .

18. Напишите программу расчета температуры адиабатного горения метана в атмосфере воздуха в реакторе проточного типа. Важно предусмотреть возможность задания соотношений метан/воздух.

19. Напишите программу расчета температуры адиабатного горения октана в среде кислорода в замкнутом объеме. Важно предусмотреть возможность задания соотношений октан/кислород.

20. Напишите реферат на тему «Программы расчета равновесного состава сложных термодинамических систем».

Глава 18

ВЛАЖНЫЙ ВОЗДУХ

В результате изучения материала данной главы студент должен:

знать

- что такое влажный воздух и каковы методы расчета его свойств;
- что такое влагосодержание, абсолютная и относительная влажность;

уметь

- определять точку росы;
- использовать закон сохранения энергии для расчета характеристик влажного воздуха;

- определять параметры влажного воздуха;

владеть

- навыками расчета характеристик влажного воздуха.

Ключевые слова: массовое влагосодержание, мольное влагосодержание, массовое паросодержание, мольное паросодержание, относительная влажность, абсолютная влажность, психрометр, точка росы.

В этой главе рассматриваются вопросы определения свойств влажного воздуха. Вводятся понятия: массовое и мольное влагосодержание, массовое и мольное паросодержание, относительная и абсолютная влажность. Показано, что влажный воздух можно рассматривать как идеальную смесь двух идеальных газов — сухого воздуха и водяного пара. Приводится описание метода расчета калорических свойств влажного воздуха. Показано, как можно определить температуру точки росы. Рассмотрены закон сохранения энергии для влажного воздуха и адиабатное насыщение воздуха влагой. Приводится описание психрометра.

18.1. Основные понятия

Влажный воздух — это смесь сухого воздуха и водяного пара. Напомним, что сухой воздух не содержит паров воды. С влажным воздухом приходится иметь дело в некоторых теплотехнических процессах, поэтому важно уметь определять его свойства.

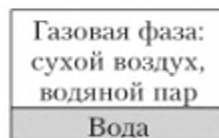


Рис. 18.1. Влажный воздух в равновесии с водой

В широком диапазоне параметров влажный воздух можно рассматривать как газовую смесь, которая имеет одну важную особенность. Практический интерес представляет влажный воздух при атмосферном давлении в ограниченном интервале температур (от -50 до 100°C). В этом диапазоне параметров сухой воздух может находиться только в газообразном состоянии, а вода может существовать в виде пара, жидкости и льда в зависимости от температуры (рис. 18.1). Таким образом, при изобарном изменении температуры состав влажного воздуха изменяется. В частности, при охлаждении происходит конденсация паров воды. Из сказанного следует, что содержание воды во влажном воздухе не может быть произвольным. В этом заключается принципиальное отличие влажного воздуха от обычных газовых смесей. Такая модель применима и для анализа равновесия воздух — лед.

Поскольку мы будем рассматривать влажный воздух при сравнительно небольших давлениях, с приемлемой точностью можно полагать, что сухой воздух и содержащийся в нем пар являются идеальными газами. Для смеси сухого воздуха и паров воды в этом случае справедлив закон Дальтона

$$p = p_a + p_v,$$

где $p_a = \frac{n_a RT}{V}$ — парциальное давление воздуха; $p_v = \frac{n_v RT}{V}$ — парциальное давление паров воды;

$$x_i = n_i/n; p_a = x_a p; p_v = x_v p.$$

Давление влажного воздуха обычно равно атмосферному давлению. При этом чем больше парциальное давление паров воды, тем большее количество водяного пара находится в паровоздушной смеси.

Парциальное давление водяного пара во влажном воздухе не может быть выше давления насыщенного пара при данной температуре. Зависимость давления насыщенного пара воды от температуры приведена на рис. 18.2 и в табл. 18.1.

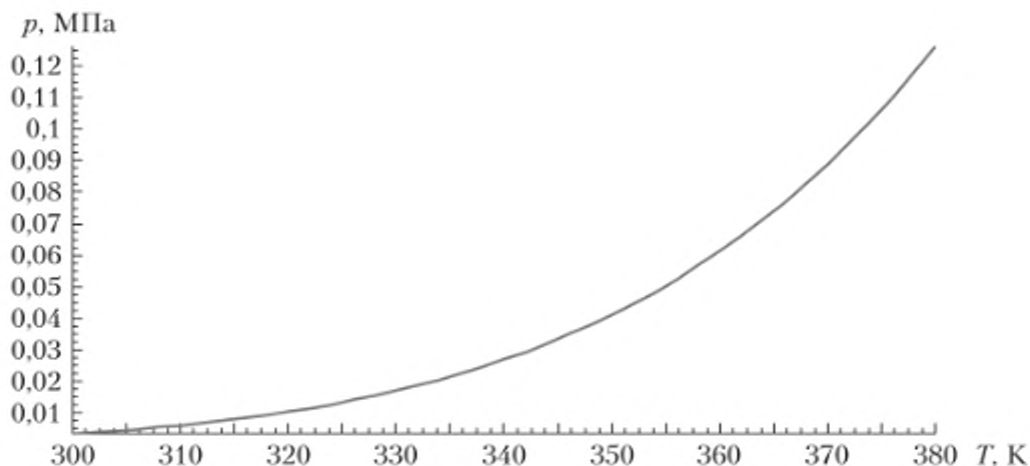


Рис. 18.2. Зависимость давления насыщенного пара воды от температуры

Зависимость давления насыщенного пара воды от температуры

$t, ^\circ\text{C}$	20	10	0	-10	-20
$p, \text{кПа}$	2,339	1,228	0,6108	0,2601	0,1036

На рис. 18.3 изображена $T-v$ диаграмма паров воды во влажном воздухе. Здесь p_s — давление насыщенного пара воды, p_v — давление пара во влажном воздухе. Очевидно, что $p_v \leq p_s$.

Максимальное парциальное давление водяного пара во влажном воздухе p_s определяется температурой и не зависит от давления смеси.

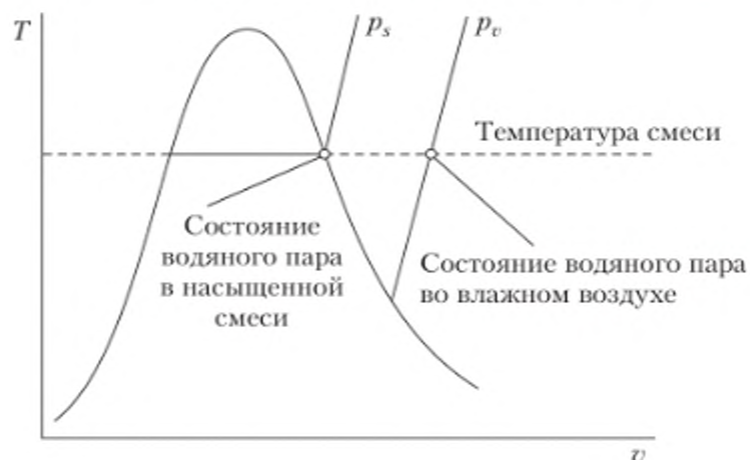


Рис. 18.3. $T-v$ диаграмма паров воды во влажном воздухе

Влажный воздух, в котором $p_v < p_s$, называют ненасыщенным, а влажный воздух, в котором $p_v = p_s$, — насыщенным. Условие равенства парциального давления паров воды и давления насыщенного пара характеризует точку росы.

Водяной пар, содержащийся в ненасыщенном влажном воздухе, находится в перегретом состоянии. При понижении температуры ненасыщенного влажного воздуха водяной пар приближается к состоянию насыщения (рис. 18.3, 18.4).

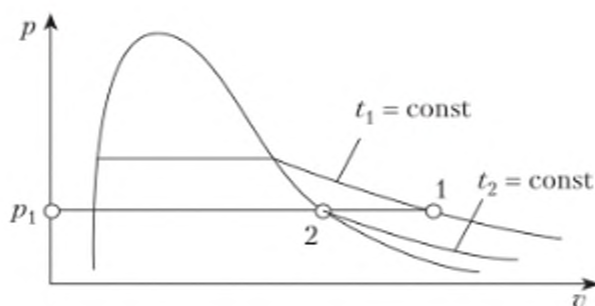


Рис. 18.4. $p-v$ диаграмма воды

Перегретый пар из точки 1, лежащей на изотерме t_1 , охлаждается до температуры t_2 , в которой давление пара соответствует состоянию насыщения (см. рис. 18.4). При дальнейшем понижении температуры или сжатии из воздуха будет выделяться влага, парциальное давление пара будет уменьшаться. Поскольку атмосферный воздух всегда содержит некоторое количество паров воды, часто при понижении температуры воздух становится насыщенным, в результате чего образуется туман или выпадает роса.

18.2. Свойства влажного воздуха

Массовое влагосодержание — отношение массы воды, содержащейся в воздухе, к массе сухого воздуха:

$$d = \frac{m_w}{m_a}.$$

Следует отметить, что влагосодержание характеризует содержание воды в воздухе в любом фазовом состоянии: в виде пара, капель воды (туман), в виде кристалликов льда (снег), поэтому

$$m_w = m_v + m_{liq} + m_{ice}.$$

Соответственно *мольное влагосодержание* — отношение количества воды, содержащейся в воздухе, к количеству сухого воздуха:

$$x = \frac{n_w}{n_a}.$$

Очевидно, что давление водяного пара во влажном воздухе может меняться в пределах от нуля (для сухого воздуха) до величины p_s (для чистого водяного пара). При этом массовое влагосодержание d меняется от нуля (сухой воздух) до ∞ (чистый водяной пар).

Если вода содержится в воздухе в виде пара, то d_v — *массовое паросодержание*, x_v — *мольное паросодержание*:

$$d_v = \frac{m_v}{m_a} = \frac{M_v n_v}{M_a n_a} = x_v \frac{M_v}{M_a} = \frac{M_v p_v}{M_a p_a}.$$

Для воды $M_v = 18,016$ г/моль, для воздуха $M_a = 28,96$ г/моль, $M_v/M_a = 0,622$, а поскольку $p_a = p - p_v$, то

$$d_v = 0,622 \frac{p_v}{p - p_v}, \quad (18.1)$$

где p — давление влажного воздуха.

Максимально возможное массовое паросодержание при данной температуре равно

$$d_s = 0,622 \frac{p_s}{p - p_s}.$$

Таким образом, максимальное массовое паросодержание зависит от давления и температуры влажного воздуха, поскольку температура воздуха определяет давление насыщенного пара p_s .

Давление насыщения водяного пара увеличивается с ростом температуры, поэтому чем выше температура воздуха, тем выше его максимальное паросодержание. В частности, при атмосферном давлении и температуре 100°C давление насыщенного пара равно атмосферному давлению, $p_s = p$ и $d_s \rightarrow \infty$.

Относительная влажность φ — это отношение парциального давления водяного пара, содержащегося во влажном воздухе, к давлению насыщенного водяного пара при данной температуре,

$$\varphi = p_v / p_s = x_v / x_{v,s};$$

$$p_v = x_v p, p_s = x_{v,s} p.$$

Относительная влажность обычно выражается в процентах.

Абсолютная влажность — это парциальное давление водяного пара p_v во влажном воздухе, обычно выражается в мм рт. ст.

Плотность влажного воздуха. Попробуем установить, как зависит плотность влажного воздуха от содержания в нем паров воды. Полагая, что свойства влажного пара описываются уравнением состояния идеального газа, запишем

$$V = \frac{m}{M_{\text{см}}} \frac{RT}{p},$$

откуда

$$\rho = \frac{p}{RT} M_{\text{см}}, \quad (18.2)$$

где $M_{\text{см}}$ — молярная масса влажного воздуха,

$$\begin{aligned} M_{\text{см}} &= r_v M_v + r_a M_a = M_v \frac{p_v}{p} + M_a \frac{p_a}{p} = \\ &= M_v \frac{p_v}{p} + M_a \frac{p - p_v}{p} = M_a - \frac{p_v}{p} (M_a - M_v). \end{aligned}$$

Следовательно, с увеличением влажности воздуха (p_v) молярная масса смеси убывает, поскольку молярная масса воздуха (28,96 г/моль) больше, чем молярная масса воды (18,016 г/моль). Поскольку плотность влажного воздуха прямо пропорциональна его молярной массе (см. (18.2)), то с увеличением пара во влажном воздухе его плотность убывает. Поэтому при одной температуре влажный воздух легче, чем сухой.

Калорические свойства влажного воздуха. Значения энтальпии и внутренней энергии влажного воздуха могут быть представлены в виде сумм

$$H = H_a + H_v = m_a h_a + m_v h_v;$$

$$U = U_a + U_v = m_a u_a + m_v u_v,$$

из которых следует, что

$$\frac{H}{m_a} = h = h_a + \frac{m_v}{m_a} h_v = h_a + d_v h_v.$$

Удельные значения энтальпии и внутренней энергии воздуха и воды h_a , u_a , h_v , u_v приведены в таблицах термодинамических свойств. При низком давлении пара $h_v \approx h_s(T)$. При проведении расчетов в теплотехнике энтальпию отсчитывают от тройной точки воды, поэтому для расчета характеристик влажного пара температурную зависимость энтальпии воздуха и водяного пара можно описать такими соотношениями:

$$h_a = c_p \cdot t = t \text{ кДж/кг}$$

(для воздуха при комнатной температуре $c_p \approx 1 \text{ кДж/кг}$);

$$h_v = 2501 + 1,93 \cdot t \text{ кДж/кг},$$

поэтому

$$h = t + d_v(2501 + 1,93 \cdot t) \text{ кДж/(кг сухого воздуха)}.$$

Если воздух содержит не только пар, но и капли воды и лед, то

$$h = h_a + d_v h_v + d_{liq} h_{liq} + d_{ice} h_{ice},$$

где

$$h_{liq} = 4,19 \cdot t \text{ кДж/кг}; h_{ice} = -335 + 2,1 \cdot t \text{ кДж/кг}.$$

С учетом сказанного энтальпию влажного воздуха в общем случае можно представить в виде

$$h = t + d_v(2501 + 1,93 \cdot t) + 4,19 d_{liq} \cdot t + d_{ice} \cdot (-335 + 2,1 \cdot t) \text{ кДж/(кг сухого воздуха)}. \quad (18.3)$$

Используя соотношение (18.3), можно построить $h-d$ диаграмму, которая часто используется для расчета характеристик влажного воздуха (рис. 18.5).

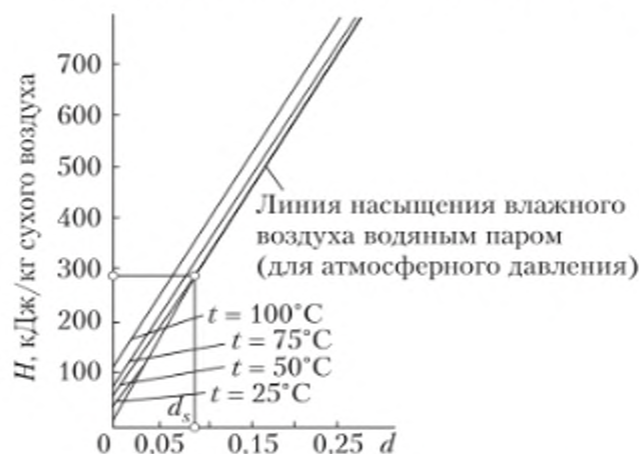


Рис. 18.5. $h-d$ диаграмма влажного воздуха

18.3. Определение температуры точки росы

При охлаждении влажного воздуха возможна конденсация паров воды. С этим явлением мы сталкиваемся, когда запотевают окна или появляются капли воды на трубопроводе с холодной водой.

Рассмотрим закрытую систему, содержащую некоторое количество влажного воздуха, который охлаждается при постоянном давлении от температуры T_1 до T_2 (рис. 18.6).

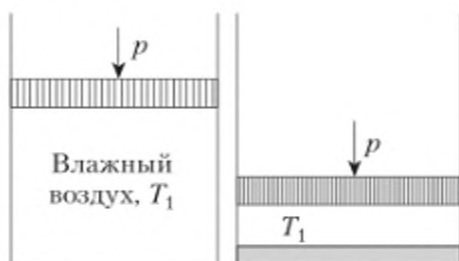


Рис. 18.6. Охлаждение влажного воздуха при постоянном давлении, $T_2 < T_1$

Состояние воды можно изобразить на графике в координатах $T-v$ (рис. 18.7).



Рис. 18.7. Охлаждение влажного воздуха в координатах $T-v$

Первоначально вода находится в состоянии перегретого пара, точка 1. При изобарном охлаждении на участке 1– d состав влажного воздуха не изменяется, $p_{v1} = x_{v1}p$. Точка d лежит на линии насыщенного пара, это *точка росы*. В точке росы парциальное давление водяного пара равно давлению насыщенного пара. Температура пара в этой точке равна температуре насыщенного пара. При дальнейшем охлаждении состав пара будет меняться, поскольку охлаждение сопровождается конденсацией воды. В конечном состоянии система будет состоять из влажного воздуха и жидкой фазы при температуре T_2 . При этом свойства пара соответствуют точке 2, т.е. состоянию насыщенного пара при температуре T_2 , парциальное давле-

ние паров воды в точке 2 меньше давления паров в точке 1, $p_{s2} < p_{e1}$. Свойства жидкости соответствуют точке 3, т.е. состоянию насыщенной жидкости при температуре T_2 . Парциальное давление паров убывает вследствие конденсации воды, а поскольку количество воздуха остается неизменным, молярная доля водяного пара во влажном воздухе убывает.

В примере ниже рассмотрено охлаждение влажного воздуха при постоянном давлении.

Пример 18.1

Влажный воздух массой 1 кг при температуре 21°C, давлении 1 бар и относительной влажности 70% изобарно охлаждается до 5°C. Определите массовое паросодержание исходной системы, температуру точки росы и количество сконденсированной воды.



Решение

$$d = 0,622 \frac{p_e}{p - p_e};$$

p_{s1} находим в таблице, при 21°C $p_{s1} = 0,02487$ бар;

$$p_{e1} = \phi p_{s1} = 0,01741 \text{ бар};$$

$$d_1 = 0,622 \frac{0,01741}{1 - 0,01741} = 0,011 \frac{\text{кг пара}}{\text{кг сухого воздуха}}.$$

Точка росы соответствует температуре насыщенного пара при давлении p_{e1} . Из таблиц термодинамических свойств водяного пара находим температуру на линии насыщения для давления 0,01741 бар – $t_{\text{росы}} = 15,3^\circ\text{C}$.

Масса конденсата равна разности между количеством воды во влажном воздухе в начальный и конечный моменты,

$$m_{\text{вк}} = m_{v1} - m_{v2}.$$

Определим, сколько воды содержится в 1 кг влажного воздуха.

Масса влажного воздуха 1 кг,

$$m_a + m_{v1} = 1 \text{ кг};$$

$$d_1 = m_{v1}/m_a; \quad m_a = m_{v1}/d_1;$$

$$1 \text{ кг} = m_{v1}/d_1 + m_{v1} = m_{v1}(1/d_1 + 1),$$

откуда

$$m_{v1} = 1/(1/d_1 + 1) = 0,0109 \text{ кг пара.}$$

Масса сухого воздуха

$$m_a = 1 - 0,0109 = 0,9891 \text{ кг.}$$

Далее определим m_{v2} . Давление насыщенного пара при температуре 5°C равно $0,00872$ бар, паросодержание в точке 2 равно

$$d_2 = 0,622 \frac{0,00872}{1 - 0,00872} = 0,0055 \frac{\text{кг пара}}{\text{кг сухого воздуха}};$$

$$m_{v2} = d_2 m_a = 0,0055 \cdot 0,9891 = 0,0054 \text{ кг пара.}$$

Находим массу конденсата

$$m_{\text{вк}} = m_{v1} - m_{v2} = 0,0055 \text{ кг конденсата.}$$

В состоянии 2 степень сухости парожидкостной смеси равна

$$x = 0,0054/0,0109 = 0,495 (49,5\%).$$

Относительная влажность влажного воздуха равна 100%.

18.4. Закон сохранения энергии для влажного воздуха

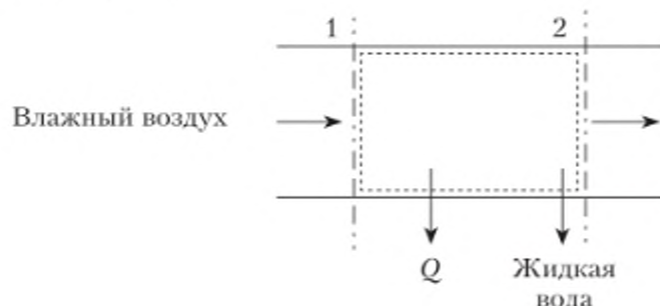
Рассмотрим, как можно использовать закон сохранения энергии для расчета характеристик влажного воздуха. Как и прежде, будем считать, что влажный воздух образован смесью идеальных газов. Для того чтобы понять, как вычисляются характеристики влажного воздуха, рассмотрим конкретный пример, в котором приведен расчет количества теплоты, отводимой от воздуха в кондиционере.

Пример 18.2

Температура жидкой воды $t_1 = 15^\circ\text{C}$.

Рассчитайте количество теплоты, которое отводится от воздуха в кондиционере.

Параметры воздуха: сечение 1 – $p_1 = 105 \text{ кПа}$, $t_1 = 30^\circ\text{C}$, $\phi_1 = 80\%$; сечение 2 – $p_2 = 100 \text{ кПа}$, $t_2 = 15^\circ\text{C}$, $\phi_2 = 95\%$.



Решение

Закон сохранения массы для воздуха и воды:

$$\dot{m}_{a1} = \dot{m}_{a2}; \dot{m}_{v1} = \dot{m}_{v2} + \dot{m}_{l2}.$$

Закон сохранения энергии

$$\dot{Q} + \dot{m}_a h_{a1} + \dot{m}_{e1} h_{e1} = \dot{m}_a h_{a2} + \dot{m}_{e2} h_{e2} + \dot{m}_{f2} h_{f2}$$

Поделив левую и правую части уравнения на \dot{m}_a , получим

$$\frac{\dot{Q}}{\dot{m}_a} + h_{a1} + \frac{\dot{m}_{e1}}{\dot{m}_a} h_{e1} = h_{a2} + \frac{\dot{m}_{e2}}{\dot{m}_a} h_{e2} + \frac{\dot{m}_{f2}}{\dot{m}_a} h_{f2}$$

а поскольку

$$\frac{\dot{m}_{e1}}{\dot{m}_a} = d_1; \quad \frac{\dot{m}_{e2}}{\dot{m}_a} = d_2; \quad \frac{\dot{m}_{f2}}{\dot{m}_a} = \frac{\dot{m}_{e1} - \dot{m}_{e2}}{\dot{m}_a} = d_1 - d_2,$$

$$\frac{\dot{Q}}{\dot{m}_a} + h_{a1} + d_1 h_{e1} = h_{a2} + d_2 h_{e2} + (d_1 - d_2) h_{f2}$$

Значения удельных энтальпий воздуха и водяного пара, а также давление насыщенного пара воды можно найти в таблицах термодинамических свойств.

Парциальное давление паров воды в сечении 1 найдем по формуле

$$p_{e1} = \varphi_1 p_{s1} = 0,8 \cdot 4,246 = 3,397 \text{ кПа.}$$

Используя (18.1), найдем влагосодержание в сечении 1:

$$d_1 = 0,622 \frac{3,397}{105 - 3,4} = 0,0208.$$

Аналогичным образом для сечения 2:

$$p_{e2} = \varphi_2 p_{s2} = 0,95 \cdot 1,705 = 1,620 \text{ кПа;}$$

$$d_2 = 0,622 \frac{1,62}{100 - 1,62} = 0,0102$$

и

$$\frac{\dot{Q}}{\dot{m}_a} = h_{a2} - h_{a1} + d_2 h_{e2} - d_1 h_{e1} + (d_1 - d_2) h_{f2} = -41,76 \text{ кДж/кг сухого воздуха.}$$

18.5. Адиабатное насыщение воздуха влагой

Практический интерес представляет процесс адиабатного насыщения воздуха влагой. Представим, что воздух движется по длинному теплоизолированному каналу, в котором находится резервуар с водой (рис. 18.8).

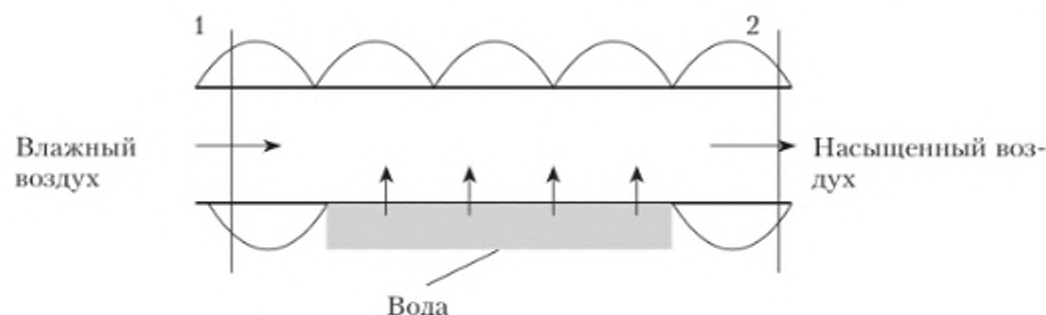


Рис. 18.8. Адиабатное насыщение воздуха влагой

Если относительная влажность воздуха на входе в канал меньше 100%, то при движении его по каналу часть воды из резервуара испаряется, при этом температура воды и воздуха понижаются. Очевидно, если канал с водой достаточно протяженный, воздух на выходе из канала является насыщенным. При этом температура воздуха является температурой адиабатного насыщения. Для того чтобы процесс протекал непрерывно, необходимо добавлять воду в резервуар, расположенный в канале.

Допустим, что течение воздуха является стационарным. В этом случае, пренебрегая изменением кинетической и потенциальной энергии потока, закон сохранения энергии можно записать в таком виде (см. пример 18.2):

$$h_{a1} + d_1 h_{v1} + (d_2 - d_1) h_{l2} = h_{a2} + d_2 h_{v2}$$

или, полагая, что теплоемкость воздуха постоянна,

$$d_1 (h_{v1} - h_{l2}) = c_{pa} (T_2 - T_1) + d_2 (h_{v2} - h_{l2}), \quad (18.4)$$

где

$$d_2 = 0,622 \frac{p_{s2}}{p_2 - p_{s2}},$$

поскольку воздух на выходе канала в сечении 2 по предположению является насыщенным.

Следует отметить, что температура воздуха в сечении 2 T_2 при адиабатном течении является функцией температуры, давления и относительной влажности воздуха на входе в канал, а также давления воздуха на выходе из канала. Поэтому величину относительной влажности и массовое влагосодержание воздуха на входе в канал можно определить по результатам измерения температуры и давления на входе и выходе канала. Поскольку такие измерения довольно легко осуществить, с их помощью удобно определять относительную влажность воздуха.

Следующий пример рассматривает определение параметров влажного воздуха.

Пример 18.3

Давление влажного воздуха на входе и выходе теплоизолированного канала, в котором находится резервуар с водой, равно 1 бар. Температура воздуха на входе в канал $t_1 = 30^\circ\text{C}$, температура воздуха на выходе $t_2 = 20^\circ\text{C}$. Рассчитайте относительную влажность и массовое влагосодержание воздуха на входе в канал, предполагая, что процесс течения является стационарным, а относительная влажность воздуха на выходе канала равна 100%.

Решение

Поскольку воздух на выходе является насыщенным, $p_{v2} = p_{s2}$, то

$$d_2 = 0,622 \frac{2,339}{100 - 2,339} = 0,0149.$$

Значение d_1 можно рассчитать из (18.4):

$$d_1 = \frac{c_{pa}(T_2 - T_1) + d_2(h_{v2} - h_{l2})}{h_{v1} - h_{l2}} = \frac{1,004(20 - 30) + 0,0149 \cdot 2454,1}{2556,3 - 83,96} = 0,0107.$$

В свою очередь,

$$d_1 = 0,622 \frac{p_{e1}}{p - p_{e1}} = 0,0107,$$

откуда $p_{e1} = 1,691$ кПа;

$$\varphi_1 = p_{e1}/p_{s1} = 1,691/4,246 = 0,398.$$

18.6. Психрометр

Рассмотренный выше способ определения влажности воздуха с помощью адиабатного канала является не слишком удобным. Для измерения влажности воздуха гораздо чаще применяется прибор, называемый психрометром. Психрометр состоит из двух термометров, сухого и «мокрого». Ртутный шарик мокрого термометра обернут влажной тканью, смоченной водой. Когда поток воздуха обдувает ртутные шарики термометров, сухой термометр показывает температуру воздуха t_c . Мокрый термометр показывает температуру воды во влажной ткани, которой обернут ртутный шарик, t_m . Если влажный воздух не является насыщенным, то при обдувании влажного термометра воздухом происходит испарение воды с поверхности мокрой ткани. При этом вода будет испаряться тем интенсивнее, чем суше воздух, обдувающий ткань (т.е. чем меньше парциальное давление паров воды в воздухе).

Поскольку на испарение влаги затрачивается теплота, равная теплоте испарения (причем эта теплота отбирается, в первую очередь, от самой воды), температура влажной ткани будет понижаться.

Если бы не было притока теплоты извне к мокрому термометру, температура влажной ткани снижалась бы до тех пор, пока не стала равной температуре насыщения воды при давлении, равном парциальному давлению водяного пара в изучаемом воздухе, т.е. температуре точки росы для данного парциального давления водяного пара, $p_s(t_m) = p_e(t_c)$. В этом случае вода в ткани перестает испаряться, и температура воды остается неизменной. Измерив эту температуру и найдя для нее давление насыщения водяного пара p_s , определим парциальное давление водяного пара p_e , а следовательно, и влажность воздуха.

В действительности, однако, при понижении температуры влажной ткани вследствие возникающей разности температур воды в ткани и окружающего воздуха происходит приток тепла к влажной ткани из окружающего воздуха. Поэтому стационарное состояние устанавливается не при температуре точки росы, а при несколько более высокой температуре, которая носит название «температура мокрого термометра».

Разность между температурой сухого термометра t_c и температурой мокрого термометра t_m зависит от влажности воздуха. Чем суше воздух, тем больше разность температур термометров. Если же воздух насыщен паром, то температуры сухого и мокрого термометров одинаковы, поскольку парциальное давление водяного пара в воздухе равно давлению насыщения водяного пара при температуре t_c .

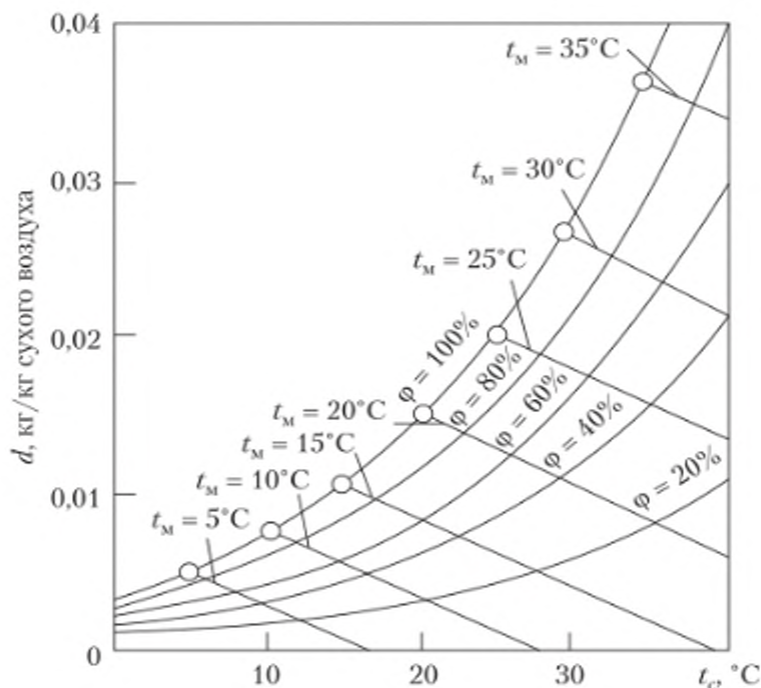


Рис. 18.9. Фрагмент психрометрической диаграммы

Зависимость массового влагосодержания воздуха d от t_c и t_M устанавливается на основании данных экспериментов, по результатам которых составляются специальные психрометрические таблицы и диаграммы. С помощью этих таблиц и диаграмм по показаниям психрометра можно определить влагосодержание воздуха. Фрагмент психрометрической диаграммы представлен на рис. 18.9. Фрагмент психрометрической таблицы приведен в табл. 18.2.

Таблица 18.2

Психрометрическая таблица

Показания сухого термо- метра, °С	Разность показаний сухого и влажного термометров, °С										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Относительная влажность, %										
12	100	89	78	68	57	48	38	29	20	11	—
13	100	89	79	69	59	49	40	31	23	14	6
14	100	89	79	70	60	51	42	34	25	17	9
15	100	90	80	71	61	52	44	36	27	20	12
16	100	90	81	71	62	54	46	37	30	22	15
17	100	90	81	72	64	55	47	39	32	24	17
18	100	91	82	73	65	56	49	41	34	27	20
19	100	91	82	74	65	58	50	43	35	29	22

Показания сухого термо- метра, °С	Разность показаний сухого и влажного термометров, °С										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Относительная влажность, %										
20	100	91	83	74	66	59	51	44	37	30	24
21	100	91	83	75	67	60	52	46	39	32	26
22	100	92	83	76	68	61	54	47	40	34	28
23	100	92	84	76	69	61	55	48	42	36	30
24	100	92	84	77	69	62	56	49	43	37	31
25	100	92	84	77	70	63	57	50	44	38	33

Резюме

Влажный воздух — это смесь сухого воздуха и водяного пара. В широком диапазоне параметров влажный воздух можно рассматривать как газовую смесь кислорода, азота и паров воды. При изобарном изменении температуры состав влажного воздуха изменяется. В частности, при охлаждении происходит конденсация паров воды, поэтому содержание воды во влажном воздухе не может быть произвольным. Максимальное парциальное давление водяного пара во влажном воздухе определяется температурой и не зависит от давления смеси.

При сравнительно небольших давлениях с приемлемой точностью можно полагать, что сухой воздух и содержащийся в нем пар являются идеальными газами.

Массовое влагосодержание — отношение массы воды, содержащейся в воздухе, к массе сухого воздуха.

Относительная влажность — это отношение парциального давления водяного пара, содержащегося во влажном воздухе, к давлению насыщенного водяного пара при данной температуре. Абсолютная влажность — это парциальное давление водяного пара во влажном воздухе.

В точке росы парциальное давление водяного пара равно давлению насыщенного пара. Температура пара в этой точке равна температуре насыщенного пара.

Вопросы и задания для самопроверки

1. Дайте определение влажного воздуха.
2. Как давление насыщенного пара воды зависит от температуры?
3. Каков смысл терминов относительная и абсолютная влажность?
4. Как меняется абсолютная влажность при нагревании воздуха?
5. Как меняется абсолютная влажность при охлаждении воздуха?
6. Что такое влагосодержание?
7. Зависит ли влагосодержание от атмосферного давления?
8. Зависит ли влагосодержание от температуры воздуха?
9. Как меняется относительная влажность при нагревании воздуха?
10. Как меняется относительная влажность при охлаждении воздуха?
11. Что такое точка росы?
12. Почему воздух в помещении зимой более сухой, чем летом, при одной температуре (в помещении)?
13. В чем причина разной скорости испарения воды в помещении летом и зимой?

14. При каких условиях начинается конденсация водяного пара?
15. Опишите принцип работы психрометра.
16. В жаркую погоду в автомобиле работает кондиционер. Где выше парциальное давление водяного пара: в автомобиле или в атмосферном воздухе?
17. Существует ли точка росы при температуре меньше 0°C ?
18. Если воздух нагрет до 120°C при давлении 1 бар, существует ли максимальное парциальное давление водяного пара?
19. Почему для охлаждения жидкости в жаркий день емкость с ней оборачивают влажной тканью и ставят в тень?

Задачи для самостоятельного решения

1. Воздух нужно перевести из состояния с температурой 0°C , относительной влажностью 70% в состояние с температурой 10°C и относительной влажностью 60%. Необходимо ли для этого удалять воду из воздуха?
2. Относительная влажность воздуха 60%, температура 20°C , давление 760 мм рт. ст. Определите парциальное давление водяного пара в атмосфере и температуру точки росы.
3. Относительная влажность воздуха 40%, температура 20°C , давление 760 мм рт. ст. Определите парциальное давление водяного пара в атмосфере и температуру точки росы.
4. Относительная влажность воздуха 60%, температура 30°C , давление 760 мм рт. ст. Определите парциальное давление водяного пара в атмосфере и температуру точки росы.
5. Относительная влажность воздуха 80%, температура -20°C , давление 760 мм рт. ст. Определите парциальное давление водяного пара в атмосфере и температуру точки росы.
6. Температура сухого термометра психрометра равна 5°C , температура влажного термометра 4°C . Определите относительную влажность воздуха, влагосодержание и температуру точки росы.
7. Температура сухого термометра психрометра равна 30°C , температура влажного термометра 20°C . Определите относительную влажность воздуха, влагосодержание и температуру точки росы.
8. Атмосферный воздух имеет температуру 20°C и относительную влажность 70%. Найдите абсолютную влажность и температуру точки росы.
9. Температура атмосферного воздуха -10°C , относительная влажность 80%. Воздух нагревается, а затем увлажняется, смешиваясь с сухим насыщенным паром при давлении 1 бар. В результате температура воздуха становится равной 30°C , а влажность — 60%. До какой температуры нужно нагреть атмосферный воздух?
10. Атмосферный воздух с температурой 30°C и относительной влажностью 80% нужно охладить и осушить так, чтобы в конечном состоянии температура воздуха стала равной 20°C , а относительная влажность — 40%. Какое количество воды необходимо удалить в расчете на 1 кг сухого воздуха?

11. Определите плотность влажного воздуха, нагретого до 50°C , если парциальное давление водяного пара равно $0,15$ бар.

12. До какой температуры может охладиться сосуд, обернутый влажной тканью и стоящий в тени, если температура воздуха равна 30°C , а относительная влажность — 50% ?

13. Помещение объемом 50 м^3 содержит воздух с температурой 20°C и относительной влажностью 40% при давлении 1 бар. После увлажнения воздуха паром кипящей воды и охлаждения его до 20°C относительная влажность становится равной 100% . Сколько воды испарилось в воздух?

14. 1 кг влажного воздуха с температурой 20°C и относительной влажностью 65% при давлении 100 кПа охлаждается до 10°C при постоянном давлении. Определите массу сконденсировавшегося пара, влагосодержание и температуру точки росы.

15. В контейнере объемом $0,1\text{ м}^3$ содержится влажный воздух с температурой 35°C и относительной влажностью 75% при давлении 1 бар. Воздух охлаждается, и вода начинает конденсироваться. Определите температуру начала конденсации и количество отведенной теплоты.

16. Влажный воздух содержится в сосуде с недеформируемыми стенками при давлении $0,15$ МПа. Температура воздуха 110°C , относительная влажность воздуха 15% , объем сосуда 30 м^3 . Воздух охлаждается до 20°C . Определите температуру точки росы, температуру, при которой началась конденсация пара, и количество образовавшегося конденсата.

17. Влажный воздух содержится в сосуде с недеформируемыми стенками при давлении $0,1$ МПа. Температура воздуха 100°C , относительная влажность воздуха 10% , объем сосуда 10 м^3 . Воздух охлаждается до 20°C . Определите количество отведенной теплоты.

18. Влажный воздух поступает в канал с объемной скоростью $2\text{ м}^3/\text{с}$ и относительной влажностью 80% , температура воздуха 15°C . В канале воздух нагревается, и на выходе из него температура воздуха равна 35°C . Течение происходит при давлении 1 бар, содержание влаги в воздухе при течении по каналу не меняется. Для стационарного течения найдите величину теплового потока к воздуху и относительную влажность воздуха на выходе из канала.

Список рекомендуемой литературы

1. *Бурдаков, В. П.* Термодинамика. В 2 ч. / В. П. Бурдаков [и др.]. — М. : Дрофа, 2009.
2. *Варнац, Ю.* Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ / Ю. Варнац [и др.]. — М. : ФИЗМАТЛИТ, 2003.
3. *Воронин, Г. Ф.* Основы термодинамики / Г. Ф. Воронин. — М. : Изд-во Московского университета, 1987.
4. *Исаев, С. И.* Курс химической термодинамики : учеб. пособие для машиностроит. спец. вузов / С. И. Исаев. — М. : Высшая школа, 1986.
5. *Кириллин, В. А.* Техническая термодинамика / В. А. Кириллин [и др.]. — М. : Издательский дом МЭИ, 2008.
6. *Кудинов, В. А.* Техническая термодинамика и теплопередача / В. А. Кудинов [и др.]. — М. : Издательство Юрайт, 2015.
7. *Кукин, П. П.* Теория горения и взрыва / П. П. Кукин [и др.]. — М. : Издательство Юрайт, 2015.
8. *Матвеев, А. Н.* Молекулярная физика / А. Н. Матвеев. — М. : Высшая школа, 1981.
9. *Мейсон, Э.* Виральное уравнение состояния : пер. с англ. / Э. Мэйсон, Т. Сперлинг. — М. : «Мир», 1972.
10. *Пригожин, И.* Химическая термодинамика / И. Пригожин, Р. Дефэй. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010.
11. Расчет и графическая иллюстрация основных термодинамических циклов. URL: <http://twt.mpei.ac.ru/ТТНВ/2/tdc.html> (дата обращения 05.06.2015).
12. *Сивухин, Д. В.* Термодинамика и молекулярная физика / Д. В. Сивухин. — М. : Наука, 1979.
13. *Советов, Б. Я.* Моделирование систем / Б. Я. Советов, С. А. Яковлев. — М. : Издательство Юрайт, 2013.
14. *Сычев, В. В.* Дифференциальные соотношения термодинамики / В. В. Сычев. — М. : Издательский дом МЭИ, 2010.
15. *Хачкурузов, Г. А.* Основы общей и химической термодинамики / Г. А. Хачкурузов. — М. : Высшая школа, 1979.
16. *Цветков, Ф. Ф.* Тепломассобмен. / Ф. Ф. Цветков, Б. А. Григорьев. — М.: Издательский дом МЭИ, 2011.
17. *Balmer, R. T.* Modern Engineering Thermodynamics / R. T. Balmer. — Amsterdam: Elsevier, 2011.
18. *Bognakke, K.* Fundamentals of Thermodynamics / K. Bognakke, R. Sonntag. — Wiley, 2009.

19. *Callen, H. B.* Thermodynamics and an introduction to thermostatistics / H. B. Callen. — Wiley, 1985.
20. *Çengel, Y. A.* Thermodynamics: An Engineering Approach / Y. A. Çengel, M. A. Boles. — McGraw-Hill, 2007.
21. *Keszei, E.* Chemical thermodynamics / E. Keszei. — Berlin : Springer-Verlag, 2012.
22. *Kontogeorgis, G. M.* Thermodynamic models for industrial applications / G. M. Kontogeorgis, G. K. Folas. — Wiley, 2010.
23. *Poling, B. E.* The properties of gases and liquids / B. E. Poling [et al]. — McGraw-Hill, 2001.
24. *Stephan, P.* Thermodynamik. Grundlagen und technische Anwendungen Band 1: Einstoffsysteme / P. Stephan [et al]. — Berlin: Springer-Verlag, 2009.

Источники информации о термодинамических свойствах веществ в состоянии идеального газа

1. *Гурвич, Л. В.* Термодинамические свойства индивидуальных веществ : справочное издание. В 4-х т. Т. 1. Кн. 2 / Л. В. Гурвич [и др.]. — 3-е изд. — М. : Наука, 1978.
2. База данных «Термические константы веществ». URL: www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcome.html (дата обращения 05.06.2015).
3. *Chase, M. W., Jr.* NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition // J. Phys. Chem. / M. W. Chase Jr. — Ref. Data, Monograph 9, 1998. — P. 1–1951.
4. NIST Chemistry WebBook. URL: webbook.nist.gov/chemistry/ (дата обращения 05.06.2015).
5. NIST-JANAF Thermochemical Tables. URL: <http://kinetics.nist.gov/janaf/> (дата обращения 05.06.2015).
6. Prof. Burcat's Thermodynamic Data. URL: <http://garfield.chem.elte.hu/Burcat/burcat.html> (дата обращения 05.06.2015).

Источники информации о термодинамических свойствах веществ, применяемых в технике

1. *Александров, А. А.* Теплофизические свойства рабочих веществ теплоэнергетики / А. А. Александров [и др.]. — М. : Издательский дом МЭИ, 2009.
2. Интернет-версия справочника «Теплотехника и теплоэнергетика». URL: <http://tw.t.mpei.ac.ru/ТТНВ/>.
3. *Зубарев, В. Н.* Теплофизические свойства технически важных газов при высоких температурах и давлениях / В. Н. Зубарев [и др.]. — М. : Энергоатомиздат, 1989.
4. *Ривкин, С. Л.* Термодинамические свойства воды и водяного пара / С. Л. Ривкин, А. А. Александров. — М. : Энергоатомиздат, 1984.
5. *Haar, L.* Thermodynamic properties of ammonia // J. Phys. Chem. / L. Haar, J. S. Gallagher. — Ref. Data 1978. — V. 7. — № 3. URL: <http://www.nist.gov/data/PDFfiles/jpcrd119.pdf>.
6. *Jahangiri, M.* Thermodynamic properties of ethylene from freezing line to 450 K at pressures to 250 MPa // J. Phys. Chem. / M. Jahangiri [et al]. —

Ref. Data 1986. – V. 15. – № 2. URL: <http://www.nist.gov/data/PDFfiles/jpcrd294.pdf>.

7. *Lemmon, E. W.* Thermodynamic properties of air and mixtures of nitrogen, argon and oxygen from 60 to 2000 K at pressures to 2000 MPa // *J. Phys. Chem* / *E. W. Lemmon [et al]*. – Ref. Data 2000. – V. 29. – № 3. URL: <http://www.nist.gov/data/PDFfiles/jpcrd581.pdf>.

8. Thermodynamic Properties Carbon Dioxide – CO₂. URL: http://www.ohio.edu/mechanical/thermo/property_tables/CO2/index.html.

9. Thermodynamic Properties of R134a TetraFlouroEthane – CF₃CH₂F. URL: http://www.ohio.edu/mechanical/thermo/property_tables/R134a/.

10. Thermophysical properties of fluid systems. URL: <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>.

11. Thermodynamic properties of water. URL: http://www.ohio.edu/mechanical/thermo/property_tables/H2o/.

12. *Wagner, W.* International steam tables / *W. Wagner, H. ; J. Kretzschmar*. – Berlin : Springer Verlag, 2008.

13. Zittau's fluid property calculator. URL: <http://thermodynamik.hszg.de/fpc/>.

Наши книги можно приобрести:

Учебным заведениям и библиотекам:
в отделе по работе с вузами
тел.: (495) 744-00-12, e-mail: vuz@urait.ru

Частным лицам:
список магазинов смотрите на сайте urait.ru
в разделе «Частным лицам»

Магазинам и корпоративным клиентам:
в отделе продаж
тел.: (495) 744-00-12, e-mail: sales@urait.ru

Отзывы об издании присылайте в редакцию
e-mail: red@urait.ru

**Новые издания и дополнительные материалы доступны
в электронной библиотечной системе «Юрайт»
biblio-online.ru**

Учебное издание

Белов Глеб Витальевич

ТЕРМОДИНАМИКА

Часть 2

Учебник и практикум для академического бакалавриата

Формат 70×100¹/₁₆.
Гарнитура «Petersburg». Печать цифровая.
Усл. печ. л. 51,25. Заказ № 10164.

ООО «Издательство Юрайт»
111123, г. Москва, ул. Плеханова, д. 4а.
Тел.: (495) 744-00-12. E-mail: izdat@urait.ru, www.urait.ru