

Министерство образования и науки Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Комсомольский-на-Амуре государственный технический университет»

Б. М. Соболев

**ОСНОВЫ ТЕХНИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ
В ПРОЦЕССАХ МЕТАЛЛУРГИИ**

Утверждено в качестве учебного пособия

Ученым советом Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего профессионального образования
«Комсомольский-на-Амуре государственный технический университет»

Комсомольск-на-Амуре
2013

УДК 669.017:536
ББК 31.311я7
С544

Рецензенты:

В.В. Черномас, доктор технических наук, заведующий лабораторией «Новые технологии в металлургии» ФГБУН «Институт машиноведения и металлургии Дальневосточного отделения Российской академии наук» (ИМиМ ДВО РАН);
Кафедра «Технологии металлов и литейного производства» ФГБОУ ВПО «Тихоокеанский государственный университет», зав. кафедрой доктор технических наук, профессор **Ри Хосен**

Соболев, Б. М.

С544 Основы технической термодинамики в процессах металлургии : учеб. пособие / Б. М. Соболев. – Комсомольск-на-Амуре : ФГБОУ ВПО «КНАГТУ», 2013. – 104 с.
ISBN 978-5-7765-1029-8

В учебном пособии изложены основные положения и законы термодинамического метода исследования тепловых процессов, термодинамики потока, свойств реальных и идеальных газов, процессы, происходящие в компрессоре, элементы неравновесной термодинамики и элементы термодинамики твердого тела.

Пособие предназначено для изучения разделов технической термодинамики в курсах «Термодинамика» и «Теплофизика» студентами направлений «Металлургия» и «Машиностроение», выполнения студентами самостоятельных работ.

УДК 669.017:536
ББК 31.311я7

ISBN 978-5-7765-1029-8

© ФГБОУ ВПО «Комсомольский-на-Амуре государственный технический университет»,
2013

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|----|
| ВВЕДЕНИЕ | 5 |
| 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ТЕХНИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ | 5 |
| 1.1. Основные термодинамические параметры рабочего тела | 6 |
| 1.2. Термодинамическая система. Процессы, теплота и работа | 8 |
| 1.3. Первый закон термодинамики. Энтальпия | 12 |
| 1.4. Второй закон термодинамики. Энтропия | 13 |
| 1.5. Максимальная работа. Эксергия | 18 |
| 2. ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ТЕХНИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ | 19 |
| 3. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ ТЕХНИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ | 23 |
| 3.1. Дифференциальное уравнение состояния | 23 |
| 3.2. Дифференциальные уравнения внутренней энергии, энтальпии и энтропии | 24 |
| 4. ТЕРМОДИНАМИКА РАБОЧЕГО ТЕЛА | 26 |
| 4.1. Газы и газовые смеси | 26 |
| 4.2. Теплоемкость газа | 28 |
| 4.3. Термодинамические процессы идеальных газов | 29 |
| 5. СВОЙСТВА И ПРОЦЕССЫ РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ | 31 |
| 5.1. Качественные особенности реальных газов | 31 |
| 5.2. Уравнение Ван-дер-Ваальса | 32 |
| 5.3. Водяной пар | 34 |
| 5.4. Влажный воздух | 37 |
| 6. ТЕРМОДИНАМИКА ГАЗОВОГО ПОТОКА | 41 |
| 6.1. Применение первого закона термодинамики для потока газов | 41 |
| 6.2. Параметры заторможенного потока | 43 |
| 6.3. Истечение газа из цилиндрических или сужающихся сопел | 44 |
| 6.4. Сопло Лавалья | 47 |
| 6.5. Дросселирование газов и паров | 51 |
| 7. ТЕРМОДИНАМИКА КОМПРЕССОРОВ | 53 |
| 7.1. Термодинамические циклы | 53 |
| 7.2. Сжатие газа в компрессорах | 56 |
| 8. ЭЛЕМЕНТЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ | 60 |
| 8.1. Задачи статистической термодинамики | 60 |
| 8.2. Функции распределения | 61 |

| | |
|--|-----|
| 8.3. Кинетическое уравнение Больцмана | 65 |
| 8.4. Квантовая статистика | 67 |
| 8.5. Определение термодинамических параметров статистическими методами..... | 70 |
| 9. ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ | 73 |
| 9.1. Общие положения термодинамики необратимых процессов | 73 |
| 9.2. Основы теории Онзагера..... | 77 |
| 9.3. Применение теории Онзагера к анализу процессов теплопроводности | 82 |
| 9.4. Применение теории Онзагера к анализу термоэлектрических эффектов..... | 84 |
| 10. ЭЛЕМЕНТЫ ТЕРМОДИНАМИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА | 88 |
| 10.1. Напряженное и деформированное состояния твердого тела | 88 |
| 10.2. Термодинамические соотношения для системы с упругими деформациями..... | 92 |
| 10.3. Пластические деформации и диссипативная функция..... | 94 |
| 11. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ | 97 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ | 100 |
| БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК | 100 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ 1. ОТНОСИТЕЛЬНАЯ МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАССА И ПЛОТНОСТЬ НЕКОТОРЫХ ГАЗОВ ПРИ НОРМАЛЬНЫХ ФИЗИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ..... | 102 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ 2. УДЕЛЬНЫЕ ГАЗОВЫЕ ПОСТОЯННЫЕ НЕКОТОРЫХ ГАЗОВ И ВОДЯНОГО ПАРА | 102 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ 3. ПОСТОЯННЫЕ В УРАВНЕНИИ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА $(p + (a/v^2))(v - b) = RT$ [7]..... | 102 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ 4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДЫ И ВОДЯНОГО ПАРА. СОСТОЯНИЕ НАСЫЩЕНИЯ (ПО ТЕМПЕРАТУРАМ)..... | 103 |

ВВЕДЕНИЕ

Для металлургии характерно то, что большинство процессов, связанных с переработкой сырья и промежуточных продуктов как в черной, так и в цветной металлургии, протекает при повышенных и высоких температурах. Характер металлургических процессов неразрывно связан с необходимостью постоянного совершенствования конструкций металлургических печей, агрегатов, режимов их работы, повышения качества продукции и снижения расхода топлива.

В решении этих задач особая роль принадлежит науке о переносе энергии (тепла) и массы вещества, позволяющей проникнуть в сущность физико-химических и других явлений металлургии. Необходимо учитывать принципы равновесной и неравновесной термодинамики в процессах движения газов, расчетах горелок и форсунок, различного рода эжекторах и др.

В пособии в сжатой форме раскрыт предмет термодинамики. Термодинамика изучает фундаментальные законы природы о превращениях энергии в различных процессах, а также вопросы повышения эффективности работы машин и аппаратов, использующих эти процессы. Конкретизация ряда особенностей: термодинамики потока, нестационарной термодинамики, термодинамики деформируемого твердого тела для различных областей металлургического производства осуществляется в дисциплинах магистерской подготовки.

Пособие составлено на основе современных литературных источников, разделы изложены в соответствии с программой курса и увязаны с такими дисциплинами, как высшая математика и физика.

1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ТЕХНИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Термодинамика является разделом теоретической физики и рассматривает большую группу механических, химических и физико-химических явлений. Физическая, или общая, термодинамика исследует процессы превращения самых различных видов энергии, включая магнитные, электрические и тепловые, протекающие в твердых, жидких и газообразных телах, излучение и поглощение энергии телами.

Химическая термодинамика изучает, помимо тепловых, химические и физико-химические процессы, определяет условия их равновесия, выявляет факторы, влияющие на равновесие химических реакций.

Техническая термодинамика изучает весьма широкий круг взаимных превращений различных видов энергии в агрегатах, к которым относятся также металлургические печи и промышленные теплоустановки.

Термодинамика основывается на двух основных законах, называемых началами. Первый закон – это закон сохранения и превращения энергии. Второй закон определяет направление и завершенность термодинамических процессов превращения теплоты в другие виды энергии. Эти законы позволяют определять изменение состояния физических тел, участвующих в преобразовании теплоты в работу. Техническая термодинамика обстоятельно изложена в книгах, приведенных в списке рекомендуемой литературы.

1.1. Основные термодинамические параметры рабочего тела

Рабочим телом называют вещества, с помощью которых осуществляется преобразование тепловой энергии в механическую. Их используют обычно в парообразном или газообразном состояниях. По сравнению с жидкостями газы или пары при нагревании или охлаждении сильнее меняют давление или объем. В паровых машинах и турбинах рабочим телом является водяной пар. В двигателях внутреннего сгорания и газовых турбинах – это продукты сгорания жидких или газообразных топлив. Во всех случаях рабочие тела являются однородными, т. е. такими, что их состав и свойства одинаковы во всем объеме.

Физическое состояние газа или пара определяется шестью параметрами состояния: удельным объемом, давлением, температурой, энтальпией, внутренней энергией, энтропией. Наиболее часто состояние однородного рабочего тела определяют любыми тремя параметрами, называемыми основными или термическими; они связаны между собой определенными зависимостями. Другие три параметра, а также скрытые количества теплоты фазовых переходов однозначно выражаются через основные.

Объем единицы массы однородного вещества называют удельным:

$$v = V/M,$$

где V – объем, м^3 ; M – масса вещества, кг.

Масса единицы объема вещества называется плотностью:

$$\rho = M/V.$$

Очевидно:

$$v = 1/\rho, \quad \rho = 1/v \quad \text{и} \quad v\rho = 1.$$

В молекулярно-кинетической теории давление газа рассматривается как средняя сила ударов молекул, совершающих хаотические непрерывные перемещения, о стенки сосуда, в котором заключен газ. Давление определяется величиной нормальной составляющей силы, действующей на единицу поверхности, и измеряется в паскалях ($1 \text{ Па} = 1 \text{ Н/м}^2$). Более крупны-

ми единицами измерения давления являются килопаскаль (кПа) и мегапаскаль (МПа) или кН/м^2 и МН/м^2 . Давления измеряют также в барах ($1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па}$).

Термодинамическим параметром является только абсолютное давление, отсчитываемое от абсолютного нуля или абсолютного вакуума. Абсолютное давление $p_{\text{абс}} = p_{\text{атм}} + p_1$. Здесь $p_{\text{атм}}$ – атмосферное давление; p_1 – давление в сосуде. Избыточное давление или разрежение не могут служить параметрами состояния тела, поскольку их значения зависят от атмосферного давления.

Для пересчета значений давления во внесистемных единицах в значения в СИ пользуются соотношениями: $1 \text{ бар} = 1 \cdot 10^5 \text{ Па}$; $1 \text{ кгс/см}^2 = 98\,066,5 \text{ Па}$; $1 \text{ ат (техническая)} = 98\,066,5 \text{ Па}$; $1 \text{ атм (физическая)} = 101\,325 \text{ Па}$; $1 \text{ мм вод. ст.} = 9,806\,65 \text{ Па}$; $1 \text{ мм рт. ст.} = 133,322 \text{ Па}$.

Температура – физическая величина, характеризующая степень нагретости тела. Измерять температуру можно только косвенно, используя зависимость от нее других физических характеристик и свойств реальных тел (объема, электрического сопротивления и т. д.). За единицу измерения температуры принимают градус. При построении международной практической (эмпирической) шкалы Цельсия ($^{\circ}\text{C}$) за основные точки приняты температуры таяния льда и кипения воды при давлении 760 мм рт. ст. Интервал между этими точками поделен на 100 частей – градусов.

В соответствии с молекулярно-кинетической теорией газов температура тела (вещества) пропорциональна средней кинетической энергии его молекул. Абсолютный нуль температуры соответствует такому состоянию вещества, когда прекращается движение молекул. Температуру, отсчитываемую от этого нуля, называют абсолютной или термодинамической и выражают в градусах Кельвина (К).

Помимо температурных шкал Цельсия и Кельвина, используются шкалы Фаренгейта ($^{\circ}\text{F}$) и Реомюра ($^{\circ}\text{R}$). Связь между этими шкалами следующая:

$$t^{\circ}\text{C} = (TK - 273) = (5/4) t^{\circ}\text{R} = (5/9)(t^{\circ}\text{F} - 32); \Delta t^{\circ}\text{C} = \Delta TK.$$

Определение других параметров – внутренней энергии, энтальпии и энтропии – будет дано при дальнейшем изложении.

Пример. Определить барометрическое давление (B_T), плотность (ρ_T) и температуру (T_T) воздуха на высоте $H = 9500 \text{ м}$, если давление на уровне моря составляет $101\,325 \text{ Па}$, температура $273,15 \text{ К}$.

Решение. В пределах тропосферы (до $11\,000 \text{ м}$) законы изменения B_T , ρ_T , T_T от H могут быть описаны следующими формулами:

$$B_T = B_0(1 - H/44300)^{5,256}; \rho_T = \rho_0(1 - H/44300)^{4,256}; T_T = T_0 - 0,0065 H,$$

где B_T – барометрическое давление в тропосфере при $t_T = 0$ °С, мм рт. ст; B_0 – барометрическое давление на уровне моря при $t_T = 0$ °С, мм рт. ст; H – высота над уровнем моря, м; ρ_T – плотность воздуха в тропосфере, кг/м³; ρ_0 – плотность воздуха на уровне моря, кг/м³, при $t_T = 0$ °С ($\rho_0 = 1,29$); T_T , T_0 – температуры воздуха в тропосфере и на уровне моря соответственно, К.

Ответ: $B_T = 0,285 \cdot 10^5$ Па; $\rho_T = 0,462$ кг/м³; $T_T = 211,4$ К.

1.2. Термодинамическая система. Процессы, теплота и работа

Выделенную для термодинамического исследования группу тел или одно тело называют термодинамической системой. Все, что находится вне системы, называют внешней, или окружающей, средой. Воздух, находящийся в каком-либо сосуде, например в цилиндре, закрытом поршнем, можно рассматривать в качестве термодинамической системы. Воздух снаружи цилиндра будет являться окружающей средой.

Система и окружающая среда могут обмениваться энергией и веществом. Если обмена энергией не происходит, то систему называют **изолированной**, или **замкнутой**. При наличии энергообмена со средой в форме теплоты и механической энергии систему называют **термомеханической**. Если система не обменивается веществом с окружающей средой, то такую систему называют **закрытой**. Систему, имеющую обмен веществом со средой, называют **открытой**.

Закрытую систему, не обменивающуюся теплотой с окружающей средой, называют **адиабатной**.

Системы могут быть одно- и многокомпонентными; компонентом называют любые химически однородные вещества. Систему, внутри которой отсутствуют поверхности раздела, называют гомогенной, а если такие поверхности имеются – гетерогенной (вода и лед; лед, вода и пар). Гомогенные (однородные) части системы, разделенные поверхностями раздела, называют фазами.

Равновесным называют такое состояние системы, при котором все параметры её постоянны.

При взаимодействии системы с внешней средой ее состояние изменяется. Изменение состояния термодинамической системы называют **термодинамическим процессом**. Термодинамические процессы подразделяют на равновесные, или квазистатические, и неравновесные. Квазистатические процессы протекают при бесконечно малой скорости изменения параметров и характеризуются следующими особенностями:

- а) давление и температуру системы можно считать равными давлению и температуре среды;
- б) процесс совершается с бесконечно малой скоростью;
- в) система в любой момент равновесна;

г) количество энергии, отданное средой системе в виде работы, всегда равно количеству энергии, воспринятому системой.

Равновесные процессы часто называют обратимыми. В этом случае после проведения процесса в прямом направлении система может быть возвращена в первоначальное состояние через ряд последовательных равновесных состояний, пройденных системой при прямом процессе. Осуществление прямого и обратного процессов не приводит к изменениям в среде и системе. Основные термодинамические параметры состояния рабочего тела (давление, удельный объем и температура) связаны уравнением

$$f(p, v, T) = 0. \quad (1.1)$$

Если задано уравнение состояния, то для определения состояния системы достаточно знать два основных параметра из трех, т. е.

$$p = f_1(v, T); v = f_2(p, T); T = f_3(p, v).$$

Последние соотношения справедливы для систем, находящихся в состоянии термодинамического равновесия. Уравнение (1.1) характеризует термодинамическую поверхность. Состояние системы на этой поверхности будет изображаться точкой, а переход системы в иное состояние равновесия – кривой.

Процессы, осуществляемые при неизменном значении какого-либо параметра, называют изопроцессами: **изохорным** (при $v = \text{const}$), **изобарным** (при $p = \text{const}$), **изотермическим** (при $T = \text{const}$). Процессы без теплообмена системы со средой называют **адиабатными**.

В термодинамике особое место занимают замкнутые, или круговые, процессы, при осуществлении которых система, проходя через несколько последовательных равновесных состояний, возвращается к начальному состоянию. Такие процессы называют **циклами**.

При любом термодинамическом процессе между системой и внешней средой происходит обмен тепловой или механической энергией. В первом случае обмен осуществляется при контакте тел с различной температурой. Энергия передается на молекулярном уровне от более нагретого тела к холодному. Полученную телом теплоту называют подведенной (сообщенной), отданную теплоту называют отведенной (отнятой). Количество подведенной или отведенной теплоты измеряют в джоулях (Дж) и обозначают буквой Q . Если теплоту относят к 1 кг массы, то ее количество обозначают буквой q . Принято, что подведенная теплота имеет знак «плюс», а отведенная – знак «минус». Второй способ передачи энергии осуществляется при изменении объема тела. О количестве переданной энергии в этом случае судят по работе, совершенной над телом или затраченной им. Величину работы обозначают буквой L , а отнесенное к единице массы ее количество – l . Величины L и l измеряют также в джоулях и джоулях на кило-

грамм (Дж/кг). Совершенной над телом работе присваивают знак «минус», а затраченной – знак «плюс».

Передача тепловой и механической энергии может происходить одновременно. Численные значения зависят от условий передачи энергии. Следовательно, теплота и работа являются функциями процесса. Поэтому изменение температуры тела в том или ином процессе определяется соотношением тепловой и механической энергий, переданных телу или отнятых от него. Если термодинамическая система находится в состоянии равновесия, т. е. не переходит из одного состояния в другое, то не будет передачи энергии ни в форме теплоты, ни в форме работы.

Любая термодинамическая система обладает запасом энергии, которую называют *внутренней энергией системы* U и измеряют в джоулях. Внутренняя энергия системы зависит от основных взаимосвязанных параметров, т. е. $U = f(p, V, T)$.

Следовательно, внутренняя энергия является термодинамическим параметром состояния системы, зависящим однозначно от основных параметров. Изменение основных параметров системы не зависит от пути перехода системы из одного состояния в другое, а определяется только ее начальным 1 и конечным 2 состояниями. Это положение справедливо и для внутренней энергии. Поэтому

$$\int_1^2 dU = U_2 - U_1.$$

Внутренняя энергия изолированной системы не меняется при изменении ее параметров. Неизолированная система обменивается с окружающей средой теплотой и работой, что приводит к изменению внутренней энергии.

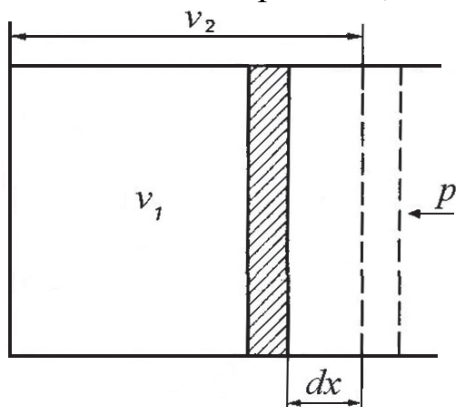


Рис. 1.1. Схема к определению работы расширения газа

Работа газа осуществляется при изменении объема рабочего тела (рис. 1.1). Если газ под поршнем, имеющим площадь F , изменит объем от V_1 до V_2 , то при этом он произведет работу против сил давления окружающей среды p . Элементарная работа dL , затрачиваемая для перемещения объема газа $Fdx = = dV$, равна $dL = p dV$. Работа расширения газа в процессе

$$L = \int_1^2 p dV \text{ или } l = \int_1^2 p dv. \quad (1.2)$$

Величина работы определяется зависимостью изменения рабочего тела при изменении его давления $L = f(p)$. Поэтому работа является функцией термодинамического процесса.

Обратимые термодинамические процессы часто изображают графически в системе координат $p\nu$ (рис. 1.2). Точками 1 и 2 обозначены начальное и конечное состояние системы. Заштрихованная площадь, заключенная между кривой, осью абсцисс и двумя ординатами, будет равна энергии, полученной или затраченной рабочим телом в соответствии с уравнением (1.2). Кроме работы расширения, определяемой уравнением (1.2), возможны случаи, когда работа над телом совершается без изменения его объема. Это, например, вращение жидкости мешалкой, которую можно считать внешним источником работы l_v . Тогда в общем случае

$$l = \int_1^2 p dv + l_v.$$

Если же $p = \text{const}$ и $l_v = 0$, то

$$l = p\nu_1 - p\nu_2. \quad (1.3)$$

Количество теплоты, воспринятой рабочим телом от окружающей среды, пропорционально его массе M , теплоемкости c и изменению температуры тела dT , т. е.

$$dQ = M c dT.$$

Если температура системы меняется от T_1 до T_2 , то количество тепла, воспринятого или отданного системой, определяется по формулам

$$Q = M \int_{T_1}^{T_2} c dT \quad \text{или} \quad q = \int_{T_1}^{T_2} c dT. \quad (1.4)$$

В выражениях (1.4) теплоемкость не выносится за знак интеграла, ибо она является функцией температуры. Она зависит также от условий осуществления термодинамического процесса. Поэтому теплота не является функцией состояния системы. При всяком изменении состояния системы ее внутренняя энергия изменяется. Величину $u = U/M$ называют **удельной внутренней энергией**.

Для системы, состоящей из нескольких тел, $U = \sum_{i=1}^n U_i$, т. е. внутренняя энергия системы тел обладает свойством аддитивности.

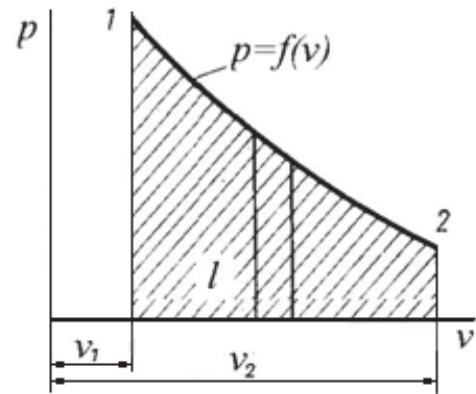


Рис. 1.2. Графическое изображение процесса в координатах $p\nu$

1.3. Первый закон термодинамики. Энтальпия

Первый закон термодинамики является частным случаем закона сохранения энергии применительно к термодинамическим системам. В технической термодинамике изучается обмен энергией системы с окружающей средой в форме теплоты и работы.

При одновременном тепловом и механическом взаимодействиях системы со средой изменение внутренней удельной энергии будет зависеть как от количества подведенной теплоты, так и от произведенной системой работы, т. е.

$$u_2 - u_1 = q - l, \quad q = \Delta u + l, \quad (1.5)$$

где q – удельная теплота; l – удельная работа; Δu – изменение удельной внутренней энергии термодинамической системы.

В соответствии с последним уравнением первый закон термодинамики можно сформулировать следующим образом. **Теплота, подведенная к термодинамической системе, идет на изменение внутренней энергии системы и на совершение ею внешней работы.**

В дифференциальной форме уравнение (1.5) можно записать так:

$$dq = du + dl = du + p dv. \quad (1.6)$$

В этом уравнении du является полным дифференциалом в отличие от dq и dl , которые определяют только бесконечно малые количества теплоты и работы. Значения q и l не являются параметрами состояния, так как они зависят от характера процесса перехода системы из одного состояния в другое.

Уравнение (1.6) можно записать так:

$$dq = du + d(pv) - v dp \quad \text{или} \quad dq = d(u + pv) - v dp.$$

Величина $(u + pv)$, состоящая из параметров состояния, сама является параметром состояния. Ее называют **энтальпией** и обозначают i , т.е. $i = u + pv$. Обычно отсчет энтальпии производят от 0°C . Энтальпия обладает свойством аддитивности. Уравнение первого закона термодинамики примет вид

$$dq = di - v dp. \quad (1.7)$$

Если процесс осуществляется при $p = \text{const}$, то $dq = di$. Поэтому при $p = \text{const}$ вся теплота в процессе, в котором нет изменения давления, расходуется на изменение энтальпии. Из уравнения (1.7) можно получить, что при $v = \text{const}$

$$i_2 - i_1 = q + \int_{p_1}^{p_2} v dp = q + v \int_{p_1}^{p_2} dp.$$

Очевидно, при постоянном объеме изменение энтальпии системы больше теплоты на величину полезной работы.

1.4. Второй закон термодинамики. Энтропия

В начале XIX века в промышленности получили широкое распространение паровые машины. Перед конструкторами, стремящимися разработать наиболее экономичные машины, встал вопрос о том, насколько полно в этих машинах сообщаемую пару теплоту можно превратить в работу.

Первый закон термодинамики устанавливает возможность взаимного перехода теплоты в работу и работы в теплоту, но не определяет условий их превращения, не указывает возможные направления протекания этих процессов.

В 1824 г. французский инженер Сади Карно опубликовал труд «Размышление о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу», в котором использовал теорию теплорода, а паровую машину уподобил водяной турбине. Известно, что мощность мельницы будет тем выше, чем больше будет разность уровней воды в верхнем и нижнем водоемах. Используя эту аналогию, Сади Карно показал, что для совершения тепловой машиной работы необходимы два источника теплоты с различными температурами. При этом количество теплоты Q_1 , переданной горячим источником (нагревателем), никогда не может быть полностью превращено в работу, так как часть этого количества теплоты Q_2 должна быть отведена в холодильник. Было также показано, что движущая сила в паровых машинах возникает не в результате расхода теплорода, а вследствие его перехода от горячего тела к холодному. В соответствии с теорией Карно количество теплоты, которое возможно превратить в работу, определяется разностью подводимого к машине и отводимого от нее количеств теплоты, т. е. $Q_1 - Q_2$.

В паровой машине осуществляется круговой цикл. В цилиндрах машины пар расширяется от начального давления p_1 до конечного p_2 . При этом производится работа расширения L_p . Для повторного совершения работы расширения нужно вернуть систему в исходное состояние, т. е. сжать пар, затратив энергию L_c . Чередующиеся процессы расширения и сжатия образуют цикл. Процессы расширения и сжатия рабочего тела, изображаемые с помощью pV -диаграммы, должны быть разными. В этом случае разными будут и площади под кривыми процесса. Если $L_p > L_c$, то машина будет совершать за цикл полезную работу $L_{ц}$.

Дифференциальное уравнение первого закона термодинамики для рабочего тела массой M имеет вид $dQ = dU + dL$. Интегрируя его, для цикла получим $\oint dQ = \oint dU + \oint dL$. Внутренняя энергия системы является функцией состояния. При возвращении рабочего тела в исходное состояние она приобретает также исходную величину. Поэтому

$$\oint dU = 0. \text{ Тогда } \oint dQ = \oint dL, \text{ или } Q_{ц} = L_{ц} = L_p - L_c.$$

Следовательно, работа цикла равна количеству теплоты, подведенной извне к рабочему телу. Величина $Q_{ц} = Q_1 - Q_2$. Поэтому коэффициент полезного действия (КПД) машины, представляющий отношение работы к подведенной теплоте:

$$\eta = L_{ц}/Q_1 = (Q_1 - Q_2)/Q_1 = 1 - Q_2/Q_1. \quad (1.8)$$

Воспользовавшись соотношением (1.4), можно показать, что КПД обратимого цикла не зависит от природы рабочего тела и в этом случае однозначно выражается через абсолютные температуры горячего и холодного источников теплоты, т.е.

$$\eta = 1 - T_2/T_1. \quad (1.8a)$$

Очевидно, $\eta < 1$. Следовательно, теплоту, подводимую к рабочему телу, нельзя полностью превратить в работу.

Работа, производимая двигателем, строго равна количеству теплоты, воспринятой рабочим телом от внешнего источника. Это соответствует первому закону термодинамики. Если бы это равенство не соблюдалось, то можно было бы сделать предположение о том, что возможно построить двигатель без подвода теплоты извне. Это равносильно осуществлению так называемого вечного двигателя первого рода. Вследствие этого второй закон термодинамики формулируют так: вечный двигатель первого рода невозможен. Первый закон термодинамики определяет процессы превращения энергии с количественной стороны, а второй закон характеризует их качественную сторону.

Часто второй закон термодинамики формулируют так: любой самопроизвольный процесс является необратимым. Таким необратимым процессом является переход теплоты от тела с более высокой температурой к телу с меньшей температурой.

В 1850 г. Р. Клаузиус привел иную формулировку второго закона: теплота не может самопроизвольно переходить от холодного тела к более нагретому. Чтобы осуществить этот процесс, нужно совершить работу.

Работа может совершаться только системой, выведенной из состояния равновесия. Для теплового двигателя это соответствует наличию двух источников теплоты, имеющих разную температуру. Наличие двух источников теплоты предопределяет тем самым неполный переход тепловой энергии в периодически повторяющемся цикле в работу. Часть тепловой энергии горячего источника должна быть передана холодному источнику. Тепловую машину, имеющую один источник теплоты, В. Ф. Оствальд назвал вечным двигателем второго рода. Выражение

$$dq/T = (du + dl)/T \quad (1.9)$$

называют **основным уравнением термодинамики**, а входящую в него

величину dq/T – приведенной теплотой на бесконечно малом участке термодинамического цикла.

Приведенная теплота обладает весьма важным свойством: ее изменение в каком-либо обратимом процессе определяется лишь начальным и конечным состояниями рабочего тела. В самом деле, сопоставляя уравнение (1.8), записанное для элементарного обратимого цикла, с выражением (1.8a), находим:

$$1 - dq_2/dq_1 = 1 - T_2/T_1 \quad \text{или} \quad (dq/T)_1 - (dq/T)_2 = 0.$$

Поскольку подведенную теплоту принято считать положительной, а отведенную – отрицательной, то последнее соотношение можно переписать в виде

$$(dq/T)_1 + (-dq/T)_2 = \sum_{i=1}^2 (dq/T)_i = 0.$$

Рассматривая обратимый цикл как совокупность бесконечно большого числа элементарных циклов, получим:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^n (dq/T)_i = \oint (dq/T) = 0. \quad (1.10)$$

Уравнение (1.10) представляет собой математическую запись второго закона термодинамики для обратимых циклов.

Таким образом, приведенная теплота на бесконечно малом участке термодинамического цикла является, подобно внутренней энергии, параметром состояния системы. Она позволяет однозначно выделять обратимые процессы из всего множества возможных. По этой причине dq/T обозначают ds , где s – новый параметр состояния, называемый *энтропией*. Используя понятие энтропии, можно записать:

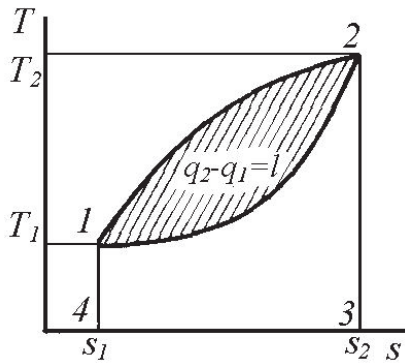
$$\int_{(1)}^{(2)} ds = s_2 - s_1 \quad \text{и} \quad \oint ds = 0, \quad (1.10a)$$

т. е. в обратимом цикле изменение энтропии равно нулю ($\Delta s = 0$). Знак перед численным значением энтропии будет определяться только знаком теплоты, ибо абсолютная температура – величина положительная. Поэтому в термодинамических процессах, сопровождающихся подводом теплоты, изменение энтропии системы будет положительным, а при отводе теплоты – отрицательным.

Термодинамические процессы можно изображать графически в системе координат Ts . Зная вид функции, описывающей зависимость изменения энтропии от температуры, интегрированием ее можно определить количество теплоты, превращенной в работу, т. е.

$$q = \int_{s_1}^{s_2} T ds. \quad (1.11)$$

Круговые процессы изображают в системе координат Ts замкнутой кривой (рис. 1.3). Площадь, ограниченная верхней кривой, крайними



ординатами и осью абсцисс, соответствует количеству теплоты, подведенному к системе. Площадь под нижней кривой эквивалентна теплоте, отведенной от системы.

Площадь между кривыми представляет собой превращающуюся в работу разность количеств теплоты, подведенной к системе и отведенной от нее, т. е. $q_1 - q_2 = l$. Уравнение (1.9) можно записать так:

$$Tds = du + dl = di + v dp.$$

Уравнения (1.9) и (1.11) объединяют первый и второй законы термодинамики. В соот-

ветствии с ними можно записать, что

$$s_2 - s_1 = \int_{(1)}^{(2)} du/T + \int_{(1)}^{(2)} pdv/T = \int_{(1)}^{(2)} di/T - \int_{(1)}^{(2)} vdp/T.$$

Последние два уравнения позволяют определить изменение энтропии в зависимости от изменения параметров в любом термодинамическом процессе.

Выше рассмотрены обратимые термодинамические процессы, допускающие возможность возвращения системы в первоначальное состояние без того, чтобы в окружающей среде остались какие-либо изменения. Условием обратимости процесса является его равновесие.

Все реальные процессы протекают с конечной скоростью. Они сопровождаются потерями механической и тепловой энергии вследствие, например, трения поршня о стенки цилиндра и теплообмена между системой и внешней средой. Такие процессы называют необратимыми. Чтобы вернуть такую систему в первоначальное состояние, нужно в окружающую среду внести соответствующие изменения.

Для любого необратимого цикла уравнение (1.8) остается справедливым, однако выражение (1.8a) не выполняется, так как вследствие потерь теплоты термический КПД необратимого цикла меньше КПД обратимого. Тогда

$$1 - (dq)_2/(dq)_1 < 1 - T_2/T_1 \quad \text{или} \quad (dq/T)_1 + (dq/T)_2 = \sum_{i=1}^2 (dq/T)_i < 0.$$

Выполняя предельный переход, получаем:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^n (dq/T)_i = \oint (dq/T) < 0. \quad (1.12)$$

Для необратимого цикла равенство $ds = dq/T$ не выполняется. Чтобы показать это, рассмотрим необратимый цикл, состоящий из необратимого процесса A от состояния 1 до состояния 2 и обратимого процесса B от состояния 2 до состояния 1. Для необратимого цикла в соответствии с выражением (1.12) получим:

$$\int_{(1)}^{(2)} (dq/T)_A + \int_{(2)}^{(1)} (dq/T)_B = \oint (dq/T) < 0.$$

Для обратимого процесса B в соответствии с уравнением (1.10а):

$$\int_{(2)}^{(1)} (dq/T)_B = s_1 - s_2,$$

тогда

$$\int_{(1)}^{(2)} (dq/T)_A - (s_2 - s_1) < 0 \quad \text{или} \quad \int_{(1)}^{(2)} (dq/T)_A < s_2 - s_1.$$

Отсюда следует, что в необратимом цикле $ds > dq/T$, т. е. энтропия увеличивается ($\Delta s > 0$). В общем виде можно записать, что $\Delta s \geq 0$. Все реальные процессы являются необратимыми, поэтому энтропия изолированной системы увеличивается. Чем больше изменение энтропии ds , тем более неравновесно состояние термодинамической системы. Величина изменения энтропии может служить мерой вероятности наступления равновесного состояния системы. Больцманом было доказано, что равновесное состояние системы является наиболее вероятным. Поэтому любое неравновесное состояние будет переходить в равновесное, характеризуемое своими параметрами, состояние. Переход системы в равновесное состояние сопровождается увеличением энтропии системы. С увеличением энтропии в необратимых процессах преобразование энергии системы в работу осложняется. В равновесной системе преобразование энергии в работу вообще невозможно. В связи с этим существует иная формулировка второго закона термодинамики, утверждающая невозможность совершения работы за счет энергии тел, находящихся в термодинамическом равновесии.

Физик Клаузиус рассматривал Вселенную как замкнутую неравновесную термодинамическую систему. В результате протекающих в ней необратимых процессов энтропия Вселенной все время должна расти с одновременным сокращением обмена энергией. После достижения Вселенной состояния равновесия ее энтропия достигнет максимума, процессы обмена энергией прекратятся и наступит тепловая смерть. Теория тепловой смерти базируется на неправомерном распространении выводов термодинамики изолированных систем на Вселенную.

1.5. Максимальная работа. Эксергия

Рассмотрим изолированную систему, состоящую из рабочего тела и окружающей среды. Система может совершать работу, если она находится в неравновесном состоянии. Для получения возможной работы при переходе системы в равновесное состояние нужно, чтобы все процессы, протекающие в системе, были обратимыми.

Параметры рабочего тела – p, T , а параметры среды соответственно – p_0 и T_0 , причем $p \neq p_0$, а $T \neq T_0$. Внутренняя энергия и объем рабочего тела в начальном неравновесном состоянии равны U_1 и V_1 . Эти же параметры в состоянии равновесия обозначим U_2 и V_2 . Начальная внутренняя энергия среды U_{01} , а конечная U_{02} .

Суммарная внутренняя энергия при неравновесном состоянии системы $U'_c = U_1 + U_{01}$, а в конечном равновесном состоянии $U''_c = U_2 + U_{02}$.

Рассматриваемая система является замкнутой. Поэтому работа может производиться системой только за счет изменения ее внутренней энергии $L = U'_c - U''_c = (U_1 - U_2) + (U_{01} - U_{02})$. В соответствии с первым законом термодинамики $U_{02} - U_{01} = Q_0 + L_0$. Здесь Q_0 – теплота, переданная среде рабочим телом, а L_0 – работа, совершенная над средой.

Работа $L_0 = p_0 (V_2 - V_1)$. Поэтому

$$U_{01} - U_{02} = -Q_0 - p_0 (V_2 - V_1).$$

Следовательно,

$$L = (U_1 - U_2) - Q_0 - p_0 (V_2 - V_1).$$

Теплота $Q_0 = T (S_{02} - S_{01})$, где $(S_{02} - S_{01})$ – приращение энтропии среды. Для рассматриваемой системы и обратимого процесса $(S_{02} - S_{01}) = (S_2 - S_1)$. Правая часть этого уравнения представляет изменение энтропии источника работы при переходе его из неравновесного состояния в равновесное.

Поэтому максимальная полезная работа изучаемой системы

$$L_{\max} = (U_1 - U_2) - T_0 (S_1 - S_2) - p_0 (V_2 - V_1). \quad (1.13)$$

Она определяется начальными параметрами источника работы, обозначенными индексами 1, и параметрами среды с индексами 2. Уравнение (1.13) можно записать и так:

$$L_{\max} = (I_1 - I_0) - T_0 (S_1 - S_0). \quad (1.13a)$$

где I_0 и S_0 – энтальпия и энтропия рабочего тела в состоянии равновесия со средой.

Работа системы при осуществлении необратимых процессов называется полезной:

$$L_{\text{пол}} = L_{\max} - \Delta L.$$

Здесь $\Delta L = T_0 \Delta S_{\text{необ}} = T_0[(S_{02} - S_{01}) - (S_1 - S_2)]$ – потеря работоспособности системы вследствие необратимости.

Величину работоспособности рабочего тела, отнесенную к единице массы (Дж/кг), называют *эксергией* и обозначают e , т.е.

$$e = (i - i_0) - T(s - s_0).$$

Для необратимого процесса $e_{\text{пол}} = e - \Delta e$.

Величина эксергии определяется параметрами состояния рабочего тела и среды. Поэтому ее можно рассматривать как функцию состояния неравновесной системы, состоящей из среды и рабочего тела (источника работы).

Понятие эксергии используют при анализе термодинамических процессов, циклов, аппаратов или агрегатов.

Если в аппарат входит поток, имеющий эксергию e_1 , а на выходе из аппарата величина эксергии понижается до e_2 , то в зависимости от совершенства цикла мы будем иметь разную величину работы l . Для обратимого цикла $l_{\text{max}} = e_1 - e_2$, а для необратимого

$$l_{\text{пол}} = e_1 - e_2 - \Delta e.$$

Совершенство цикла или аппарата можно оценить коэффициентом термодинамической эффективности:

$$\eta = l / (e_1 - e_2).$$

Очевидно, что в обратимом цикле работа $l = l_{\text{max}}$, и коэффициент термической эффективности такого цикла будет равен 1.

2. ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ТЕХНИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Дж. В. Гиббс (1873–1878) показал, что из всего множества термодинамических функций можно выбрать такие, частные производные которых наиболее просто выражаются через термодинамические параметры (ТДП).

Построение термодинамического анализа на особых свойствах таких функций и составляет основу метода характеристических функций.

В термодинамическом анализе используются несколько характеристических функций:

- 1) внутренняя энергия (U), удельная внутренняя энергия (u);
- 2) энтальпия (I), удельная энтальпия (i);
- 3) свободная энергия (F) (энергия Гельмгольца);
- 4) свободная энтальпия (G) (энергия Гиббса).

Характеристические функции являются производными функциями от внутренней энергии и потому представляют собой функции состояния термодинамической системы (ТДС).

Однако все они обладают свойствами характеристических функций только при определенных условиях сопряжения (взаимодействия) ТДС с окружающей средой (ОС).

Переменные s и v , $u = f(s, v)$

Запишем первый закон технической термодинамики (ТТД) относительно u :

$$du = Tds - pdv.$$

Если выбрать в качестве независимых переменных s и v , то полное изменение u можно представить в виде

$$du = (\partial u / \partial s)_v ds + (\partial u / \partial v)_s dv.$$

Сопоставление полученного выражения с первым законом ТТД показывает, что $(\partial u / \partial s)_v = T$; $(\partial u / \partial v)_s = -p$, т.е. T и p могут быть выражены с помощью частных производных u по s и v .

Следовательно, внутренняя энергия является характеристической функцией при независимых переменных s и v .

Переменные s и p , $i = f(s, p)$

Используя первый закон термодинамики, прибавив и вычтя из правой его части vdp , получим:

$$\delta q = du + pdv = du + pdv + vdp - vdp = du + d(pv) - vdp = di - vdp;$$

$$pdv + vdp = d(pv).$$

Обозначим $d(u + pv) = di$. $I(i)$ – энтальпия.

$\delta q = di - vdp$, $di = TdS + vdp$ – уравнения первого закона термодинамики относительно i .

Полный дифференциал функциональной зависимости $i = f(s, p)$ имеет вид

$$di = (\partial i / \partial s)_p ds + (\partial i / \partial p)_s dp.$$

Сопоставляя последнее выражение с уравнением $di = TdS + vdp$, получим:

$$(\partial i / \partial s)_p = T; (\partial i / \partial p)_s = v.$$

Энтальпия является характеристической функцией при независимых переменных v и p .

Переменные v и T , $F = f(v, T)$

Гельмгольц ввел в термодинамику функцию F , названную им свободной энергией:

$$du = \delta q - pdv; \quad \delta q = Tds.$$

Прибавим и вычтем sdT в уравнении $du = Tds - pdv$;

$$du - Tds - sdT = -pdv - sdT; \quad Tds - sdT = d(Ts);$$

$$du - d(Ts) = d(u - Ts); \quad d(u - Ts) = dF; \quad dF = -pdv - sdT;$$

$F = u - Ts$ – **свободная энергия Гельмгольца**.

Первый закон термодинамики относительно свободной энергии Гельмгольца

$$dF = -pdv - sdT.$$

Дифференциал функциональной зависимости $F = f(T, v)$, имеющий вид $dF = (\partial F/\partial T)_v dT + (\partial F/\partial v)_T dv$, включает частные производные $(\partial F/\partial T)_v = -s$; $(\partial F/\partial v)_T = -p$, которые определяются из сопоставления с уравнением $dF = -pdv - sdT$.

Следовательно, свободная энергия является характеристической функцией при независимых переменных T и v .

Переменные p и T , $G = f(p, T)$

Гиббс ввел для тепловых расчетов свободную энтальпию (*термодинамический потенциал Гиббса*).

Из левой и правой частей уравнения энтальпии вычтем sdT :

$$di = Tds + vdp; \quad di - Tds - sdT = vdp - sdT;$$

$$di - Tds - sdT = d(i - Ts); \quad dG = d(i - Ts);$$

$G = i - Ts = u + pv - Ts$, – **термодинамический потенциал Гиббса**;

$dG = vdp - sdT$ – **первый закон термодинамики относительно G** .

Полный дифференциал этой функции при независимых переменных T и p :

$$dG = (\partial G/\partial T)_p dT + (\partial G/\partial p)_T dp.$$

Сопоставление предыдущего уравнения с выражением $dG = vdp - sdT$ показывает, что частные производные G определяют соответствующие термодинамические параметры в виде

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

Свободная энтальпия является характеристической функцией при независимых переменных T и p .

Полученные соотношения носят название уравнений Мазье:

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

$$(\partial i/\partial s)_p = T; \quad (\partial i/\partial p)_s = u;$$

$$(\partial F/\partial T)_v = -s; \quad (\partial F/\partial v)_T = -p;$$

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

Свойства характеристических функций

Так как характеристические функции являются функциями состояния, то их дифференциалы в математическом смысле являются полными дифференциалами. Согласно свойству полного дифференциала, вторая производная от функции не зависит от порядка дифференцирования.

Поэтому смешанные производные, например производные от внутренней энергии, можно записать в виде: $[\partial(\partial u/\partial s)/\partial v]_s = [\partial(\partial u/\partial v)/\partial s]_v$.

Или после замены частных производных $(\partial u/\partial s)_v$ и $(\partial u/\partial v)_s$ через термодинамические параметры, согласно уравнениям Мазье, получим:

$$(\partial T/\partial v)_s = -(\partial p/\partial s)_v.$$

Таким образом, для термодинамической системы могут быть получены следующие соотношения между частными производными:

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

Эти уравнения называются дифференциальными соотношениями взаимности или уравнениями Максвелла

С помощью соотношений взаимности можно выразить одни макроскопические свойства системы через другие, а также использовать экспериментальные исследования одних свойств для выявления других.

Поэтому дифференциальные соотношения широко применяются для вычисления величин, непосредственно не измеряемых в опытах.

Характеристические функции обладают еще одним замечательным свойством, которое в полной мере проявляется лишь при анализе сложных ТДС:

Дифференциалы характеристических функций можно представить в виде выражений:

$$\begin{aligned}du &= Tds - pdv - \sum X_k dx_k; \\ di &= Tds + vdp - \sum X_k dx_k; \\ dF &= -sdT - pdv - \sum X_k dx_k; \\ dG &= -sdT + vdp - \sum X_k dx_k,\end{aligned}$$

где X_k – обобщенные силы; x_k – обобщенные координаты.

Нетрудно заметить, что по изменению характеристических функций при соответствующих условиях сопряжения с окружающей средой можно определить максимальную работу немеханического характера:

$$\begin{aligned}\text{при } s = \text{const и } v = \text{const } du &= -\sum X_k dx_k; \\ \text{при } s = \text{const и } p = \text{const } di &= -\sum X_k dx_k; \\ \text{при } T = \text{const и } v = \text{const } dF &= -\sum X_k dx_k; \\ \text{при } T = \text{const и } p = \text{const } dG &= -\sum X_k dx_k.\end{aligned}$$

3. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ ТЕХНИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

3.1. Дифференциальное уравнение состояния

Термодинамика не дает конкретного вида уравнения состояния, но, исходя из общих физических представлений, позволяет выявить условия, которым должно удовлетворить это уравнение.

Так, например, дифференцируя уравнение $p = f(T, v)$, получим

$$dp = (\partial p / \partial T)_v dT + (\partial p / \partial v)_T dv.$$

Если принять условие $p = \text{const}$, то соотношение приобретает вид

$$0 = (\partial p / \partial T)_v dT_p + (\partial p / \partial v)_T dv_p,$$

откуда

$$(\partial v / \partial T)_p (\partial T / \partial p)_v (\partial p / \partial v)_T = -1. \quad (3.1)$$

Полученное соотношение между частными производными параметров часто называют **дифференциальным уравнением состояния**, а входящие в него частные производные – **термодинамическими характеристиками рабочего тела**.

Каждая термодинамическая характеристика, входящая в уравнение (3.1), имеет свой физический смысл.

При расчетах удобнее использовать величины, получаемые делением выражений $(\partial v / \partial T)_p$, или $(\partial p / \partial T)_v$ на давление p_0 при тех же условиях и выражения $(\partial v / \partial p)_T$ на удельный объем газа v_0 при $T_0 = 273 \text{ К}$ и $p_0 = 101,325 \text{ кПа}$:

- коэффициент термического расширения

$$\alpha = (\partial v / \partial T)_p / v_0;$$

- коэффициент термической упругости

$$\gamma = (\partial p / \partial T)_v / p_0;$$

- коэффициент изотермной сжимаемости

$$\beta_T = -(\partial v / \partial p)_T / v_0.$$

Подстановка этих коэффициентов в уравнение

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

показывает, что $\alpha = \gamma \beta_T p_0$.

Любое уравнение состояния рабочего тела должно удовлетворять не только условию

$$(\partial v / \partial T)_p (\partial T / \partial p)_v (\partial p / \partial v)_T = -1,$$

но и условию устойчивости равновесного состояния (критерию стабильности).

Для случая термодинамической системы получим следующие критерии стабильности:

$$(\partial p / \partial v)_T \leq 0; \quad (\partial p / \partial v)_s \leq 0; \quad (\partial T / \partial s)_p \geq 0; \quad (\partial T / \partial s)_v \geq 0.$$

При выполнении этих условий любые случайные отклонения от состояния равновесия вызывают в термодинамической системе такие процессы, которые восстанавливают равновесие.

Из соотношения $(\partial v / \partial T)_p (\partial T / \partial p)_v (\partial p / \partial v)_T = -1$ следует, что для всех веществ, встречающихся в природе, должно соблюдаться неравенство

$$(\partial v / \partial T)_p (\partial T / \partial p)_v > 0.$$

Опыт показывает, что термическая расширяемость и упругость могут быть одновременно либо положительными, либо отрицательными. В первом случае состояние вещества называется *нормальным*, во втором – *аномальным*.

Одно и то же вещество в зависимости от физических условий может находиться как в нормальном, так и в аномальном состоянии.

3.2. Дифференциальные уравнения внутренней энергии, энтальпии и энтропии

Уравнения в частных производных характеристических функций, называемые дифференциальными уравнениями термодинамики, однозначно определяют физические свойства вещества и поэтому, по существу, отражают связи между различными физическими эффектами, вытекающими из первого и второго законов термодинамики.

Они позволяют выразить величины du , di , ds , входящие в уравнение первого закона термодинамики, через основные термодинамические характеристики вещества и использовать основное уравнение ТТД для термодинамического анализа и практических расчетов.

При составлении основных дифференциальных уравнений термодинамики выбираются системы, состояния которых определяют двумя термодинамическими параметрами: v, T ; p, T ; v, p .

Дифференциальные уравнения в независимых переменных v, T

Дифференциал внутренней энергии можно представить в виде суммы:

$$du = (\partial u / \partial T)_v dT + (\partial u / \partial v)_T dv.$$

Частные производные, входящие в это выражение, можно найти через термодинамические параметры и их производные с учетом соотношения взаимности:

$$(\partial u / \partial v)_T = T(\partial p / \partial T)_v - p.$$

Производную $(\partial u / \partial T)_v$ можно определить следующим образом.

Количество теплоты в первом законе ТТД определяется удельной теплоемкостью c так, что $du = cdT - pdv$ или (при $v = \text{const}$) $du_v = c_v dT$.

Отсюда $du_v/dT_v = (\partial u/\partial T)_v = c_v$.

Дифференциальное уравнение внутренней энергии:

$$du = c_v dT + [T(\partial p/\partial T)_v - p] dv.$$

Дифференциальное уравнение энтропии

$$ds = c_v dT/T + (\partial p/\partial T)_v dv.$$

Дифференциальные уравнения в независимых переменных p, T

Дифференциал функциональной зависимости $i = f(p, T)$ имеет вид

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

При $T = \text{const}$ $di_T = Tds_T + vdp_T$, тогда $(\partial i/\partial p)_T = T(\partial s/\partial p)_T + v$, или с учетом соотношений Максвелла

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

Частная производная $(\partial i/\partial T)_p$. Из уравнения $di = Tds + vdp$ при условии, что $p = \text{const}$, $di_p = Tds_p = dq_p$, $dq_p = c_p dT$, следовательно $(\partial i/\partial T)_p = c_p$.

Дифференциальное уравнение энтальпии в переменных p и T :

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

Дифференциальное уравнение удельной энтропии в переменных p и T :

$$ds = c_p dT/T - (\partial v/\partial T)_p dp.$$

Дифференциальные уравнения в независимых переменных v, p

Дифференциал удельной внутренней энергии

$$du = (\partial u/\partial p)_v dp + (\partial u/\partial v)_p dv.$$

Так как $(\partial u/\partial p)_v = (\partial u/\partial T)_v (\partial T/\partial p)_v$, то

$$(\partial u/\partial p)_v = c_v (\partial T/\partial p)_v.$$

Производную $(\partial u/\partial v)_p$ можно определить из условия $p = \text{const}$.

В этом случае $du_p = c_p dT_p - pdv_p$, откуда $(\partial u/\partial v)_p = c_p (\partial T/\partial v)_p - p$.

Дифференциальное уравнение удельной внутренней энергии в переменных v, p :

$$du = c_v (\partial T/\partial p)_v dp + [c_p (\partial T/\partial v)_p - p] dv.$$

Приращение энтропии:

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

Дифференциальное уравнение удельной энтальпии в переменных v и p :

$$di = c_p (\partial T/\partial v)_p dv + [c_v (\partial T/\partial p)_v + v] dp.$$

Дифференциальные уравнения удельных теплоемкостей c_v , c_p

Для определения связи между c_v и c_p воспользуемся уравнением

$$dq = cdT = du - pdv.$$

Здесь c – удельная теплоемкость системы в произвольном процессе.

Подставив вместо du его значение при условии $p = \text{const}$, получим уравнение Майера:

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

Разность $c_p - c_v$ определяется термической упругостью $(\partial p/\partial T)_v$ и термической расширяемостью $(\partial v/\partial T)_p$ рабочего тела.

Алгебраические знаки этих производных могут быть либо оба положительными (нормальное состояние вещества), либо оба отрицательными (аномальное состояние вещества), поэтому произведение этих производных всегда положительно. Значит всегда $c_p > c_v$.

4. ТЕРМОДИНАМИКА РАБОЧЕГО ТЕЛА

4.1. Газы и газовые смеси

В технической термодинамике в качестве рабочего тела часто рассматривают идеальные газы, в которых отсутствуют силы взаимного притяжения и отталкивания между молекулами, а объем газовых молекул пренебрежимо мал. Все реальные газы при малых давлениях по своим свойствам мало отличаются от идеального газа.

Идеальные газы подчиняются закону Бойля–Мариотта $pv = \text{const}$ (при $T = \text{const}$), закону Гей-Люссака, справедливому при $p = \text{const}$, $v/T = \text{const}$ и для постоянного удельного объема v – закону Шарля $p/T = \text{const}$. Этими законами устанавливается связь между двумя параметрами состояния газа при условии постоянства какого-либо третьего параметра и при постоянстве массы.

Все три параметра состояния связаны уравнением Клапейрона. Для произвольного количества газа массой m оно имеет вид:

$$pv = mRT,$$

где R – газовая постоянная, зависящая от природы газа. Физический смысл ее легко определить из размерности:

$$[R = (pv)/(mR)] = [(Н/м^2)м^3]/(\text{кг}\cdot\text{К}) = \text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К}).$$

Следовательно, R представляет работу 1 кг газа при $p = \text{const}$ и изменении температуры газа на 1 К.

Если газовую постоянную отнести не к 1 кг газа, а к 1 молю, то уравнение Клапейрона можно записать в виде:

$$pv_\mu = \mu RT.$$

Здесь v_μ – объем 1 кмоля, м^3 ; μ – молекулярная масса газа, кг. Произведение μR называют **универсальной газовой постоянной**. При так называемых нормальных условиях (давлении $101\,325\text{ Н/м}^2$ и температуре $273,16\text{ К}$) объем 1 кмоля газа равен $22,4143\text{ м}^3$. Тогда

$$\mu R = (101\,325 * 22,4143)/273,16 = 8314,2\text{ Дж/(кмоль}\cdot\text{град)},$$

следовательно,

$$pV_\mu = 8314,2 T.$$

Эта формула, выражающая взаимосвязь между p , V_μ и T , названа **уравнением Клапейрона–Менделеева**.

При исследовании термодинамических процессов часто приходится иметь дело с газовыми смесями, представляющими механическую смесь отдельных газов, не вступающих между собой в химическую реакцию. Характеристиками смеси могут быть: парциальные давления составляющих, молекулярные массы и газовая постоянная.

Парциальным давлением называют такое давление, которое имел бы каждый газ, входящий в состав смеси, при условии, если бы этот газ находился один в том же количестве и при той же температуре, занимая объем всей смеси.

В соответствии с законом Дальтона общее давление смеси газов P равно сумме давлений отдельных газов p_i , составляющих смесь, т. е.

$$P = \sum_{i=1}^n p_i.$$

Газовые смеси обладают свойством аддитивности. Поэтому их состав может быть задан массовыми, объемными или мольными долями. Массовой долей называют отношение массы каждого газа к массе смеси, т. е.

$$g_i = m_i/m; \quad \sum_{i=1}^n g_i = 1 \quad \text{и} \quad \sum_{i=1}^n m_i = m.$$

Объемная доля r представляет собой отношение парциального объема каждого газа V к объему смеси V . Поэтому

$$r_i = V_i/V; \quad \sum_{i=1}^n r_i = 1 \quad \text{и} \quad \sum_{i=1}^n V_i = V.$$

Аналогичные соотношения можно записать и для выражения состава смеси в мольных долях, представляющих собой отношение числа киломолей каждого газа M_i к числу киломолей смеси M , т. е. $g_i = M_i/M$. Так как $\rho = p/RT$, то

$$g_i = M_i/M = (\rho_i V_i)/(\rho V) = (\rho_i r_i)/\rho = (\mu_i r_i)/\mu = (R_i r_i)/R,$$

где R – газовая постоянная смеси газов, равная сумме произведений массовых долей каждого газа на газовую постоянную этого же газа, т. е.

$$R = \sum_{i=1}^n (g_i R_i) = 1/\sum_{i=1}^n (r_i/R_i).$$

Значение R можно определить по средней молекулярной массе смеси

$$\mu = 1 / \sum_{i=1}^n (g_i / \mu_i) = \sum_{i=1}^n (r_i \mu_i); \quad R = 8314,2 / \mu.$$

Парциальное давление отдельных газов смеси $p_i = p g_i \mu_i / \mu = p r_i$.

Для реальных газов получено много различных уравнений состояния. Зачастую они очень сложны и неудобны для применения. В металлургических печах давления газов невелики. Поэтому их можно рассматривать как идеальные.

4.2. Теплоемкость газа

Теплоемкость вещества представляет собой отношение количества тепла, подведенного к рабочему телу в каком-либо процессе, к изменению температуры тела, т. е. $c = dq/dT$.

Так как $dq = du + dl = du + p dv$, то $c = (du/dT) + p (dv/dT)$.

При $v = \text{const}$ изменение внутренней энергии $du = c_v dT$.

Поэтому для идеального газа $c = c_v + p (dv/dT)$. При дифференцировании уравнения Клапейрона по температуре получим, что $(dv/dT)_{p=\text{const}} = R/p$. Тогда

$$c_p = c_v + R.$$

Эту зависимость называют *уравнением Майера*. Здесь c_p и c_v – теплоемкости газов при постоянном давлении и при постоянном объеме. Отсчет теплоемкостей производят от 0 °С.

При умножении уравнения Майера на молекулярную массу газа μ получим $\mu c_p - \mu c_v = \mu R = 8314,2$ Дж/(кмоль·°С). Здесь μc_p – мольная теплоемкость при постоянном давлении; μc_v – мольная теплоемкость при постоянном объеме.

Отношение c_p к c_v называют *показателем адиабаты* k :

$$k = c_p / c_v = (c_v + R) / c_v = 1 + (R / c_v).$$

Теплоемкости газов изменяются с изменением температуры. Поэтому и показатель адиабаты k также будет меняться при изменении температуры газа.

В расчетах используют массовые, объемные и мольные теплоемкости, обозначаемые c , c' и c_μ . Они имеют размерности: Дж/(кг·°С), Дж/(м³·°С) и Дж/(кмоль·°С). Между теплоемкостями существуют соотношения:

$$c' = c\rho, \text{ Дж}/(\text{м}^3 \cdot \text{°С}); \quad c = c' / \rho = c'v, \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{°С});$$

$$c_\mu = c\mu = 22,4c, \text{ Дж}/(\text{кмоль} \cdot \text{°С});$$

$$c = c_\mu / \mu, \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{°С}); \quad c' = c_\mu / 22,4 \text{ Дж}/(\text{м}^3 \cdot \text{°С}).$$

Теплоемкости смесей газов, заданных массовыми или объемными долями, на основании аддитивности определяются выражениями

$$c_{\text{см}} = \sum g_i c_i, \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot ^\circ\text{C}); \quad c' = \sum r_i c'_i, \text{ Дж}/(\text{м}^3 \cdot ^\circ\text{C}).$$

Теплоемкости подразделяют на истинные и средние. Истинной теплоемкостью называют отношение бесконечно малого количества теплоты к бесконечно малому изменению температуры. Средней теплоемкостью называют отношение количества теплоты, воспринятой телом, к конечному изменению температуры, т. е.

$$\bar{c} \Big|_{t_1}^{t_2} = (c \Big|_0^{t_2} \cdot t_2 - c \Big|_0^{t_1} \cdot t_1) / (t_2 - t_1).$$

4.3. Термодинамические процессы идеальных газов

В соответствии с первым законом термодинамики подводимая к рабочему телу теплота расходуется на изменение его внутренней энергии и на совершение работы. При этом меняется состояние газа.

Для всех изопроцессов установлен общий метод исследования. Вначале выводят уравнения процесса в координатах pV и Ts . После этого определяют внутреннюю энергию газа и работу изменения его объема. Затем вычисляют количество теплоты в процессе и изменения энтальпии и энтропии.

Известно, что $dq = c dT = c_v dT + p dv$ или $(c - c_v)dT + p dv = 0$.

Здесь c – теплоемкость политропного процесса, который является общим для всех изопроцессов. Политропным называют любой процесс в идеальном газе с постоянной теплоемкостью. Дифференцируя уравнение Клапейрона, можно получить, что

$$p dv + v dp = R dT \quad \text{или} \quad dT = (p dv + v dp)/R.$$

Тогда

$$(c_v - c)(p dv + v dp) + R p dv = (c_v - c + R)p dv + (c_v - c)v dp = 0.$$

Так как $R = c_p - c_v$, то, поделив последнее уравнение на $(c_v - c) p v$, получим

$$(c_p - c) dv / (c_v - c) v + dp/p = 0.$$

Обозначив $(c_p - c)/(c_v - c) = n$ – показатель политропы, после интегрирования получим, что

$$p v^n = \text{const}. \quad (4.1)$$

В изохорных процессах ($v = \text{const}$) показатель политропы $n = \pm\infty$, а для изобарных ($p = \text{const}$) $n = 0$. Для изотермических ($T = \text{const}$) процессов $n = 1$, а для адиабатных ($q = 0$) процессов $n = k = c_p/c_v$.

Из уравнения политропы $p v^n = \text{const}$ имеем:

$$p_2/p_1 = (v_1/v_2)^n \quad \text{или} \quad v_2/v_1 = (p_1/p_2)^{1/n}. \quad (4.2)$$

В соответствии с уравнением Клапейрона $(T_2/T_1) = (p_2 v_2)/(p_1 v_1)$. При совместном рассмотрении обоих уравнений получим:

$$(T_2/T_1) = (v_1/v_2)^{n-1}; \quad (T_2/T_1) = (p_2/p_1)^{n/(n-1)}.$$

Для различных значений показателя политропы, т.е. для разных процессов, уравнение (4.2) можно преобразовать следующим образом:

$$p_2/p_1 = T_2/T_1; \quad p_2/T_2 = p_1/T_1 = \text{const} \quad \text{при} \quad n = \pm\infty \quad (v = \text{const}),$$

$$v_1/T_1 = v_2/T_2 = \text{const}; \quad v_2/v_1 = T_1/T_2 \quad \text{при} \quad n = 0 \quad (p = \text{const}),$$

$$p_1 v_1 = p_2 v_2 = \text{const}; \quad v_2/v_1 = p_1/p_2 \quad \text{при} \quad n = 1 \quad (T = \text{const}),$$

$$v_2/v_1 = (p_1/p_2)^{1/k} \quad \text{при} \quad n = k \quad (q = 0).$$

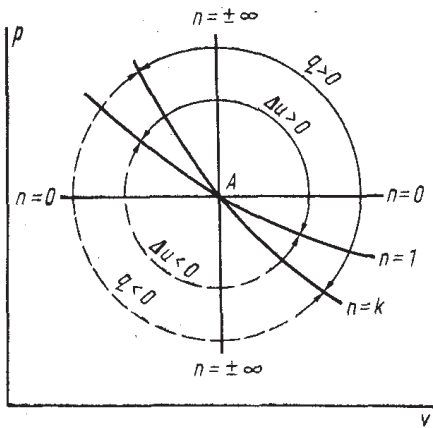


Рис. 4.1. Диаграмма политропных процессов в координатах $p v$

Первые две зависимости $v = f(p)$ на графике (рис. 4.1) изображены прямыми линиями, а последние – кривыми. Видно, что адиабата круче изотермы. Все процессы, кривые которых расположены левее вертикали, проходящей через точку A , соответствуют сжатию газа, а правее – расширению. Линия $n = k$ делит поле диаграммы на две части. Выше ее протекают процессы с подводом теплоты, а ниже – с отводом.

Изменение энтропии в процессах $ds = (du/T) + (pdv)/T$. Поэтому

$$\int_1^2 ds = \int_1^2 c_v(dT/T) + \int_1^2 (RT/T)(dv/v)$$

или

$$s_2 - s_1 = c_v \ln(T_2/T_1) + R \ln(v_2/v_1) = [c_v(n - k)/(n - 1)] \ln(T_2/T_1). \quad (4.3)$$

В зависимости от характера процесса будет меняться расчетный вид уравнения (4.3) для определения изменения энтропии:

$$s_2 - s_1 = c_v \ln(T_2/T_1) \quad \text{при} \quad v = \text{const},$$

$$s_2 - s_1 = c_v \ln(T_2/T_1) + R \ln(T_2/T_1) = c_p \ln(T_2/T_1) \quad \text{при} \quad p = \text{const},$$

$$s_2 - s_1 = c_p \ln(v_2/v_1) = c_p \ln(p_1/p_2) \quad \text{при} \quad T = \text{const},$$

$$s_2 - s_1 = 0, \quad q = 0.$$

Характер изменения энтропии в этих процессах изображен на рис. 4.2. Видно, что при осуществлении изохорного и изобарного процес-

сов в одном температурном интервале изменение энтропии будет больше в изобарном процессе, так как $c_p > c_v$.

Величина работы процесса, Дж/кг,

$$l = (p_1 v_1 - p_2 v_2)/(n - 1) = (T_1 - T_2) R/(n - 1). \quad (4.4)$$

Подставляя в уравнение (4.4) различные значения n , кроме $n = 1$, получим расчетные уравнения для работы газа в разных процессах:

$$l = 0 \text{ при } n = \pm\infty \ (v = \text{const}),$$

$$l = -p(v_1 - v_2) \text{ при } n = 0 \ (p = \text{const}),$$

$$l = (p_1 v_1 - p_2 v_2)/(k - 1) = R(T_1 - T_2)/(n - 1), \text{ при } n = k \ (q = 0).$$

При $n = 1$ уравнение для работы можно получить интегрированием уравнения (4.2):

$$l = q = p_1 v_1 \ln(v_2/v_1) = p_1 v_1 \ln(p_1/p_2) = RT_1 \ln(v_2/v_1) \text{ при } T = \text{const}.$$

Теплота политропного процесса

$$q = \Delta u + l = c_v(T_2 - T_1) + RT(T_1 - T_2)/(n - 1) = c_v(T_2 - T_1)(n - k)/(n - 1),$$

где $c_v (n - k)/(n - 1)$ – теплоемкость политропного процесса, в зависимости от n меняющаяся от $-\infty$ до $+\infty$.

Величина q имеет значения:

$$q = c_v(T_2 - T_1) \text{ при } n = \pm\infty \ (v = \text{const}),$$

$$q = c_p(T_2 - T_1) \text{ при } n = 0 \ (p = \text{const}),$$

$$q = l = RT_1 \ln(v_2/v_1) = RT_1 \ln(p_1/p_2) \text{ при } n = 1 \ (T = \text{const}),$$

$$q = 0 \text{ при } n = k$$

5. СВОЙСТВА И ПРОЦЕССЫ РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

5.1. Качественные особенности реальных газов

Свойства реальных газов отклоняются от законов, справедливых для идеальных газов, тем значительнее, чем выше их плотность.

При условиях, близких к нормальным, CO_2 , O_2 , воздух и N_2 наименее, а Ar , H_2 и He наиболее близки по своим свойствам к свойствам идеального газа.

Молекулы реальных газов в отличие идеальных, имеют (конечные) размеры, и между ними существуют силы межмолекулярного взаимодей-

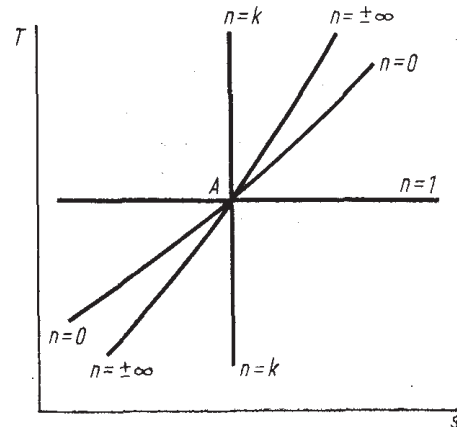


Рис. 4.2. Диаграмма политропных процессов в координатах Ts

ствия. При определенных условиях эти силы могут приводить к ассоциации или диссоциации молекул, что существенно отражается на свойствах газа.

При малых межмолекулярных расстояниях внутренние силы могут действовать как силы отталкивания и создавать внутреннее давление.

При значительных расстояниях между молекулами действуют главным образом силы взаимного притяжения.

В связи с этим значение (pv) при изменении давлений и сохранении постоянства температуры, как правило, не остается постоянным, т.е. $pv \neq \text{const}$.

В случае уменьшения произведения pv с ростом давления реальный газ оказывается более сжимаемым, чем идеальный, и, наоборот, при увеличении pv с ростом давления реальный газ оказывается менее сжимаемым по сравнению с идеальным газом.

5.2. Уравнение Ван-дер-Ваальса

Состояние реального газа качественно характеризует уравнение

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

Член a/v^2 характеризует внутреннее давление газа или жидкости, появляющееся вследствие наличия сил сцепления между молекулами, а величина b учитывает уменьшение объема, в котором движутся молекулы реального газа, за счет объема самих молекул и объема промежутков между молекулами при их плотной упаковке.

Уравнение Ван-дер-Ваальса может быть представлено в виде

$$v^3 - (b + RT/p)v^2 + (a/p)v - ab/p = 0.$$

Если обозначить через v_f , v_d и v_b возможные три корня этого уравнения, то его можно записать в следующей форме:

$$(v - v_f)(v - v_d)(v - v_b) = 0.$$

Геометрическая интерпретация уравнения Ван-дер-Ваальса в координатах v , p приведено на рис. 5.1.

Изотермы $abcdefgh$ строят при $T < T_{кр}$ и некотором давлении p_f .

Проводят линию fdb так, что площадь bcd = площади def .

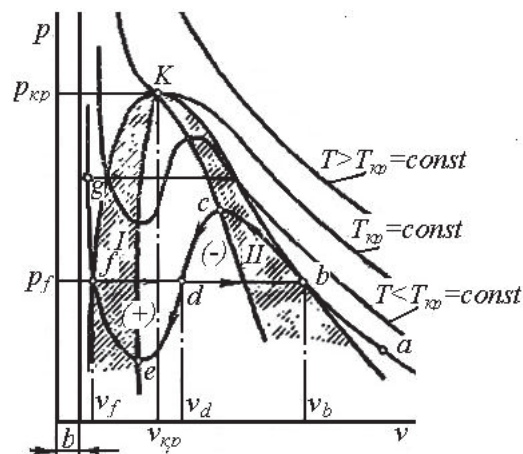
Точки пересечения и будут корнями v_f , v_d , v_b уравнения Ван-дер-Ваальса, найденными при давлении p_f и температуре T .

Уравнение Ван-дер-Ваальса имеет три действительных корня при $T < T_{кр}$, один действительный и два комплексных корня – при $T > T_{кр}$.

В критической точке K корни оказываются действительными и равными между собой.

Рис. 5.1. Геометрическая интерпретация уравнения Ван-дер-Ваальса в координатах v, p :

K – критическая точка; $abcdefg$ – изотерма при p_f ; a – область перегретого пара; g – область капельной жидкости; I и II – области метастабильных состояний (жидкости и газа)



На изотерме $abcdefg$: в окрестности точки a вещество обладает свойствами газа (перегретого пара), в точке g – капельной жидкости.

По линии bc процесс может идти лишь при отсутствии в газе центров конденсации (пылинок, капелек тумана или ионов) – газ находится в относительно устойчивом (метастабильном) состоянии, которое называется пересыщенным паром.

Участок fe соответствует метастабильному состоянию жидкости (перегретая жидкость). Перегретое состояние жидкости соответствует расширению жидкости за пределы точки f . Давление перегретой жидкости при данной температуре ниже давления насыщения.

В этом неустойчивом состоянии давление жидкости может стать отрицательным, однако при малейшем возмущении она скачком перейдет в термодинамически устойчивое состояние, соответствующее прямой bf .

Участок cde соответствует состояниям, в действительности не реализуемым, так как на этом участке $(\partial p / \partial v)_T > 0$.

На участках ab и fg экспериментальная изотерма качественно согласуется с изотермой Ван-дер-Ваальса.

Постоянные a и b в уравнении вычисляются с помощью уравнения Ван-дер-Ваальса, написанного для условий критической точки K , когда все три корня равны между собой ($v_f = v_d = v_b = v_{kp}$).

В этом случае уравнение Ван-дер-Ваальса будет иметь вид

$$(v - v_{kp})^3 = 0.$$

Тогда: $a = 3v_{kp}^2 p_{kp}$; $b = v_{kp}/3$; $R = 8v_{kp} p_{kp}/(3T_{kp})$.

Уравнение Ван-дер-Ваальса дает количественное представление о поведении газов, плотность которых не очень велика, и лишь качественное представление о конденсации и критическом состоянии веществ.

Поэтому этим уравнением нельзя пользоваться для количественной оценки явлений, протекающих в газе с высокой плотностью.

Большинство других уравнений состояния применимы лишь в узком интервале переменных либо имеют значительно более сложный вид.

В связи с этим в инженерной практике широкое распространение получили различные таблицы и диаграммы.

Методами статистической физики получено уравнение состояния реального газа в наиболее общей форме:

$$pv = RT \left(1 - \sum_{k=1}^n k\beta_k / (k + 1)v^k \right),$$

где β_k – так называемые вириальные коэффициенты, зависящие от температуры рабочего тела ($k = 1, 2, \dots$). В области высоких значений удельного объема v (низкой плотности) для описания поведения реального газа можно ограничиться меньшим числом членов ряда n по сравнению с областью малых значений v .

В предельном случае при $v \rightarrow \infty$ уравнение принимает вид $pv = RT$. По мере уменьшения v (повышения плотности) число членов ряда должно увеличиваться.

Однако для получения приемлемой точности число членов ряда в уравнении должно быть значительным.

Кроме того, для вычисления коэффициентов β_k нужны экспериментальные данные. Во многих случаях трудности определения коэффициентов β_k настолько велики, что оказываются более приемлемыми таблицы и диаграммы, составленные непосредственно по экспериментальным данным.

На основе таких данных нередко составляются эмпирические формулы и уравнения.

Единые уравнения, описывающие термодинамические свойства веществ в жидком и газообразном состояниях, а также на линиях равновесия фаз, содержат от 40 до 60 коэффициентов, определяемых при обработке экспериментальной информации методами математической статистики.

Сложность уравнений этого типа обусловлена различием механизмов межмолекулярного взаимодействия в газах и жидкостях.

В газах при высоких температурах и умеренных давлениях преобладают парные и тройные взаимодействия молекул, в то время как в жидкостях наблюдается коллективный характер взаимодействия молекул.

5.3. Водяной пар

Водяной пар широко применяют в теплотехнике. Пар может быть получен испарением и кипением воды. Испарение – процесс парообразования с открытой поверхности воды. При кипении процесс парообразования осуществляется во всем объеме воды при достижении температуры кипения t_s . С изменением давления среды температура кипения изменяется. Так, при атмосферном давлении температура кипения воды равна 100 °С. С повышением давления до $16 \cdot 10^5$ и $85 \cdot 10^5$ Па она повышается соответственно до 200 и 300 °С.

Процесс образования пара при кипении воды можно подразделить на три стадии: подогрев воды до температуры кипения, парообразование и перегрев пара.

Этот процесс можно наглядно изобразить с помощью графиков в координатах $p\nu$ (рис. 5.2) и Ts (рис. 5.3). Стадия подогрева воды сопровождается небольшим увеличением ее объема; ей соответствует участок ab . Стадия кипения (парообразования) характеризуется участком bc и последняя стадия прямой cd .

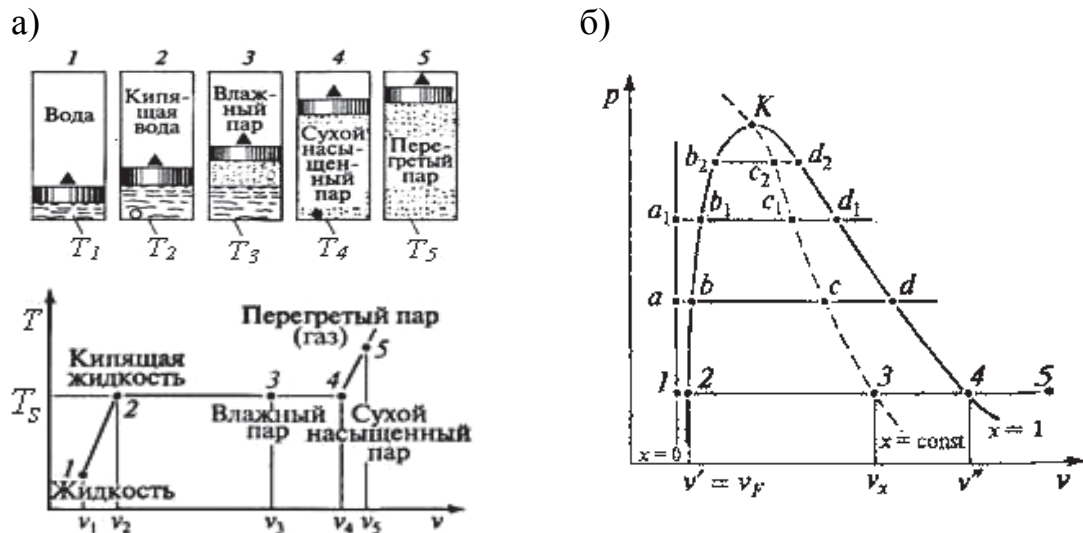


Рис. 5.2. Парообразование при постоянном давлении (а) и диаграмма парообразования в координатах $p\nu$ (б)

При кипении воды образуется влажный насыщенный пар, имеющий температуру кипения t_s . Насыщенным называют пар, находящийся в термодинамическом равновесии с жидкостью. Во влажном паре находятся мельчайшие частички жидкости. Следовательно, он представляет собой двухфазную систему. Поэтому массовую долю сухого пара называют **степенью сухости** и обозначают через x , а долю воды во влажном паре, равную $(1 - x)$, называют **степенью влажности**. Графически степень сухости пара в какой-либо точке может быть определена по отношению отрезков bx/bc . При полном превращении воды в пар он станет сухим насыщенным. Параметры сухого пара характеризуются точкой c . При дальнейшем подводе теплоты сухой пар будет превращаться в перегретый (линия cd),

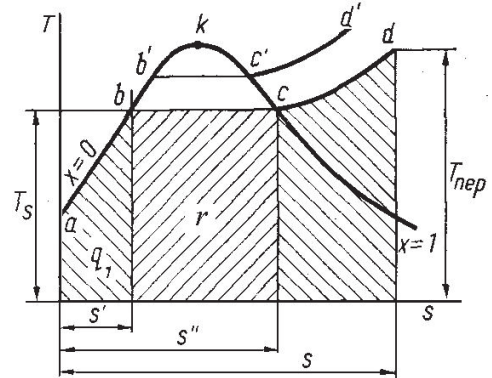


Рис. 5.3. Диаграмма парообразования в координатах Ts

имеющий температуру $t_{пер}$ выше температуры кипения воды T_s . Разность ($T_{пер} - T_s$) называют **степенью перегрева пара**.

С повышением давления повышается температура кипения воды, что сопровождается увеличением разности удельных объемов кипящей и холодной воды. Это соответствует увеличению длины отрезка ab на графике. С повышением давления удельный объем сухого пара уменьшается, поэтому точка c на графике будет смещаться влево. С повышением давления точки b и c будут сближаться. Они сблизятся в точке k , называемой критической точкой. При критическом состоянии вещества исчезает различие между жидкостью и паром. Для воды параметры критического состояния следующие: $p = 221,3$ МПа; $T = 647,15$ К; $v = 0,0033$ м³/кг.

Линию bk на графике, отделяющую область воды от области пароводяной смеси, называют **нижней пограничной кривой**. Линию ck , разделяющую области влажного и перегретого пара, называют **верхней граничной кривой**.

Параметры воды на нижней граничной кривой обозначают одним штрихом, а на верхней кривой – двумя штрихами.

Внутреннюю энергию, энтальпию и энтропию воды при 273,15 К условно принимают равными нулю. Поэтому при изображении процесса в системе координат Ts точка a располагается на оси ординат (см. рис. 5.3). Внутренняя энергия воды при $T = T_s$ $u' = i' - p\nu'$, Дж/кг, где i' – энтальпия жидкости при температуре кипения.

Тепло на нагрев 1 кг воды при постоянном давлении от 273,15 К до T_s , Дж/кг:

$$q = i' - i_0 = \bar{c}_p(T_s - 273,15).$$

Приращение энтропии воды в интервале температур 273,15 - T_s , °С, Дж/(кг К):

$$s' = \int_{273}^{T_s} c_p dT/T = \bar{c}_p \ln(T_s/273).$$

Внутренняя энергия сухого насыщенного пара $u'' = i'' - p\nu$, Дж/кг, где i'' – энтальпия сухого насыщенного пара.

Теплоту на превращение 1 кг воды при температуре ее кипения в сухой насыщенный пар называют теплотой парообразования r . Она равна разности $i'' - i'$. Тогда $i'' = i' + r$. В критической точке k величина r равна нулю.

Изменение энтропии в процессе парообразования $s'' - s' = r/T_s$. Тогда энтропия сухого насыщенного пара $s'' = s' + r/T_s$, Дж/(кг·К). Для заданного давления пара температура T_s и энтропия s'' – величины постоянные.

Термодинамические параметры воды и водяного пара (значения парциальных давлений насыщенного пара, удельных объемов воды и сухого пара на нижней и верхней пограничных кривых, плотности пара, энтропии

и энтальпии кипящей воды и сухого пара, а также теплоты парообразования) приведены во многих книгах.

5.4. Влажный воздух

В сушильной технике в качестве рабочего тела широко используют влажный воздух, представляющий собой смесь воздуха и водяного пара. **Насыщенным влажным воздухом** называют воздух, содержащий максимальное количество пара при данной температуре. Воздух, в котором содержание пара при данной температуре меньше максимального, называют ненасыщенным. Насыщенный влажный воздух состоит из сухого воздуха и насыщенного водяного пара, а ненасыщенный влажный воздух представляет смесь сухого воздуха и перегретого водяного пара. Смесь влажного пара с воздухом, содержащую капельную влагу, выпадающую в виде росы, называют **перенасыщенным влажным воздухом**. Температура такого воздуха равна температуре конденсации содержащегося в нем пара. Эту температуру называют **температурой точки росы**. Для атмосферного воздуха температуре точки росы соответствует давление насыщения p_n пара, равное его парциальному давлению. Под атмосферным воздухом понимается смесь воздуха и водяного пара, имеющая давление 1 МПа.

Давление насыщения зависит от давления атмосферного воздуха и температуры. Если давление воздуха равно 745 мм рт. ст. (98026 Н/м^2), то в зависимости от температуры воздуха давление насыщения p_n меняется следующим образом:

| | | | | | | | | | |
|-----------------------|------|-----|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $t_n, ^\circ\text{C}$ | - 20 | 0 | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 | 120 | 160 |
| $p_n, \text{Н/м}^2$ | 127 | 638 | 2335 | 7377 | 19924 | 47372 | 99356 | 99356 | 99356 |

Состояние перенасыщенного влажного воздуха является неустойчивым, пока происходит выпадение влаги. Поэтому пар в зависимости от парциального давления находится в воздухе в насыщенном или перегретом состоянии.

Обычно парциальное давление пара во влажном атмосферном воздухе не превышает 0,1 МПа, часто пар находится в перегретом состоянии. Вследствие этого влажный атмосферный воздух можно рассматривать как смесь идеальных газов, давление которой, согласно закону Дальтона, $p = p_v + p_n$, где p_v и p_n – парциальные давления воздуха и водяного пара соответственно.

Массу пара, содержащуюся в 1 м^3 влажного воздуха, называют **абсолютной влажностью**. Численно она равна плотности пара ρ_n . Помимо абсолютной влажности, воздух характеризуют также **относительной влажностью** ϕ , представляющей процентное отношение действительного содержания водяного пара во влажном воздухе к максимально возможному

содержанию его в том же объеме при данной температуре, выраженной в процентах, т. е.

$$\varphi = (p_n/p_n)100.$$

Температуру точки росы для влажного воздуха рассчитывают по показаниям гигрометра. Затем по табличным данным для сухого насыщенного пара можно определить парциальное давление пара p_n , а по температуре влажного воздуха с помощью той же таблицы можно найти давление насыщенного пара p_n . Более точно относительная влажность может быть определена с помощью психрометра.

Влажный воздух характеризуют также влагосодержанием – отношением массы пара m_n во влажном воздухе к массе сухого воздуха m_g . Его обозначают d и измеряют в кг/кг или г/кг, т. е. $d = m_n/m_g$. Следовательно, влагосодержание определяет массу пара в 1 кг сухого воздуха или в $(1 + d)$ кг влажного воздуха.

Уравнения Клапейрона для сухого воздуха и водяного пара имеют такой вид: $p_B V = m_B R_B T_B$ и $p_n V = m_n R_n T_n$.

Разделив первое уравнение на второе, получим:

$$p_B/p_n = (m_B R_B)/(m_n R_n) = R_B/(R_n d) = 0,622/d \text{ или} \\ d = (0,622 p_n)/p_B = (0,622 p_n)/(B - p_n).$$

Здесь R_B – газовая постоянная воздуха, равная 287,04 Дж/(кг·К); R_n – газовая постоянная водяного пара, равная 461,6 Дж/(кг·К); p_B – давление сухого воздуха, МПа; B – давление влажного воздуха, измеряемое барометром, МПа.

Величину d , г/кг сухого воздуха, можно выразить также следующей зависимостью:

$$d = (0,622 p_n)/(B - p_n) = (0,622\varphi p_n)/(B - \varphi p_n).$$

Зная парциальное давление пара или влагосодержание воздуха, можно определить параметры влажного воздуха.

Плотность влажного воздуха

$$\rho = p_n r_n + p_B r_B,$$

где $r_n = V_n/V$ и $r_B = V_B/V$ – объемные доли водяного пара и сухого воздуха.

Газовая постоянная, Дж/(кг К),

$$R = 8314,2/\mu = 8314,2/(\mu_B r_B + \mu_n r_n),$$

где μ_B и μ_n – молекулярные массы сухого воздуха и водяного пара, соответственно равные 28,95 и 18 кг.

Молекулярную массу влажного воздуха μ можно определить также по формуле

$$\mu = \mu_B r_B + \mu_n r_n = \mu_B p_B/p + \mu_n p_n/p = \mu_B(p - \varphi p_n)/p + \mu_n \varphi p_n/p.$$

Видно, что с повышением относительной влажности уменьшается молекулярная масса влажного воздуха и тем самым снижается его плотность в сравнении с сухим воздухом. Объем влажного воздуха, отнесенный к 1 кг сухого воздуха:

$$V = T(461,6d + 287,04)/B.$$

Удельный объем влажного воздуха

$$v = V/(1 + d).$$

В последних двух уравнениях влагосодержание воздуха выражено в кг/кг сухого воздуха. Энтальпия влажного воздуха i , отнесенная к 1 кг сухого воздуха или к $(1 + d)$ кг влажного воздуха, Дж/кг:

$$i = i_b + i_{пd}.$$

Средняя теплоемкость воздуха в интервале температур от 0 до 120 °С близка к 1 кДж/(кг·°С). Тогда энтальпия воздуха равна $i_b = 1 \cdot t_b$, кДж/кг, энтальпия пара $i_{п} = 2480 + 1,96 \cdot t_b$.

Поэтому

$$i = i_b + (2480 + 1,96 \cdot t_b)d.$$

Очень часто при расчетах процесса сушки параметры влажного воздуха определяют графически при помощи id -диаграммы, построенной в 1918 г. Л.К. Рамзиным (рис. 5.4). Она получила также широкое распространение в расчетах систем отопления, вентиляции и кондиционирования воздуха.

На этой диаграмме ось ординат имеет две шкалы. На левой шкале отложены значения энтальпии сухого воздуха, а на правой – значения температуры. Линии энтальпии образуют угол 45° с осью абсцисс, по которой отложены значения влагосодержания воздуха d . На поле диаграммы нанесены также прямые линии постоянных температур влажного воздуха – изотермы и кривые относительной влажности φ . В нижней части диаграммы иногда наносят зависимость $p_{п} = f(d)$.

Диаграмма построена для барометрического давления 745 мм рт. ст. или 0,993 МПа. Используя ее, можно по температуре и какому-либо другому параметру воздуха, например относительной влажности φ , определить энтальпию, влагосодержание и парциальное давление пара.

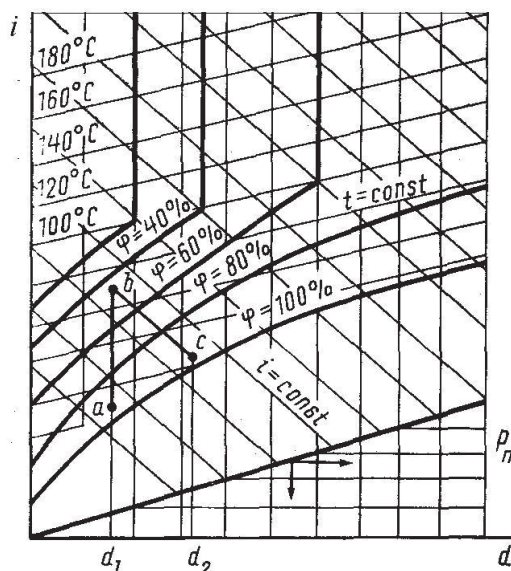


Рис. 5.4. Диаграмма id

Каждой точке диаграммы отвечает вполне определенное состояние воздуха.

Линия относительной влажности $\varphi = 100\%$ – линия насыщения, она делит поле диаграммы на две части. Выше линии насыщения будет располагаться область насыщенного воздуха, а ниже – перенасыщенного. В нижней области воздух будет содержать капельки конденсирующейся влаги.

Линия $\varphi = 100\%$ позволяет определить точку росы, соответствующую тому или иному влагосодержанию в воздухе. Линии $\varphi = \text{const}$ – кривые. Они поднимаются до изотермы, соответствующей температуре насыщения при заданном барометрическом давлении (при $p = 0,993$ МПа температура насыщения равна $99,4$ °С). Температуре насыщения соответствует и определенное давление насыщения $p_n = \text{const}$, не меняющееся с последующим повышением температуры воздуха. Поэтому относительная влажность воздуха при $p_n = \text{const}$ и $B = \text{const}$ будет зависеть только от его влагосодержания d . Вследствие этого линия относительной влажности воздуха при температурах более 100 °С будет подниматься вертикально вверх.

Процессы охлаждения или нагрева воздуха в id -диаграмме изображаются вертикальными прямыми $d = \text{const}$, ибо в этих процессах влагосодержание воздуха не меняется. Очевидно, что при перемещении точки по вертикали будут меняться значения температуры, энтальпии и относительной влажности.

О количестве тепла, воспринятого или отданного воздухом при его нагреве или охлаждении, можно судить по изменению энтальпии Δi (отрезок ab).

В процессах идеальной контактной сушки материалов нагретым воздухом с начальным влагосодержанием d_1 точка b , характеризующая состояние воздуха, перемещается по линии $i = \text{const}$. Идеальной сушкой называют такой процесс, в котором теплота воздуха расходуется только на удаление влаги из материала, т.е. без потерь теплоты в окружающее пространство. В таком процессе теплота, отданная воздухом материалу, возвращается воздуху в форме теплоты испарения. Перемещение точки по линии постоянной энтальпии проводят до температуры, исключающей конденсацию влаги на материале. Этой температуре отвечает конечное влагосодержание воздуха d_2 (точка c). Зная общее количество испаренной влаги и разность влагосодержания ($d_2 - d_1$), можно определить объем влажного воздуха, имеющего температуру t_b , который необходим для процесса сушки.

6. ТЕРМОДИНАМИКА ГАЗОВОГО ПОТОКА

В теплотехнике широко распространены процессы, связанные с перемещением рабочего тела в пространстве. Это, например, процессы сжатия газов в вентиляторах и турбокомпрессорах, а также истечение рабочего тела в окружающую среду. При перемещениях потока изменяется его кинетическая и потенциальная энергия, что должно учитываться методикой расчета.

6.1. Применение первого закона термодинамики для потока газов

Выше были рассмотрены закрытые системы, которые могли обмениваться с окружающей средой только энергией. В отличие от них открытые системы со средой обмениваются не только энергией, но и веществом. При этом процессы обмена энергией могут быть постоянными во времени (стационарными) и нестационарными. Стационарные процессы обмена характеризуются тем, что в любом сечении канала, перпендикулярном направлению движения потока, параметры рабочего тела, например давление, температура, энтальпия, не меняются во времени. Для таких потоков выполняется закон сохранения массы, заключающийся в том, что при установившемся (стационарном) движении газа его массовый расход G_M одинаков во всех сечениях канала. Этот закон позволяет установить простое соотношение между скоростью движения w , плотностью газа ρ и площадью поперечного сечения потока f :

$$f \cdot \rho \cdot w = \text{const} = G_M. \quad (6.1)$$

В аэродинамике уравнение (6.1) называют **уравнением неразрывности**.

В качестве открытой термодинамической системы рассмотрим систему, представленную схематически на рис. 6.1. Поток газа поступает под давлением p_1 в теплотехнический аппарат со скоростью w_1 . Параметры газа T_1 и v_1 , площадь сечения канала f_1 . Ось входного патрубка расположена на некоторой высоте H_1 от условного уровня отсчета. В аппарате поток получает от внешнего источника теплоту и совершает над внешним объектом техническую работу $l_{\text{тех}}$, а затем удаляется через выхлопной патрубок, имея параметры p_2 , T_2 и v_2 со скоростью w_2 . Сечение этого патрубка f_2 , а его ось расположена на высоте H_2 от того же уровня отсчета.

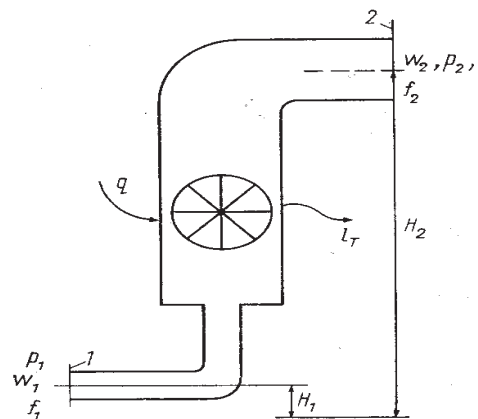


Рис. 6.1. Схема открытой термодинамической системы

В соответствии с первым законом термодинамики $q = \Delta u + l$. Для рассматриваемого случая работа изменения объема

$$l = l_{\text{п}} + l_{\text{тех}} + l_{\text{к}} + l_{\text{пот}},$$

где $l_{\text{п}}$ – суммарная работа потока против внешних сил или работа проталкивания; $l_{\text{тех}}$ – техническая работа, например, по приведению в движение ротора турбины; $l_{\text{к}}$ – работа, затраченная на изменение кинетической энергии потока в сечениях 2 и 1; $l_{\text{пот}}$ – работа, затраченная на изменение потенциальной энергии потока в аппарате.

Работа проталкивания $l_{\text{п}} = p_2 v_2 - p_1 v_1$ где $p_2 v_2$ и $p_1 v_1$ – работы выхода 1 кг газа из аппарата и подачи его в аппарат соответственно. Величина изменения кинетической энергии 1 кг газа $l_{\text{к}} = 0,5 (w_2^2 - w_1^2)$.

Потенциальная энергия 1 кг газа равна gH , а величина работы на ее изменение в аппарате $l_{\text{пот}} = g (H_2 - H_1)$. Поэтому уравнение первого закона термодинамики для движущегося потока приобретает такой вид:

$$q = u_2 - u_1 + (p_2 v_2 - p_1 v_1) + l_{\text{тех}} + 0,5(w_2^2 - w_1^2) + g (H_2 - H_1).$$

Так как $u + p v = i$, то уравнение первого закона термодинамики для потока примет вид:

$$q = i_2 - i_1 + l_{\text{тех}} + 0,5(w_2^2 - w_1^2) + g (H_2 - H_1). \quad (6.2)$$

В соответствии с первым законом термодинамики $q = i_2 - i_1 - \int_{p_1}^{p_2} v dp$.

Интеграл этого выражения называют располагаемой работой l_p , он характеризует часть работы изменения объема рабочего тела, которая может быть полезно использована на совершение технической работы и на изменение энергии потока:

$$l_p = l_{\text{тех}} + 0,5(w_2^2 - w_1^2) + g(H_2 - H_1) = - \int_{p_1}^{p_2} v dp.$$

Знак располагаемой работы определяется знаком величины изменения давления. Для процесса расширения газа $dp < 0$, а величина интеграла будет положительной. Поэтому положительной будет располагаемая работа.

Располагаемая работа отличается от работы расширения газа, совершаемой в закрытой системе. В открытой системе работа затрачивается не только на сжатие или расширение газа, но также и на изменение его кинетической энергии.

Уравнение первого закона термодинамики для 1 кг стационарного потока будет иметь вид:

$$di = dq - dl_p.$$

Уравнение (6.2) при $l_{\text{тех}} = 0$ можно записать иначе:

$$q = c_p(t_2 - t_1) + 0,5(w_2^2 - w_1^2) + g(H_2 - H_1).$$

В этом уравнении скорость газа связана с величинами термической природы. В него не вошли ни плотность, ни давление. Поэтому его называют **уравнением энергии потока в термической форме**. Уравнение не позволяет установить связь между изменениями скорости потока, определяющей его кинетическую энергию, и давления, от которого зависит величина потенциальной энергии. Поэтому часто уравнению энергии придают иную форму. Следует отметить, что наличие потерь энергии на преодоление трения газа о стенки канала не изменит смысл уравнения (6.2). В этом случае потерянная на трение кинетическая энергия $l_{тр}$ перейдет в теплоту, и общая энергия потока не изменится, ибо при адиабатных условиях работа трения перейдет в теплоту, расходуемую на повышение энтальпии газа. Для изотермических условий

$$l_p = - \int_{p_1}^{p_2} v dp = -(1/\rho) \int_{p_1}^{p_2} dp = -(p_2 - p_1)/\rho = (p_1 - p_2)/\rho.$$

Тогда уравнение баланса механической энергии для движущегося потока примет вид

$$(p_1 - p_2)/\rho = 0,5 (w_2^2 - w_1^2) + l_{тех} + l_{тр} + g (H_2 - H_1)$$

или

$$0,5w_1^2 + p_1/\rho + g H_1 = 0,5w_2^2 + p_2/\rho + l_{тех} + l_{тр} + g H_2 = \text{const.} \quad (6.3)$$

Форма записи уравнения энергии может меняться, физический смысл его – закон сохранения энергии. Обобщенное уравнение (6.3) получено в 1738 г. Д. Бернулли.

6.2. Параметры заторможенного потока

Если при движении газа по каналу нет потерь энергии на трение и теплообмена со средой, то изменение энтропии потока будет равно нулю. Поэтому адиабатное движение газа без трения о стенки канала называют **изоэнтропным**. В этом случае, помимо уравнений энергии движущегося потока, можно пользоваться уравнениями связи между параметрами p , v , ρ и T . Если $H_1 = H_2$, то можно записать, что

$$di + dw^2/2 = d(i + w^2/2) = 0. \quad (6.4)$$

Видно, что движение газа без теплообмена и технической работы – разгон газа, т. е. увеличение его скорости обязательно сопровождается уменьшением его энтальпии и понижением температуры.

Уравнение Д. Бернулли при изоэнтропном движении имеет вид

$$-v dp = -dp/\rho = d(w^2/2). \quad (6.5)$$

Следовательно, скорость газа увеличивается только при понижении давления. Наоборот, торможение газа, уменьшение его скорости сопровождаются увеличением давления потока газа. Каналы, в которых осу-

шествляют разгон газа, называют *соплами*. В соплах по ходу газа скорость возрастает, а давление, энтальпия и температура понижаются.

Каналы, в которых происходит торможение газа – уменьшение его скорости, называют *диффузорами*. В диффузорах по направлению движения потока скорость уменьшается, а давление, энтальпия и температура растут. При изоэнтропном течении

$$i + 0,5w^2 = \text{const.}$$

Если скорость будет равна нулю, то вся кинетическая энергия потока преобразуется в энтальпию, что приведет к повышению энтальпии газа. Эту энтальпию называют *энтальпией торможения* и обозначают i^* . Таковую энтальпию имеет газ до начала своего движения, а также после полной остановки движущегося потока.

При движении идеального газа постоянной остается сумма

$$c_p + w^2/2 = \text{const} \quad \text{или} \quad T + 0,5 w^2 / c_p = \text{const} = T^*.$$

Величину $0,5w^2/c_p$, имеющую размерность температуры, называют *динамическим повышением температуры газа при торможении*, а T^* – *температурой торможения*. Если поток несжимаем, то $\nu = 1/\rho = \text{const}$. Поэтому

$$0,5(w_2^2 - w_1^2) = (p_1 - p_2)/\rho \quad \text{или} \\ w_1^2/2 + p_1/\rho = w_2^2/2 + p_2/\rho = w^2\rho/2 + p = \text{const} = p^*.$$

Здесь $w^2\rho/2$ – динамическое давление; p – статическое давление; p^* – давление торможения.

Для газа давление торможения вычислить трудно, ибо плотность газа является функцией давления. Так как $T = (p\nu)/R = p/\rho (c_p - c_v)$, то последнее уравнение можно записать и так:

$$w^2/2 + [k/(k-1)]p/\rho = [k/(k-1)]p^*/\rho^* = \text{const}, \quad (6.6)$$

где $\rho^* = \rho (p^*/p)^{1/k}$ – плотность торможения.

Уравнение (6.6) называют *уравнением Д. Бернулли* для потока сжимаемого газа.

6.3. Истечение газа из цилиндрических или сужающихся сопел

При продувке стали в конверторах, подаче природного газа или мазута в доменные, мартеновские и нагревательные печи используют сопла различной формы, которые позволяют энтальпию потока превратить в кинетическую энергию и повысить скорость его движения. Сопла представляют собой короткие насадки, в которых движущийся поток можно считать изоэнтропическим. Расчетом определяют поперечное сечение сопла,

скорость и расход газа на выходе из него, а также некоторые другие характеристики.

В соответствии с уравнением (6.4) скорость потока, м/с, на выходе из сопла

$$w^2 = (2(i_1 - i_2) + w_1^2)^{1/2}.$$

Если газ вытекает из большего резервуара, то $w_1 = 0$, а энтальпия равна энтальпии торможения i^* . Поэтому скорость истечения газа из резервуара

$$w^2 = (2(i^* - i_2))^{1/2} = 2h_{ад}.$$

Здесь $h_{ад}$ – адиабатный тепловой перепад энтальпии. Далее принято, что $i^* = i_1$; $h_{ад} = i_1 - i_2 = u_1 - u_2 + (p_1v_1 - p_2v_2)$.

Для идеального газа при адиабатном процессе $u_1 - u_2 = l$, получаем

$$h_{ад} = (p_1v_1 - p_2v_2)/(k - 1) + (p_1v_1 - p_2v_2) = (p_1v_1 - p_2v_2)k/(k - 1).$$

Тогда

$$w_2 = [(p_1v_1 - p_2v_2)2k/(k - 1)]^{1/2} = \{(p_1v_1[1 - (p_2v_2)/(p_1v_1)] 2k/(k - 1))\}^{1/2}.$$

Скорости истечения удобнее выразить через давление потока на входе и выходе из сопла. Для этого отношение p_2/p_1 обозначим β и выразим отношение удельных объемов через отношение давлений. Так как

$$v_2/v_1 = (p_1/p_2)^{1/k} = (p_2/p_1)^{-1/k} = \beta^{-1/k}, \text{ то } (p_2v_2)/(p_1v_1) = \beta \beta^{-1/k} = \beta^{(k-1)/k}.$$

Поэтому теоретическая скорость истечения газа, т. е. скорость без учета потерь энергии на трение

$$w_2 = [(2k/(k - 1))p_1v_1(1 - \beta^{(k-1)/k})]^{1/2} = [(2k/(k - 1))RT_1(1 - \beta^{(k-1)/k})]^{1/2}. \quad (6.7)$$

Секундный расход газа, кг/с, можно определить с помощью уравнения неразрывности $G_M = (f w)/v_2$. Здесь f – площадь сопла, а v_2 – удельный объем газа при выходе из сопла.

Из уравнения адиабаты $p_1v_1^k = p_2v_2^k$ получим, что $v_2 = v_1 (p_1/p_2)^{1/k}$.

Подставив последнее соотношение в выражение для расхода газа, получим:

$$\begin{aligned} G_M &= f[(2k/(k - 1)) p_1v_1(1 - \beta^{(k-1)/k})]^{1/2}/[v_1(p_1/p_2)^{1/k}] = \\ &= f[(2k/(k - 1))p_1/v_1(\beta^{2/k} - \beta^{(k+1)/k})]^{1/2}. \end{aligned} \quad (6.8)$$

Видно, что величина G_M зависит от площади сопла, свойств и начальных параметров газа (k, p_1, v_1), а также давления окружающей среды p_2 (β). Видно, что при некоторых значениях β расход газа достигает максимума. То значение β , при котором расход газа достигает максимума, называют критическим $\beta_{кр}$, а давление, ему соответствующее, – критическим давлением $p_{кр}$. После дифференцирования выражения в круглых скобках уравнения (6.8) и приравнивания производной нулю можно найти, что

$$p_2/p_1 = \beta_{кр} = [2/(k + 1)]^{k/(k-1)}.$$

Тогда $p_{кр} = \beta_{кр} p_1$.

Величина $\beta_{кр}$ для двухатомных газов, перегретого водяного пара, сухого насыщенного пара равна соответственно 0,528; 0,546 и 0,577. Для трехатомных газов $\beta_{кр} = 0,546$, а для четырех- и пятиатомных газов – 0,54.

Подставив значение $\beta_{кр}$ в уравнение (6.7), найдем, что значение максимальной скорости истечения, м/с:

$$w_{кр} = w_{max} = [(2k/(k + 1))p_1/\rho]^{1/2} = [(2k/(k + 1))p_1v_1]^{1/2} = [(2k/(k + 1))RT_1]^{1/2}.$$

Видно, что значение максимальной скорости определяется физическими свойствами и начальными параметрами газа. При повышении скорости движения газа в соответствии с уравнением (6.4) будет происходить понижение его температуры. Поэтому еще до достижения максимальной скорости газ вначале потеряет свойства идеального газа, а затем, конденсируясь, будет превращаться в жидкость. Поэтому значение w_{max} представляет собой тот верхний теоретический предел скорости, к которому можно приблизиться, нагревая газы до высокой начальной температуры. Умножая уравнение (6.4) на kR , получим, что

$$kRT + kR c_p w^2/2 = kRT^* = (a^*)^2.$$

Из физики известно, что kRT^* представляет собой квадрат скорости звука (a) в неподвижном газе, а $c_p/R = k/(k - 1)$, тогда получим, что

$$a^2 + (k - 1) w^2/2 = (a^*)^2. \quad (6.9)$$

Следовательно, при адиабатном течении газа левая часть уравнения (6.9) представляет собой квадрат скорости звука в неподвижном газе. Поэтому увеличение скорости движения газа будет сопровождаться уменьшением скорости звука в движущемся газе a .

Таким образом, максимальная (критическая) скорость истечения газа стремится к скорости распространения звука в неподвижном газе a^* . Для идеального газа $a^* = (kRT^*)^{1/2}$. Следует заметить, что k зависит от температуры, а $R = 8314,2/\mu$ зависит от молекулярной массы газа. Поэтому скорость звука в водороде почти в 4 раза больше, чем в воздухе.

Критическому давлению в сопле соответствует и критическая температура потока, определяемая выражением

$$T_{кр} = 2T_1/(k + 1).$$

Максимальный секундный расход газа, кг/с, при критическом значении $\beta_{кр}$ можно определить из уравнения (6.8), если в него подставить $\beta_{кр} = (2/(k + 1))^{k/(k-1)}$.

Тогда

$$G_M = f \{ (2k/(k - 1))(p_1/v_1)[(2/(k + 1))^{2/(k-1)} - (2/(k + 1))^{(k+1)/(k-1)}] \}^{1/2} = \\ = f [(2k/(k + 1))(p_1/v_1)(2/(k + 1))^{2/(k-1)}]^{1/2}.$$

Он определяется начальными параметрами и природой идеального газа, а также площадью сечения канала.

В зависимости от отношения давлений $\beta_{кр} = p_2/p_1$ возможны два случая истечения газа. Здесь и далее под p_2 понимается давление окружающей среды $p_{окр}$. Если $\beta > \beta_{окр}$, то скорость истечения менее критической и расход газа менее максимального. В этом случае вся потенциальная энергия газа будет переведена в кинетическую. При $\beta > \beta_{окр}$ скорость истечения и расход газа будут максимальными (рис. 6.2). При дальнейшем уменьшении давления p_2 величина β становится меньше критической, однако расход при этом не меняется, оставаясь равным критическому.

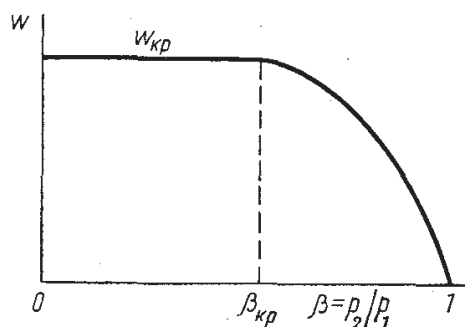


Рис. 6.2. Изменение скорости истечения газа из сопла в зависимости от β

Это объясняется тем, что при давлении $p_2 < p_{кр}$ в сопле устанавливается давление, равное критическому $p_{кр} = \beta_{кр} p_1$. Оно не меняется при уменьшении p_2 . Постоянному давлению $p_{кр}$ соответствует максимальная скорость истечения w_{max} и постоянный максимальный расход газа. Часть потенциальной энергии газа, соответствующая разности давлений ($\beta_{кр} p_1 - p_{окр}$) будет расходоваться на перемешивание газового потока с веществом окружающей среды.

6.4. Сопло Лавала

При движении газа по каналам переменного сечения будет меняться скорость газового потока. В соответствии с уравнением (6.6) будет также изменяться и плотность газов, что потребует совместного рассмотрения уравнения неразрывности (6.1) и уравнения Д. Бернулли (6.5). Исключив из этих уравнений плотность, можно определить зависимость между скоростью газов и сечением канала.

Продифференцировав уравнение неразрывности, получим, что

$$w\rho df + f\rho dw + f w d\rho = 0.$$

Разделив уравнение на $w\rho f$, получим связь между относительными изменениями скорости и площади сечения канала, т. е.

$$df/f + dw/w + d\rho/\rho = 0. \quad (6.10)$$

После дифференцирования правой части уравнения (6.5) и умножения ее на w/w получим, что

$$w^2 dw/w + dp/\rho = 0. \quad (6.11)$$

Так как $dp/d\rho = a^2$, то умножая уравнение (6.10) на эту величину, можно записать, что $a^2 df/f + a^2 dw/w + dp/\rho = 0$.

Вычитая из этого уравнения выражение (6.11), получим, что

$$(dw/w)(a^2 - w^2) + a^2(df/f) = 0$$

или

$$dw/w = (df/f)/[(w^2/a^2)-1] = (df/f)/(M^2 - 1), \quad (6.12)$$

где M – отношение скорости потока к скорости звука, называемое **числом Маха**.

Из уравнения (6.12) видно, что при движении газа с дозвуковой скоростью ($M < 1$) и со сверхзвуковой ($M > 1$) зависимость между изменением сечения канала и изменением скорости потока будет различной.

Рассмотрим движение газового потока в сужающихся и расширяющихся соплах при $M > 1$ и $M < 1$.

При $M < 1$ знаменатель уравнения (6.12) отрицателен. Если сопло сужающееся, то величина df/f также отрицательна.

Поэтому левая часть уравнения, определяющая относительное изменение скорости, будет положительной. Следовательно, в сужающемся сопле будет происходить ускорение потока.

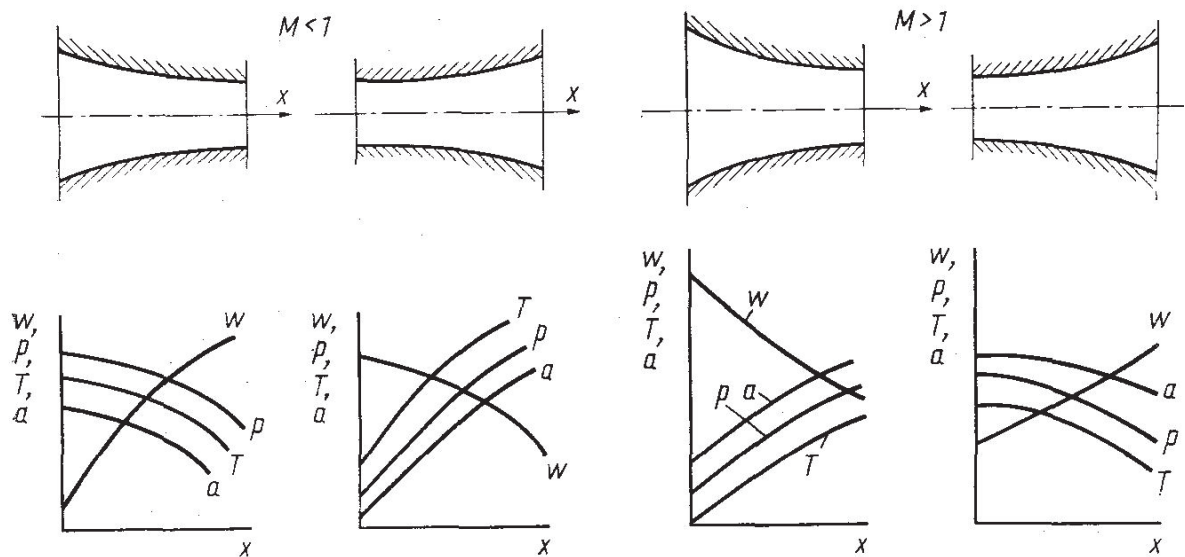


Рис. 6.3. Изменение параметров газа при движении внутри сопел:

$M < 1$ – дозвуковой поток; $M > 1$ – сверхзвуковой поток

Изменение скорости будет сопровождаться изменением других параметров. В этом случае по ходу газа будут падать давление и температура. Вследствие уменьшения температуры будет понижаться также и скорость распространения звука в потоке. Для расширяющегося сопла величина относительного изменения сечения будет положительной. Поэтому правая часть уравнения будет отрицательной. Равенство не нарушается, если левая часть уравнения (6.12) будет также отрицательной, что равно-

значно уменьшению скорости по пути движения потока и, следовательно, увеличению давления, температуры и скорости распространения звука в газе (рис. 6.3).

Сверхзвуковой поток, $M > 1$. Для сужающегося сопла правая часть уравнения (6.12) отрицательна. Поэтому поток должен двигаться с замедлением. В расширяющемся сопле поток будет двигаться с ускорением. В сужающемся сопле будут расти давление и температура газового потока и понижаться скорость звука в нем.

Комбинация сужающегося и расширяющегося сопла (диффузора), называемая **соплом Лавалья**, позволяет при наличии достаточного перепада давлений получить сверхзвуковые скорости движения потоков. В сужающейся части скорость увеличивается до локальной скорости звука. Звуковой поток в расширяющейся части разгоняется до сверхзвуковой скорости. Для уменьшения потерь энергии обе части сопла соединяются плавным переходом – горловиной (рис. 6.4, а). Угол раскрытия расширяющейся части сопла (диффузора) с целью устранения отрыва потока от стенок канала не должен превышать $8...14^\circ$. Изменение скорости газа и скорости звука в нем при течении газа через сопло Лавалья показано на рис. 6.4, б.

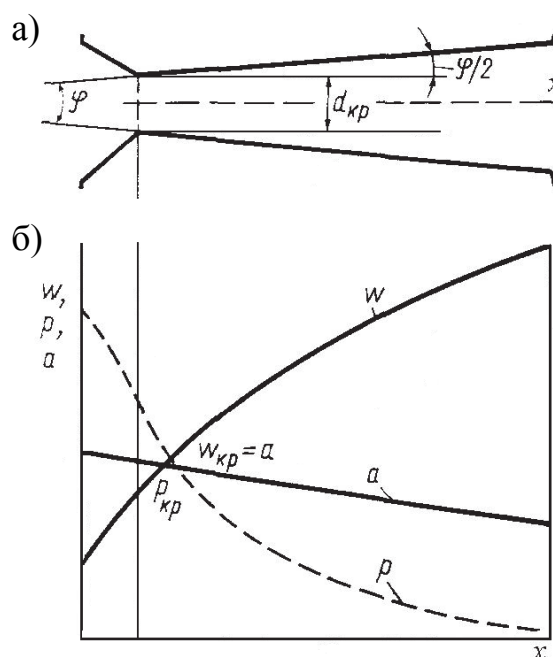


Рис. 6.4. Сопло Лавалья (а) и изменение параметров газа (б)

Наименьшее сечение сопла Лавалья называют **критическим сечением**. В этом сечении достигаются критические параметры потока: скорость, давление и температура, значение которых можно вычислить с помощью следующих выражений:

$$w_{кр} = (2/(k + 1))a^*; T_{кр} = (k/(k + 1))T^*; \beta_{кр} = p_{кр}/p^* = (2/(k + 1))^{k/(k-1)}.$$

Однако если $\beta > \beta_{кр}$, то скорость потока будет меньше критической.

В критическом сечении, наряду с увеличением скорости, уменьшается плотность газа. Поэтому для критического сечения сопла Лавалья вычисляют массовую скорость потока $w\rho = G_M/f$, кг/(м²·с), которую можно определить по уравнению

$$(w\rho)_{кр} = [kp^*p^*(2/(k + 1))^{(k+1)/(k-1)}]^{1/2}. \quad (6.13)$$

Критическое и выходное сечения сопла определяют по заданному расходу и массовым скоростям истечения.

Пример. Определить параметры газа в критическом сечении и размеры диффузора сопла Лавалья, через которое должно проходить 2 кг/с метана при $p^* = 15$ МПа и $T^* = 350$ К. Истечение метана происходит в среду, абсолютное давление которой $p_{cp} = 2$ МПа. Для метана $k = 1,285$, а $R = 516,6$ Дж/(кг·К).

Плотность торможения

$$\rho^* = p^*/RT^* = 15 \cdot 10^5 / 516,6 \cdot 350 = 8,296 \text{ кг/м}^3.$$

Критическое отношение давлений

$$\beta_{кр} = [2/(k + 1)]^{k/(k-1)}; \quad \beta_{кр} = (2/2,285)^{1,285/0,285} = 0,548.$$

Давление газа в критическом сечении

$$p_{кр} = \beta_{кр} p^* = 0,548 \cdot 15 = 8,22 \text{ МПа.}$$

Температура газа в критическом сечении

$$T_{кр} = (k/(k + 1)) T^*; \quad T_{кр} = 0,875 \cdot 350 = 306 \text{ К.}$$

Массовая скорость потока в критическом сечении определяется по формуле (6.13)

$$(w\rho)_{кр} = (1,285 \cdot 15 \cdot 10^5 \cdot 8,296 \cdot 0,875^{8,016})^{1/2} = 2341 \text{ кг/(м}^2 \cdot \text{с).}$$

Скорость газа в критическом сечении

$$w_{кр} = [(2k/(k + 1))RT^*]^{1/2}; \quad w_{кр} = (0,875 \cdot 516,6 \cdot 350)^{1/2} = 397,8 \text{ м/с.}$$

Площадь критического сечения $f_{кр} = G/(w\rho)_{кр} = 2/2341 = 0,0008543 \text{ м}^2$. Диаметр критического сечения $d = 1,13 f_{кр} = 0,033 \text{ м}$, или 33 мм. Отношение давлений $\beta = p_{cp}/p^* = 2/15 = 0,133$ меньше $\beta_{кр}$. Поэтому массовая скорость потока в выходном сечении

$$(w\rho)_{вых} = [(2k/(k - 1))p^* \rho^* (\beta^{2/k} - \beta^{(k+1)/k})]^{1/2};$$

$$(w\rho)_{вых} = [9,0175 \cdot 15 \cdot 10^5 \cdot 8,2969 (0,133^{1,556} - 0,133^{1,778})]^{1/2} = 1327 \text{ кг/(м}^2 \cdot \text{с).}$$

Площадь выходного сечения диффузора

$$f_{вых} = 2/(w\rho)_{вых} = 2/1327 = 0,0015 \text{ м}^2.$$

Диаметр выходного сечения сопла

$$D = 1,13 (f_{вых})^{1/2} = 1,13 (0,0015)^{1/2} = 0,044 \text{ м, или 44 мм.}$$

Если угол раскрытия диффузора ϕ принять равным 14° , то тогда длина диффузора $l = 4,07 (D - d) = 4,07 \cdot 11 = 45 \text{ мм}$.

Длину сужающейся части сопла Лавалья можно принять примерно в три раза меньшей длины диффузора, т. е. равной 15 мм. Входной диаметр конфузора (сужающейся части сопла Лавалья) можно принять равным выходному диаметру диффузора.

6.5. Дросселирование газов и паров

Дросселированием газа или пара называют понижение их давления при прохождении через уменьшенные сечения в трубопроводах, клапанах, заслонках, диафрагмах, пористых перегородках и т. д. В паровых установках его используют для регулирования мощности с помощью регулировочных клапанов, позволяющих плавно и в широких пределах менять сечение канала, свободного для прохода пара. Дросселирование используют также при измерениях расхода газа или жидкости.

При протекании газа или пара через сужение, например через отверстие в диафрагме (рис. 6.5), его скорость повышается, а давление понижается. После сужения скорость потока понижается, а давление повышается. Однако давление газа после сужения всегда ниже давления до сужения, так как часть кинетической энергии потока затрачивается на образование завихрений и работу проталкивания газа за сужением.

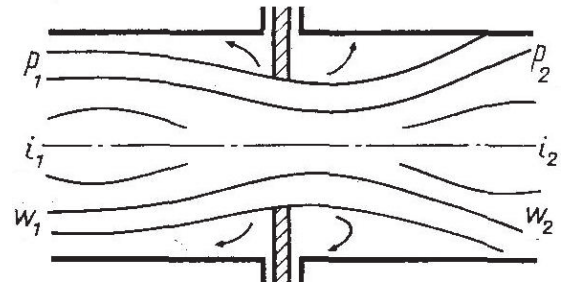


Рис. 6.5. Дросселирование газа или пара в диафрагме

Приняв, что процесс дросселирования происходит без теплообмена с окружающей средой, можно записать: $i_1 + 0,5w_1^2 = i_2 + 0,5w_2^2$. Здесь i и w – энтальпия и скорость газа соответственно до и после сужения.

Непосредственно за сужением скорость потока будет выше, чем до сужения. В соответствии с уравнением Д. Бернулли, записанном в форме баланса механической энергии (см. уравнение (6.3)), в сечениях непосредственно до и после сужения возникает перепад статического напора, величина которого при неизменной площади сужения определяется величиной расхода потока. Чем больше расход, тем выше скорость, а следовательно, и больше перепад статического напора. Этот принцип используется при определении расхода газов или жидкости с помощью диафрагм или сопел.

Если $w_1 = w_2$, то энтальпия газа после прохода потока через сужение меняться не будет. Изменение скорости, даже очень большое, не может вызвать существенного изменения энтальпии, так как кинетическая энергия потока существенно мала по сравнению с его энтальпией. Поэтому принимают, что температура идеального газа при дросселировании не меняется.

В 1852 г. в опытах Джоуля и Томсона было обнаружено явление изменения температуры при дросселировании реального газа, получившее название эффекта Джоуля–Томсона. В зависимости от природы и начальных условий температура газа может уменьшаться или увеличиваться.

Изменение внутренней энергии газа при прохождении через сужения $u_2 - u_1 = p_2 v_2 - p_1 v_1$. Если, например, вследствие сжимаемости газа будет

иметь место неравенство $p_2 v_2 > p_1 v_1$, то получим, что $u_2 < u_1$. В этом случае температура газа после сужения понизится, т. е. $T_2 < T_1$.

Если же сжимаемость реального газа меньше сжимаемости идеального газа, то тогда получим иное неравенство. В этом случае $p_2 v_2 < p_1 v_1$ внутренняя энергия газа при сужении повысится, что будет сопровождаться повышением температуры газа. Если сжимаемость не будет менять величину произведения $p v$, то температура газа меняться не будет. Этот случай называют *инверсией газа*, а температуру газа, при которой она происходит, называют *температурой инверсии*. Она зависит от природы газа и равна примерно 600 °С. В обычных условиях наиболее часто температура газа при дросселировании понижается. Понижение температуры при дросселировании воздуха и углекислого газа составляет соответственно 0,27 и 1,35 К на 1 Па перепада статического давления.

Процессы дросселирования водяного пара удобно рассматривать с помощью диаграммы is (рис. 6.6), на поле которой нанесены линии давления – изобары, причем $p_1 > p_2 > p_3 \dots$. Верхняя линия соответствует воде, т.е. $x = 0$. Сплошной кривой на поле нанесена кривая, соответствующая $x = 1$. Ниже нанесены пунктирные кривые, соответствующие различным степеням сухости пара. Выше кривой $x = 1$ нанесены изотермы, причем $t_1 < t_2 < t_3$. Кривая $x = 1$ отделяет области насыщенного и перегретого паров. В области насыщенного пара прямые линии – изобары – являются также и изотермами.

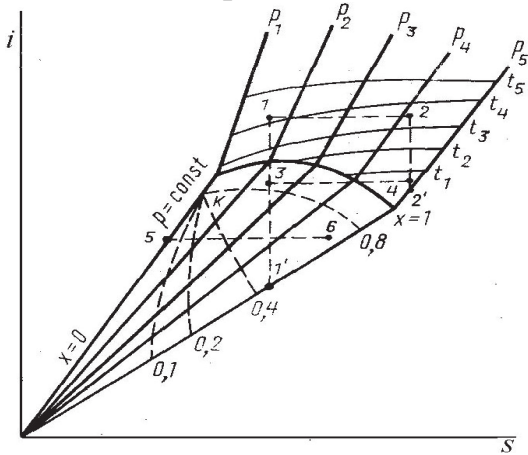


Рис. 6.6. Изменение параметров водяного пара и воды при дросселировании

Если дросселированию подвергается перегретый пар, то видно, что в этом случае понижаются давление пара и его температура (линия 1 – 2). Однако энтропия и степень перегрева пара увеличиваются. При дросселировании влажного пара его можно перевести в перегретый (линия 3 – 4). Дросселирование кипящей воды сопровождается частичным ее испарением (линия 5 – 6). При этом повышается степень сухости пара. При дросселировании пара понижается его работоспособность, определяемая разностью энтальпий. В этом легко убедиться, рассмотрев два

состояния пара, определяемого точками 1 и 2, причем точка 2 определяет состояние пара после дросселирования. Эти точки спроектируем на линию, соответствующую давлению p_5 . Видно, что отрезок 1 – 1' больше отрезка 2 – 2', т.е. при дросселировании пара работоспособность его понизилась.

7. ТЕРМОДИНАМИКА КОМПРЕССОРОВ

В технике используется значительное число компрессоров, газовых и паровых турбин, двигателей внутреннего сгорания, а также холодильных машин. Основой их проектирования и исследования служит техническая термодинамика.

7.1. Термодинамические циклы

При описании незамкнутых процессов рассматривались вопросы получения работы за счет внутренней энергии рабочего тела. При любом расширении рабочего тела в цилиндре с поршнем может наступить состояние равновесия системы с окружающей средой, что приведет к прекращению совершения работы. Для того чтобы сделать уже работавший газ вновь рабочим телом, т.е. сделать процесс замкнутым, необходимо сжать его вернуть газ в первоначальное состояние за счет внешней работы, т.е. осуществить цикл. На поле $p-v$ -диаграммы циклы изображаются замкнутыми кривыми.

Для цикла первый закон термодинамики имеет вид $q_{ц} - l_{ц} = 0$. Так как в цикле конечное состояние равно начальному, то изменение внутренней энергии будет равно нулю. Поэтому величина работы, совершаемой термодинамической системой за один цикл, равна количеству теплоты, полученной системой за этот же цикл, т. е. $q_{ц} = l_{ц}$. Циклы, в которых теплота превращается в работу, называют **прямыми**. Они характеризуются тем, что в них линия расширения на графике (рис. 7.1, а) располагается выше линии сжатия. **Обратными** называют циклы, на осуществление которых затрачивается внешняя работа. В этих циклах линия расширения располагается ниже линии сжатия (рис. 7.1, б). По прямому циклу работают паровые и газовые турбины, двигатели внутреннего сгорания, а по обратному – холодильные машины. Предполагается, что все циклы состоят из обратимых процессов. При наличии в цикле хотя бы одного необратимого процесса такой цикл называют **необратимым**.

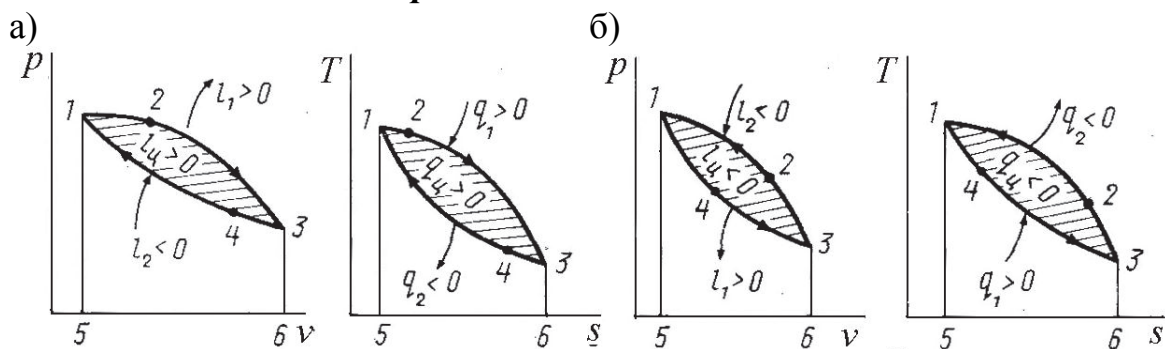


Рис. 7.1. Циклы в координатах $p-v$ и $T-s$:
а – прямой; б – обратный

Рассмотрим циклы, полагая, что процессы совершаются в последовательности, указанной стрелками, а начальные состояния системы обозначены точками 1 . Вначале проанализируем прямой цикл с помощью pV -диаграммы (рис. 7.1, *а*). На участке $1 - 2 - 3$ работа l положительна ($dv > 0$) и пропорциональна площади $1 - 2 - 3 - 6 - 5 - 1$. Соответственно на участке $3 - 4$ работа l отрицательна и численно пропорциональна площади $3 - 4 - 1 - 5 - 6 - 3$. Площадь под кривой $1 - 2 - 3$ больше площади под линией $3 - 4 - 1$. Поэтому работа рабочего тела за цикл будет положительной и пропорциональной площади внутри замкнутой кривой $1 - 2 - 3 - 4 - 1$. Если работа цикла $l_{\text{ц}} > 0$, то суммарное количество подведенной теплоты в этом цикле должно быть также положительным. Поэтому линия изменения энтропии в процессе подвода теплоты должна располагаться выше линии изменения энтропии при отводе теплоты. Количество теплоты, воспринятой системой и превращенной в работу за один цикл, пропорционально площади $1 - 2 - 3 - 4 - 1$ на Ts -диаграмме. В этом цикле осуществляется превращение теплоты в работу, т. е.

$$q_{\text{ц}} = q_1 - q_2 = l_{\text{ц}}.$$

В обратных циклах (рис. 7.1, *б*) расширение рабочего тела системы происходит при более низком давлении, чем сжатие. В этом случае работа l_2 будет отрицательной, а l_1 – положительной. Так как величина l_2 больше величины l_1 , то суммарная работа будет отрицательной, т. е. $l_{\text{ц}} = q_{\text{ц}} < 0$. Для этого нужно, чтобы теплота подводилась к системе при пониженной температуре, а отводилась при повышенной.

В этом цикле при расширении (линия $1 - 4 - 3$) рабочее тело машины отбирает теплоту q_1 от холодной окружающей среды, а в процессе $1 - 2 - 3$ отдает теплоту q_2 телу с более высокой температурой. Следовательно, в этом процессе осуществляется передача теплоты с низшего температурного уровня на высший, что сопровождается охлаждением внешней среды. Это охлаждение происходит за счет превращения подведенной работы в теплоту цикла $q_{\text{ц}}$. В этом процессе $q_2 = q_1 - q_{\text{ц}}$.

При осуществлении обратимых циклов необходимо в каждой точке того или иного процесса отводить или подводить теплоту при бесконечно малой разности температур между рабочим телом и источником теплоты. При конечной разности температур передача теплоты будет необратимой. Сделать этот процесс обратимым можно, используя бесконечно большое число теплоотдатчиков и теплоприемников. Однако и в этом случае температуры двух соседних теплоотдатчиков должны отличаться на бесконечно малую величину. Количество теплоотдатчиков возможно уменьшить, если подводить и отводить теплоту при неизменной температуре рабочего тела, т.е. в изотермических условиях. В последнем случае возможно ограничиться только одним теплоотдатчиком и одним теплоприемником.

В 1824 г. Сади Карно предложил идеальные прямой и обратный циклы, состоящие из двух изотерм и двух адиабат. Рассмотрим вначале прямой цикл для паровых турбин и поршневых машин (рис. 7.2, а). По линии 1 – 2 осуществляется изотермический процесс расширения рабочего тела при температуре T_1 с подводом теплоты. По адиабате 2 – 3 производится дальнейшее расширение рабочего тела с одновременным понижением его температуры. По линии 3 – 4 осуществляется изотермическое сжатие тела с одновременным отводом части теплоты в теплоприемник, температура которого T_2 . Адиабатическое сжатие рабочего тела (пара) осуществляется по линии 4 – 1. При этом температура пара повышается от T_2 до T_1 , и параметры рабочего тела приобретают прежние значения. Повторный цикл начинается при впуске в цилиндр машины новой порции пара с температурой T_1 .

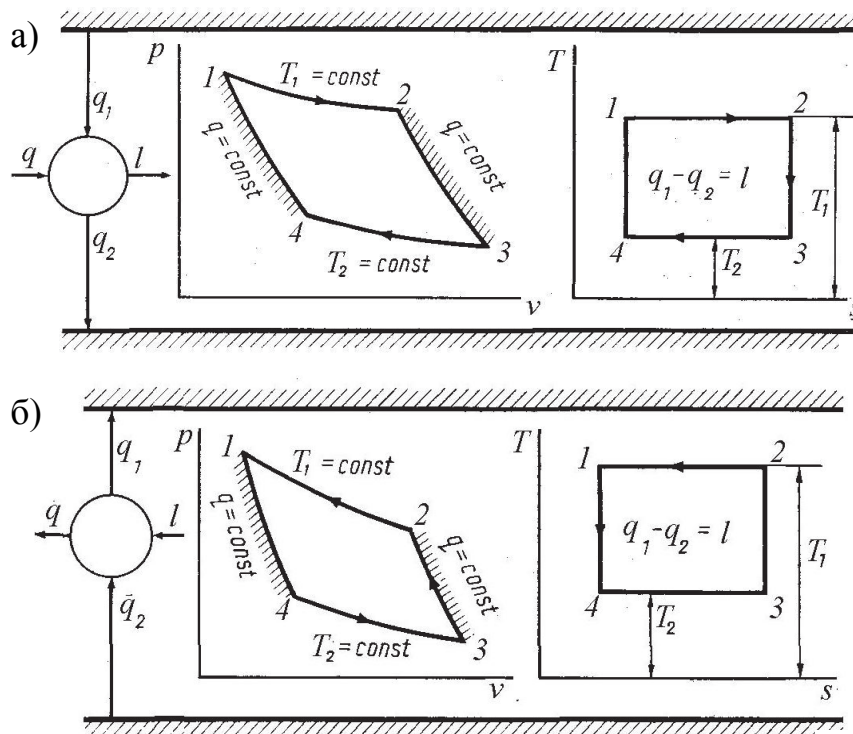


Рис. 7.2. Циклы Карно: а – прямой; б – обратный

Для реализации подобного цикла стенки цилиндра должны обладать переменной теплопроводностью. При изотермических процессах теплопроводность стенок должна быть бесконечно велика, а при адиабатических процессах стенки должны быть нетеплопроводными

Коэффициент полезного действия цикла будет представлять собой отношение работы к затрате тепла, т. е.

$$\eta = l/q_1 = (q_1 - q_2)/q_1 = (T_1 - T_2)/T_1 = 1 - T_2/T_1.$$

Термический коэффициент полезного действия цикла Карно максимален по сравнению с КПД любого цикла, осуществляемого в одном и том

же интервале температур рабочего тела. Он будет тем больше, чем выше температура горячего источника теплоты и ниже температура холодного теплоприемника. В данном случае под температурами следует понимать среднеинтегральные значения, представляющие отношение количества теплоты, подводимой к рабочему телу или отводимой от него, к приращению энтропии тела. Величина термического КПД цикла не зависит от свойств рабочего тела. Она определяется только температурами T_1 и T_2 . Если эти температуры будут одинаковыми, т. е. $T_1 = T_2 = T_0$, то КПД цикла будет равен нулю. Следовательно, нельзя получить работу от одного источника теплоты, имеющего температуру T_0 .

Максимального значения КПД достигает только в полностью обратимых циклах. Так как реальные циклы необратимы, то их КПД будет всегда ниже КПД обратимых циклов. Сравнение обратимых и необратимых циклов дает возможность сделать заключение о совершенстве анализируемого реального цикла.

В обратном цикле затрачиваемая внешняя работа сжатия превышает работу расширения на величину, пропорциональную площади $1 - 4 - 3 - 2 - 1$ внутри замкнутой линии цикла. Эта работа превращается в теплоту, которая вместе с теплотой q_2 передается источнику, имеющему температуру $T_1 = T_2$.

Следовательно, затратив на осуществление обратного цикла работу l , можно передать от холодного тела к более нагретому теплоту q_2 . Теплота, получаемая теплоприемником, $q_1 = q_2 + l$.

В этом цикле передача от источника с низкой температурой к другому источнику, имеющему более высокую температуру, обязательно требует затраты энергии, т. е. цикл не может совершаться даровым процессом без компенсации. Эффективность цикла оценивается его холодильным коэффициентом (ε), определяющим количество теплоты, отнимаемой от холодного источника, единицей работы.

$$\varepsilon = q_2 / l = q_2 / (q_1 - q_2) = T_2 / (T_1 - T_2).$$

Холодильный коэффициент цикла в отличие от термического КПД всегда больше единицы. Он также не зависит от свойств рабочего тела.

7.2. Сжатие газа в компрессорах

В технике широкое распространение получили сжатые газы. Машины для сжатия и перемещения сжатых газов по трубопроводам называют **компрессорами**. По конструкции их подразделяют на поршневые и центробежные. Процессы сжатия воздуха в тех и других компрессорах описываются примерно одними и теми же уравнениями. Поэтому ниже подробно рассмотрены процессы сжатия в **поршневом компрессоре** (рис. 7.3).

В цилиндре 1 движется поршень 2. В торцовых стенках цилиндра имеются всасывающие клапаны B_1 и B_2 , а также нагнетательные клапаны H_1 и H_2 (рис. 7.3, а). Поршень совершает возвратно-поступательное движение. Если, например, поршень движется справа налево, то в левой половине газ вначале сжимается, а затем через выпускной клапан H_1 поступает в сеть или в сосуд (ресивер), исключая колебания давления газа в сети при перемещении поршня в цилиндре. В правую часть цилиндра воздух всасывается через клапан B_2 . При обратном движении поршня вправо газ сжимается, а затем удаляется из цилиндра через клапан H_2 . В это время в левую часть цилиндра через всасывающий клапан B_1 поступает новый объем газа. Затем поршень вновь начинает двигаться влево, и цикл повторяется. При сжатии газа происходит его нагревание. С целью отвода теплоты стенки цилиндра имеют водяное охлаждение 3.

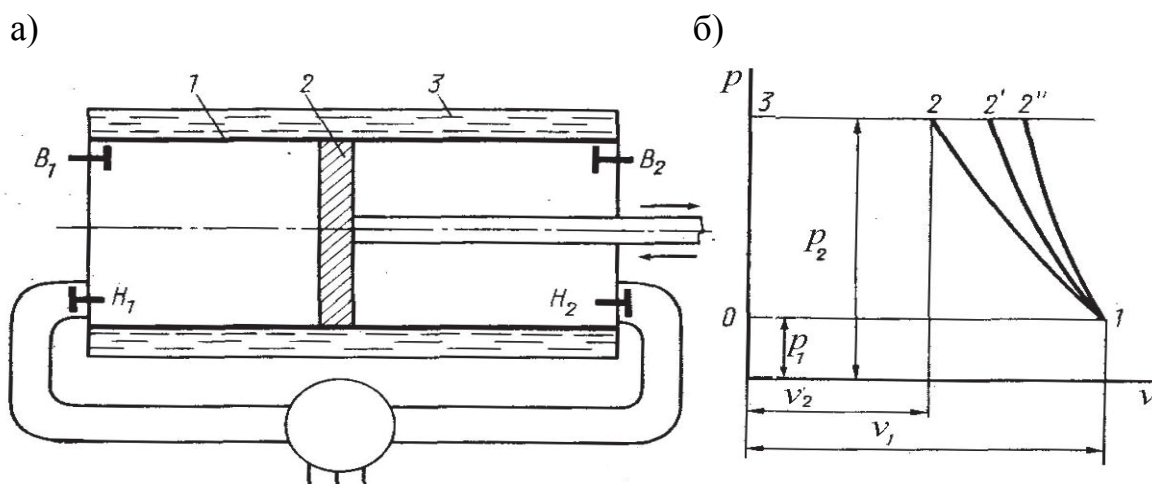


Рис. 7.3. Сжатие газа в компрессоре: а – схема компрессора; б – теоретический цикл сжатия в координатах $p-v$

При проектировании компрессоров необходимо определить работу, затрачиваемую на сжатие 1 кг воздуха. Рассмотрим теоретический цикл в одной части цилиндра. Примем, что в цилиндре нет вредного пространства (весь объем цилиндра является рабочим пространством), а также нет трения поршня о стенки цилиндра. Кроме того, примем, что потери энергии при дросселировании газа в клапанах отсутствуют. При движении поршня вправо в левую часть поступает воздух при постоянном внешнем давлении p_1 , что на графике $p-v$ изображается линией $0-1$, называемой линией всасывания. Это не линия процесса, так как изменения давления и температуры воздуха при перемещении поршня не происходит. При движении поршня влево вначале происходит закрытие клапана B_1 , а затем сжатие воздуха в соответствии с линией $1-2$. Давление воздуха повышается от p_1 до p_2 . При дальнейшем движении поршня влево сжатый воздух при постоянном давлении выталкивается из цилиндра через клапан H_1 . Это изображается линией

нагнетания 2 – 3. Затем клапан Н₁ закрывается, при ходе поршня вправо вновь открывается клапан В₁ (линия 3 – 0), и процесс повторяется.

Процесс сжатия газа в зависимости от условий теплообмена между ним и стенками цилиндра в общем случае может быть описан уравнением политропы, т. е. $p v^k = \text{const}$. Он может осуществляться по изотерме ($n = 1$, линия 1 – 2), политропе ($1 < n < k$, линия 1 – 2') и адиабате ($n = k$, линия 1 – 2'') (рис. 7.3, б). Если давление $p_2 = \text{const}$, то можно записать, что $v_2^n = \text{const}$. Очевидно, что точка 2, характеризующая конец процесса сжатия, будет наиболее близка к оси ординат в изотермическом процессе и наиболее удалена от нее в адиабатном. Работа, необходимая для компрессии 1 кг газа, складывается из работ всасывания $p_1 v_1$, собственно сжатия $\int_1^2 p dv$ и выталкивания $p_2 v_2$. Первая работа положительна, а остальные отрицательны, так как $dq < 0$.

Поэтому работа сжатия единицы массы газа в компрессоре

$$l_{\text{сж}} = p_1 v_1 - \int_1^2 p dv - p_2 v_2.$$

Используя уравнения для определения работы в изотермном, адиабатном и политропном процессах, можно записать, что

$$l_{\text{сж}} = p_1 v_1 - p_1 v_1 \ln(p_2/p_1) - p_2 v_2 = -p_1 v_1 \ln(p_2/p_1) \text{ при } n = 1 (T = \text{const});$$

$$l_{\text{сж}} = p_1 v_1 - [1/(k - 1)](p_2 v_2 - p_1 v_1) - p_2 v_2 = -[k/(k - 1)](p_2 v_2 - p_1 v_1) \text{ при } n = k (q = \text{const});$$

$$l_{\text{сж}} = -[n/(n - 1)](p_2 v_2 - p_1 v_1) \text{ при } 1 < n < k.$$

Если принять за единицу величину работы, затрачиваемой на сжатие 1 кг газа в изотермическом процессе, то в политропном процессе при $n = 1, 2$ она увеличивается на 20 %, а при адиабатном процессе при $n = 1,4$ – на 40 %. Чем больше теплоты отводится от стенок цилиндра, тем процесс сжатия будет ближе к изотермическому процессу.

Для секундной подачи воздуха последние три уравнения определяют теоретическую мощность привода компрессора.

При сжатии газа происходит его нагрев. Так, если начальные параметры воздуха $p = 1$ МПа, $T = 300$ К, то при сжатии его по адиабате до 12 МПа он нагревается до 610 К. Нагрев воздуха приводит к выгоранию смазки, что существенно увеличивает потери мощности на преодоление трения поршня о стенки цилиндра.

Практически в одноступенчатом компрессоре давление газа не превышает 12 МПа. Обычно оно равно 6...7 МПа. Для получения более высокого давления компрессоры изготавливают многоступенчатыми. На рис. 7.4 приведены схема и диаграмма трехступенчатого компрессора. Газ вначале сжимают в первом цилиндре (I ступень), затем охлажденный в первом

холодильнике X_1 газовый поток поступает к всасывающим клапанам второго цилиндра (II ступень). После сжатия во II ступени газ вновь охлаждается в холодильнике и поступает к третьему цилиндру (III ступень) (рис. 7.4, а).

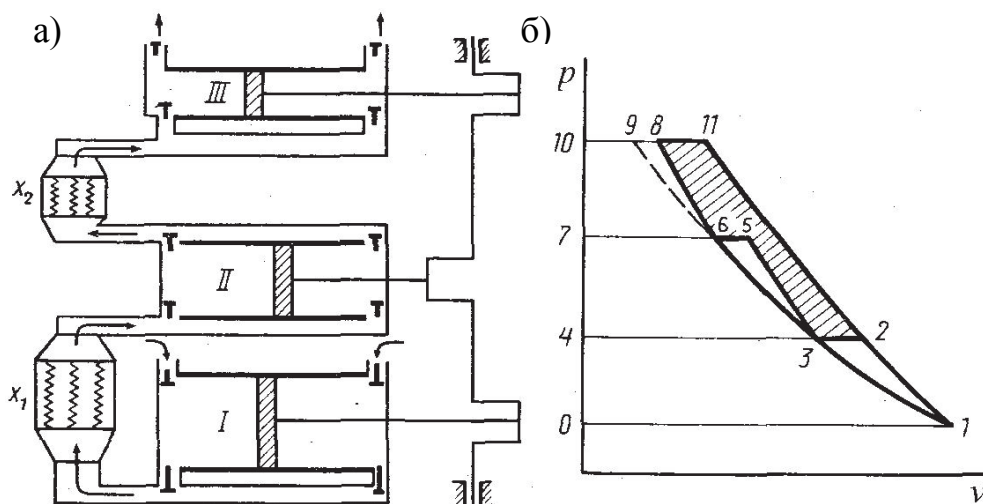


Рис. 7.4. Сжатие газа в трехступенчатом компрессоре:
а – схема компрессора; б – теоретический цикл сжатия
в координатах $p-v$

Затем газ поступает в ресивер или сеть. Процесс сжатия в таком компрессоре изображен в системе координат $p-v$ (рис. 7.4, б). На диаграмме выделены следующие стадии: $0-1$ – всасывание газа; $1-2$ – сжатие в первом цилиндре; $2-3$ – охлаждение газа в первом холодильнике; $2-4$ – нагнетание в холодильнике X_1 ; $4-3$ – всасывание охлажденного воздуха во второй цилиндр; $3-5$ – сжатие газа во втором цилиндре; $5-6$ – охлаждение во втором холодильнике X_2 , $5-7$ – нагнетание воздуха во второй холодильник; $7-6$ – всасывание газа в третий цилиндр; $6-8$ – сжатие в третьем цилиндре; $8-10$ – нагнетание воздуха в сеть.

Если бы процесс сжатия осуществлялся по изотерме $1-3-6-9$, то работа сжатия была бы минимальной. При сжатии в одноступенчатом компрессоре по линии $1-11$ величина работы определялась бы площадью $0-1-11-10-0$. Работа сжатия реального процесса с использованием двух холодильников пропорциональна площади $1-2-3-5-6-8-10-0-1$. Поэтому заштрихованная площадь $2-3-5-6-8-11-2$ диаграммы пропорциональна выигрышу в работе при использовании двух промежуточных холодильников.

Центробежные компрессоры отличаются от поршневых непрерывностью действия и, кроме того, повышенной скоростью газового потока на выходе.

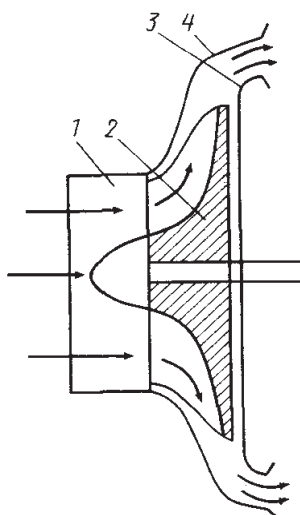


Рис. 7.5. Схема осевого компрессора

Воздух из окружающей среды поступает вначале во входной патрубок 1 центробежного вентилятора, а затем на лопатки вращающегося рабочего колеса 2 (рис. 7.5). За счет центробежных сил частицы воздуха отбрасываются к периферии колеса и затем попадают в диффузор 3 и выходной патрубок 4. В диффузоре происходит торможение потока, что сопровождается повышением давления воздуха.

С целью получения повышенного давления используют многоступенчатые компрессоры. Воздух, выходящий из первой ступени сжатия центробежного компрессора, поступает поочередно в несколько последующих ступеней. При сжатии удельный объем воздуха уменьшается. Так как вал компрессора с насаженными на него лопатками имеет определенную угловую скорость, то диаметры каждого последующего колеса всегда меньше диаметра предыдущего колеса.

8. ЭЛЕМЕНТЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

8.1. Задачи статистической термодинамики

Техническая термодинамика рассматривает энергию и вещество в качестве непрерывных функций определенных параметров (давление, температура, объем и др.), которые характеризуют их в целом и не имеют смысла в применении к отдельным частицам, составляющим вещество.

Термодинамические методы исследования тепловых процессов наглядны и дают достоверные результаты; подтверждаемые многочисленными опытами. Вместе с тем эти методы из-за своей макроскопичности не могут раскрыть физической, молекулярной сущности тепловых процессов, так как рассмотрение вещества в виде непрерывной функции с какими-то едиными параметрами не соответствует реальной действительности: вещество является совокупностью огромного числа частиц, каждой из которых приписывается определенный вес. Совокупность частиц можно называть ансамблем или системой, а каждая частица может рассматриваться в качестве подсистемы.

Макроскопические свойства веществ в своей основе определяются микроскопическими процессами взаимодействия (столкновениями) между частицами ансамбля, а также процессами взаимодействия частиц с различными внешними силовыми полями. Для описания свойств таких ансамблей можно использовать динамические процессы многих тел, их составляю-

щих. При этом каждое тело можно считать либо точечной частицей, либо микрочастицей, обладающей лишь небольшим числом внутренних степеней свободы. Вместе с тем ясно, что свойства ансамбля нельзя представить в виде простой суммы динамических и энергетических характеристик всех отдельных частиц.

Установление характера связей макроскопических свойств системы с микроскопическими явлениями, протекающими в ней постоянно, является главной задачей статистической физики.

Задачей статистической термодинамики как составной части статистической физики является изучение особенностей и макроскопических характеристик различных тепловых и энергетических процессов на основе молекулярно-кинетического подхода к изучаемым явлениям. Так как движения молекул, атомов, ионов и электронов из-за постоянных столкновений друг с другом происходят хаотично, то характер этих движений следует рассматривать не индивидуально, а только усредненно, т. е. статистическими методами.

При изучении тепловых и энергетических свойств макроскопических систем, состоящих из большого числа частиц, находящихся в состоянии статистического равновесия или близком к нему, техническая и статистическая термодинамика дополняют друг друга.

8.2. Функции распределения

В термодинамике рассматривается усредненное движение, так как всем частицам объема dV приписывается одинаковая скорость перемещения. В действительности же движение частиц является беспорядочным, они постоянно сталкиваются друг с другом и поэтому имеют скорости, различные по модулю и направлению. С помощью статистических методов можно определить закон распределения частиц по скоростям, который оказывается вполне конкретным (несмотря на хаотичность движения частиц).

Распределение частиц по скоростям устанавливается функцией распределения $f(w)$, показывающей среднее по времени число частиц данного вида в данном элементе объема, которые имеют скорости, лежащие в заданном интервале.

Практическое значение функции распределения $f(w)$ состоит в том, что любая величина, явно зависящая от скорости частиц и, следовательно, от $f(w)$, представляет собой некоторую среднюю характеристику газа. Действительно, полное число частиц всех скоростей в элементе объема определяется интегралом

$$n = \int f(w)dw, \quad (8.1)$$

с помощью которого можно вычислить среднюю скорость частиц в элементе объема

$$w = \frac{1}{n} \int wf(w)dw = \int wf(w)dw / \int f(w)dw,$$

а следовательно, и среднюю кинетическую энергию частиц с одинаковой массой m

$$\frac{mw^{-2}}{2} = \frac{m}{2n} \int w^2 f(w)dw,$$

среднюю плотность вещества

$$\rho(r,t) = m \int f(w)dw,$$

среднюю плотность электрического тока (для плазмы)

$$j = \sum Z_i e \int w_i f_i(w)dw,$$

где r - координата; t – время; w_i – скорость ионов; $Z_i e$ – заряд иона.

Таким образом, при известной функции распределения все макроскопические характеристики среды определяются однозначно. При этом следует учитывать, что для среды, имеющей в своем составе несколько видов частиц, функции распределения необходимо определять отдельно для каждого из этих видов.

Для рассмотрения многих теоретических и прикладных задач очень важным является распределение совокупности частиц, находящихся в тепловом равновесии.

Если большое число частиц находится в ограниченном пространстве в котором не действуют какие-либо дополнительные силы, и каждая из частиц взаимодействует с другими в течение продолжительного времени, то в системе установится равновесное состояние и соответствующее ему распределение частиц по скоростям. В этом состоянии число частиц, скорость которых при столкновениях увеличивается, будет равно числу частиц, скорость которых в результате столкновений уменьшается. Выражение для функции распределения частиц по скоростям в системе, находящейся в тепловом равновесии, было получено Дж. К. Максвеллом.

В равновесном стационарном состоянии число частиц с данными значениями скорости, несмотря на столкновения друг с другом, остается в системе неизменным. Следовательно, в этом случае можно принять, что столкновения между частицами не влияют на вид функции распределения. Обычно такое состояние называют состоянием *статистического равновесия*.

При этих условиях в соответствии с теорией вероятности

$$f(w_1)f(w_2) = f(w_3)f(w_4), \tag{8.2}$$

где $f(w_1)$ и $f(w_2)$ – число частиц со скоростями w_1 и w_2 до столкновения друг с другом; $f(w_3)$ и $f(w_4)$ – число частиц со скоростями w_3 и w_4 после столкновения. Если в качестве аргумента функции распределения взять квадрат скорости, то выражение (8.2) получит вид

$$f(w_1^2)f(w_2^2) = f(w_3^2)f(w_4^2). \quad (8.3)$$

К процессу столкновения этих частиц применим закон сохранения энергии. В этом случае

$$w_1^2 + w_2^2 = w_3^2 + w_4^2. \quad (8.4)$$

С учетом выражений (8.3) и (8.4) имеем

$$\ln f(w_1^2) + \ln f(w_2^2) = \ln f(w_3^2) + \ln f(w_4^2).$$

После дифференцирования по w_1^2 и w_2^2 получим

$$\frac{df(w_1^2)}{f(w_1^2)} dw_1^2 = \frac{df(w_2^2)}{f(w_2^2)} dw_2^2. \quad (8.5)$$

Скорости w_1 и w_2 были выбраны произвольно, в связи с чем можно сделать выводы о постоянстве выражения (8.5), т. е.

$$\frac{df(w^2)}{f(w^2)} dw^2 = -\beta$$

или после интегрирования

$$f(w^2) = A \exp(-\beta w^2). \quad (8.6)$$

Постоянную интегрирования A можно найти с помощью выражений (8.1) и (8.6), записанных вдоль одной из координатных осей, например x :

$$n = A \int_{-\infty}^{+\infty} w^2 \exp(-\beta w_x^2) dw_x$$

Так как

$$\int_{-\infty}^{+\infty} w^2 \exp(-\beta w_x^2) dw_x = (\pi/\beta)^{1/2},$$

то $A = n(\beta/\pi)^{1/2}$. Если при этом учесть три степени свободы, то

$$A = n(\beta/\pi)^{3/2}.$$

Значение β можно найти, если применить уравнение, определяющее давление газа на стенки сосуда, в который он заключен. Так как $pV = NkT$, то $p = nkT$, где $n = N/V$. С другой стороны, давление p можно подсчитать в виде интеграла произведения числа частиц, ударяющихся о стенку, на

значение импульса, передаваемого при этих столкновениях в единицу времени:

$$p = n(\beta/\pi)^{3/2} \int_{-\infty}^{+\infty} 2mw \exp(-\beta w^2) w dw,$$

где $\beta = m/(2kT)$.

С учетом полученных выражений равновесная максвелловская функция распределения частиц по скоростям принимает вид

$$f_0(w) = n[m/(2\pi kT)]^{3/2} w^2 \exp[-mw^2/(2kT)]. \quad (8.7)$$

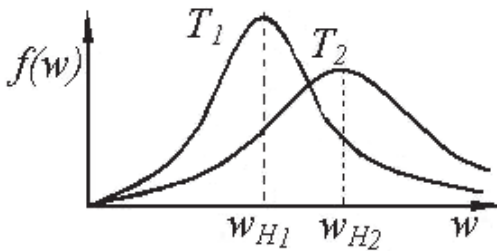


Рис. 8.1. Изменение максвелловской функции распределения по скоростям при различных температурах ($T_1 < T_2$)

График (рис. 8.1) показывает, что при некоторых значениях скорости w_{H1} и w_{H2} функции распределения частиц по скоростям при разных температурах имеют свои максимумы. Эта скорость называется наиболее вероятной, так как частицы со скоростью, близкой к w_H , чаще всего встречаются в массе частиц. При этом следует заметить, что число частиц с очень большими и очень малыми скоростями оказывается сравнительно небольшим, но они тем не менее всегда имеются в любой системе. Для

определения наиболее вероятной скорости w_H необходимо приравнять нулю производную от $f_0(w)$, т.е.

$$\frac{d}{dw} f_0(w) = 2w \left[1 - \frac{mw^2}{2kT} \right] \exp\left(-\frac{mw^2}{2kT}\right) = 0,$$

откуда

$$w_H = (2kT/m)^{1/2}.$$

Средняя \bar{w} скорость частиц ансамбля определяется соотношением

$$\bar{w} = \frac{1}{n} \int_{-\infty}^{+\infty} w f_0(w) dw = (8kT/(\pi m))^{1/2}.$$

Так как $\bar{w}^2 = \frac{1}{n} \int_{-\infty}^{+\infty} w^2 f_0(w) dw = 3kT/m$, то среднеквадратическая скорость

рость

$$(\bar{w}^2)^{1/2} = (3kT/m)^{1/2}.$$

Сравнение полученных выражений показывает, что относительные значения трех характерных скоростей близки между собой:

$$w_n: \bar{w}: (w^2)^{1/2} = 1:1,13:1,22.$$

Максвелловское распределение частиц по скоростям справедливо для случая, когда полная энергия частиц совпадает с их кинетической энергией поступательного движения.

Однако на практике на ансамбль частиц часто действуют также внешние силовые потенциальные поля. В этом случае полная энергия частиц $E = E_k + E_{\text{пот}}$, где $E_k = mw^2/2$ – кинетическая энергия поступательного движения; $E_{\text{пот}}$ – потенциальная энергия во внешнем силовом поле, зависящая от координат. С учетом этого выражение (8.7) получит вид

$$f(w, r) = n[m/(2\pi kT)]^{3/2} w^2 e^{-mw^2/(2kT) - E_{\text{пот}}/(2kT)}.$$

Распределение частиц, удовлетворяющее этому выражению и называемое **распределением Максвелла–Больцмана**, можно рассматривать в качестве произведения вероятностей двух независимых событий: вероятности данного значения скорости

$$f_1(w) = n[m/(2\pi kT)]^{3/2} w^2 e^{-mw^2/(2kT)} \quad (8.8)$$

и вероятности, отвечающей данному значению потенциальной энергии,

$$f_2(w) = n_0 e^{-E_{\text{пот}}/(2kT)}, \quad (8.9)$$

где n_0 – плотность частиц в плоскости $r = 0$.

Выражение (8.8) описывает распределение частиц в пространстве скоростей и является уже известным распределением Максвелла. Выражение (8.9), описывающее распределение частиц в силовом потенциальном поле, называется **распределением Больцмана**.

Одним из наиболее часто встречающихся случаев больцмановского распределения является распределение частиц в поле сил тяготения $E_{\text{пот}} = mgh$. При этом $n = n_0 e^{-mgh/(2kT)}$. Полученное выражение называется **барометрической формулой**.

8.3. Кинетическое уравнение Больцмана

Зависимость изменения функции распределения от времени, координат и скорости определяется кинетическим уравнением. Так как в реальных системах взаимодействия между частицами очень многообразны, то для описания таких систем обычно используются приближенные методы, среди которых наибольшее распространение получило кинетическое уравнение Больцмана. Оно описывает поведение функции распределения в приближении дискретного парного взаимодействия между частицами системы.

В этом случае $df(w)/dt = f_{ст}$, где $f_{ст}$ – так называемый интеграл столкновений, который учитывает изменение функции распределения (числа частиц) в результате парных соударений. При отсутствии столкновений движение частиц и изменение функции распределения определяются только внешними полями и значениями $f_{ст} = 0$. Тогда

$$df(w)/dt = f(w + dw, r + dr, t + dt) - f(w, r, t) = 0.$$

Учитывая, что $dw/dt = F/M$ и $dr/dt = w$, получаем

$$df(w)/dt = df/dt + w df/dr + F/M df/dw,$$

где F – сила, действующая на частицу массой M ; r – координата; t – время.

Это бесстолкновительное кинетическое уравнение, или, как его часто называют, кинетическое уравнение без правой части. Динамика всей системы в этом случае определяется силой F .

Если же столкновения между частицами существенны, то правая часть кинетического уравнения должна отражать скорость изменения функции распределения, вызываемую столкновениями, поэтому

$$\partial f / \partial t + w \partial f / \partial r + \frac{F}{M} \partial f / \partial w = f_{ст}.$$

Это и есть кинетическое уравнение Больцмана, или кинетическое уравнение с правой частью.

Известно, что столкновения стремятся перевести систему в некоторое квазиустойчивое равновесное состояние. Поэтому интеграл столкновений приближенно можно представить в виде

$$f_{ст} = (df/dt)_{ст} = [f(w) - f_0] \tau.$$

Здесь $f(w)$ и f_0 – начальная и установившаяся функции распределения; τ – характерное время установления функции распределения, по порядку величины равно времени свободного пробега частиц.

Решение уравнения Больцмана представляет немалые трудности. При современном состоянии теории функции распределения $f(w)$ удалось найти только для некоторых предельных случаев.

Пусть, например, направленные скорости частиц u много меньше хаотических (тепловых) скоростей w , т.е. $u \ll w$. В этом случае можно считать, что внешние поля на систему практически не действуют и $\partial f / \partial t = - [f(w) - f_0] \tau$ решение этого уравнения имеет вид

$$f(w) = f_0 + [f(w, 0) - f_0] e^{-t/\tau}, \quad (8.10)$$

где f_0 – максвелловская функция распределения; $f(w, 0)$ – функция распределения частиц по скоростям в начальный момент времени.

Из выражения (8.10) видно, что система стремится к равновесному максвелловскому состоянию за время, близкое по порядку времени между соседними соударениями частиц.

Если же длина свободного пробега частиц l много больше характерного размера системы L ($l \gg L$), то это случай бесстолкновительной системы, для которой справедливо кинетическое уравнение без правой части. Случай, когда $l \ll L$, характерен для сплошной среды, в которой времена свободного пробега частиц τ малы, и в системе достаточно быстро устанавливается максвелловское распределение.

8.4. Квантовая статистика

В классической механике состояние любой системы однозначно определяется координатами и импульсами всех её частиц, если для какого-то момента времени эти параметры заданы. В квантовой механике дело обстоит значительно сложнее, так как координата и импульс, энергия и время, а также другие пары динамических величин, характеризующих состояние любой микрочастицы, не могут одновременно иметь строго определенные значения.

Эта ситуация называется принципом неопределенности Гейзенберга, смысл которого характеризуется соотношениями $\Delta p \Delta x > \hbar$ и $\Delta E \Delta \tau > \hbar$, где \hbar – постоянная Планка; Δp , Δx , ΔE и $\Delta \tau$ – меры неопределенности импульса, координаты, энергии и времени соответственно. Следовательно, в квантовой механике определяется лишь вероятность нахождения системы в каком-то одном состоянии из числа многих возможных, что отражает дискретный характер энергетических состояний системы.

Пусть, например, в большой системе, состоящей из подсистем, осуществляется обмен различными формами энергии. В этом случае каждая из подсистем может принимать свое индивидуальное значение энергии E_j и тогда полная энергия системы $E = \sum_{j=1}^N E_j$.

Однако из-за принципа неопределенности макросостояние любой подсистемы, а следовательно, и всей системы в целом, в каждый момент времени не может характеризоваться каким-то определенным значением энергии E .

Поэтому можно только утверждать, что энергия подсистемы (или системы) определяется каким-то достаточно узким интервалом между E и $E + \Delta E$, где $E \gg \Delta E$. Кроме того, все состояния с различной энергией характеризуются и различными вероятностями. Если нескольким различным состояниям системы отвечает одна и та же энергия, то такие состояния называются *вырожденными*, а число состояний с одной и той же энергией называют *кратностью вырождения* или *статистическим весом*.

Величина ΔE достаточно мала, поэтому в интервале энергий $E + \Delta E$ все состояния системы могут быть приняты равновесными. Пусть Q_m – вероятность нахождения системы в определенном энергетическом состоянии. Эта вероятность равна отношению числа возможных состояний, при которых система имеет энергию в интервале $[E_m - (E_m \pm \Delta E)]$, к общему числу состояний системы

$$Q_m = [\eta(E_m; \Delta E)] / \eta(E; \Delta E) = \exp[\ln \eta(E_m) - \ln \eta(E)] \text{ или}$$

$$Q_m = \frac{g_i \exp(-\beta E_m)}{\sum g_i \exp(-\beta E_m)} = \frac{g_i}{Z} \exp(-\beta E_m), \quad (8.11)$$

где
$$Z = \sum g_i e^{-\beta E_m} = \sum g_i e^{-\beta(E_1 + E_2 + \dots + E_i)} - \quad (8.12)$$

статистическая сумма термодинамической системы, определяемая суммированием по энергетическим состояниям; E_1, E_2, \dots, E_i – энергии, соответствующие различным степеням свободы системы.

В общем случае энергия атома или молекулы состоит из энергии поступательного движения $E_{\text{п}}$ и энергии внутренних степеней свободы $E_{\text{вн}}$: $E = E_{\text{п}} + E_{\text{вн}}$, а статистическая сумма по состояниям имеет вид

$$Z = Z_{\text{п}} Z_{\text{вн}} = \sum g_i e^{-\beta(E_{\text{п}} + E_{\text{вн}})}.$$

Статистическая сумма по состояниям энергии поступательного движения для газа объемом V

$$Z_{\text{п}} = \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} V = N \left(\frac{k T}{p} \right) \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2}. \quad (8.13)$$

Для определения статистической суммы по состояниям внутренней энергии необходимо знать, из чего складывается энергия внутренних степеней свободы. Пусть, например, система состоит из атомов и двухатомных молекул. У атомов энергии внутренних степеней свободы складываются из энергий возбужденных электронных состояний E_0, E_1, \dots, E_m , соответствующих различным электронным конфигурациям. Статистическая сумма по возбужденным электронным состояниям в этом случае будет иметь вид

$$Z_n = g_0 e^{-\beta E_0} + g_1 e^{-\beta E_1} + \dots + g_m e^{-\beta E_m}. \quad (8.14)$$

Для многих задач можно ограничиться только первым членом, соответствующим основному состоянию $E = 0$. В этом случае

$$Z_{\text{вн}} = g_0 e^{-\beta E_0} = g_0. \quad (8.15)$$

Тогда для одноатомных газов

$$Z = g_0 V \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} = g_0 N \left(\frac{kT}{p} \right) \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2},$$

где m – относительная атомная масса; h и k – постоянные Планка и Больцмана; N – число атомов в системе.

В отличие от атомов, обладающих энергетическими состояниями только одного типа, энергия внутренних степеней свободы двухатомных молекул складывается из энергии возбужденных электронных состояний E_i , энергии колебания ядер атомов относительно друг друга E_k , энергии вращения ядер относительно центра тяжести молекулы $E_{вр}$. В этом случае

$$Z = Z_{\Pi} Z_{ВН} = Z_{\Pi} Z_i Z_k Z_{вр} = \sum g_i e^{-\beta(E_{\Pi} + E_i + E_k + E_{вр})},$$

$$\text{где } \left. \begin{aligned} Z_{\Pi} &= N \left(\frac{kT}{p} \right) \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2}, & Z_i &= \sum g_i e^{-\beta E_m} \approx g_0, \\ Z_k &= \frac{\exp\left(-\frac{h\nu}{2kT}\right)}{J \exp\left(-\frac{h\nu}{2kT}\right)}, & Z_{вр} &= \frac{8\pi J k T}{h^2} \end{aligned} \right\} (8.16)$$

где ν – частота колебаний; J – момент инерции молекулы.

Таким образом, для вычисления статистической суммы по состояниям любой системы необходимо знать допустимые состояния и уровни энергии. При вычислении этой суммы каждое состояние рассчитывается отдельно, поэтому статистическая сумма состояний N систем может быть получена из параметров, определенных для одной молекулы путем возведения в степень N :

$$Z = Z_i^N / N! = \frac{1}{N!} (Z_{\Pi} Z_i Z_k Z_{вр})^N.$$

Распределение вероятностей, как следует из определения, должно быть при этом равно единице $\sum_m Q_m = 1$.

Пусть взаимодействуют друг с другом две системы, которые находятся в тепловом равновесии и, следовательно, обладают одинаковой температурой. Из анализа выражений (8.11) и (8.12) видно, что у таких систем одинаковы значения параметра β . Можно показать, что параметр β является функцией температуры и равен $\beta = 1/(kT)$. Это дает возможность

представить распределение любых систем (молекул, атомов, ионов и др.) по энергетическим состояниям в виде

$$N_m = N g_i e^{-E_m/(kT)} / \sum g_i e^{-E_m/(kT)} . \quad (8.17)$$

Выражения (8.11) и (8.17) являются различными формами записи *квантового* канонического *распределения Гиббса*, которое характеризует распределение вероятностей различных состояний систем, находящихся в статистическом равновесии.

Распределение Гиббса позволяет определять среднее значение любого физического параметра, явно зависящего от состояния системы. Так, если какой-то параметр при энергии E_m имеет значение Q_m , то выражение для определения его среднего значения получит вид

$$\bar{Q} = \frac{g_i e^{-E_m/(kT)}}{\sum g_i e^{-E_m/(kT)}} \sum Q_m = \frac{1}{Z} g_i e^{-E_m/(kT)} \sum Q_m .$$

Для систем с большим числом частиц распределение Гиббса имеет резкий максимум при некотором значении энергии. Состояние, отвечающее этому максимуму, является наиболее вероятным, и именно оно вносит основной вклад в среднее значение любого параметра. Если систему составляют молекулы идеального газа, то распределение Гиббса переходит в распределение Больцмана (8.9).

8.5. Определение термодинамических параметров статистическими методами

Статистическая термодинамика позволяет определить значения термодинамических параметров любой системы с использованием полученных зависимостей и статистических характеристик. Как уже отмечалось, одной из важнейших характеристик термодинамических систем является статистическая сумма по состояниям Z , значения которой зависят исключительно от молекулярных свойств системы, а именно: возможных энергетических состояний, температуры T и давления p . Это дает основание использовать статистическую сумму для определения значений любых термодинамических параметров. Свободная энергия F является функцией состояния системы. Поэтому статистическая сумма по состояниям может быть представлена в виде

$$Z = \sum g_i e^{-E_m/(kT)} = e^{-E/(kT)}$$

Отсюда

$$F = -kT \ln Z . \quad (8.18)$$

Выражение (8.18) является основным для определения термодинамических параметров статистическими методами, с помощью которых, учитывая известные связи свободной энергии с термодинамическими параметрами, можно найти:

- уравнение состояния системы

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = kT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T = \frac{kT}{Z}\left(\frac{\partial Z}{\partial V}\right)_T; \quad (8.19)$$

- энтропию

$$S = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = k\left[\ln Z + T\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V\right] = k\left[\ln Z + \frac{T}{Z}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V\right]; \quad (8.20)$$

- внутреннюю энергию

$$U = -T^2 \frac{d}{dT}\left(\frac{F}{T}\right)_V = kT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V = \frac{kT^2}{Z}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V; \quad (8.21)$$

- энтальпию

$$H = kT\left[\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln V}\right)_T + \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln T}\right)_V\right]; \quad (8.22)$$

- теплоемкость при постоянном объеме

$$C_V = \frac{kT}{Z}\left[2\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_V + T\left(\frac{\partial^2 Z}{\partial T^2}\right)_V\right]; \quad (8.23)$$

- теплоемкость при постоянном давлении

$$C_P = \frac{kT}{Z}\left[2\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P + T\left(\frac{\partial^2 Z}{\partial T^2}\right)_P\right]; \quad (8.24)$$

- изобарно-изотермный потенциал

$$G = F + pV = kT\left[\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln U}\right)_T - \ln Z\right]. \quad (8.25)$$

Таким образом, при известном выражении для статистической суммы Z любой системы ее термодинамические параметры определяются выражениями (8.18) – (8.25) однозначно.

В предыдущем подразделе было показано, что статистическая сумма по состояниям любой системы $Z = Z_{\text{п}}Z_{\text{вн}}$, при этом статистическая сумма по состояниям энергии поступательного движения $Z_{\text{п}}$ определяется выражением (8.13), а внутренней энергии $Z_{\text{вн}}$ – выражениями (8.14), (8.15),

(8.16). Поэтому для получения расчетных выражений формулу (8.18) свободной энергии следует записать в виде

$$F = -kT(\ln Z_H + \ln Z_{BH})$$

или

$$F = F_0 + F_n + F_{BH} = -kT \ln \left[V \frac{(2\pi kT)^{3/2}}{h^3} \right] - kT \ln Z_{BH}, \quad (8.26)$$

где слагаемое $F_n = -kT \left[\ln V (2\pi mkT)^{3/2} / h^3 \right]$ соответствует поступательному движению, а слагаемое $F_{BH} = -kT \ln Z_{BH}$ – энергии внутренних степеней свободы атомов или молекул. Тогда выражения для основных термодинамических параметров (8.26) и (8.19) – (8.25) примут следующий вид:

- уравнение состояния

$$p = \frac{kT}{V} + \frac{kT}{Z_{BH}} \left(\frac{dZ_{BH}}{dV} \right);$$

- внутренняя энергия

$$U = U_0 + \frac{3}{2} kT + \frac{kT^2}{Z_{BH}} \left(\frac{dZ_{BH}}{dT} \right);$$

- энтальпия

$$H = H_0 + \frac{5}{2} kT + \frac{kT^2}{Z_{BH}} \left(\frac{dZ_{BH}}{dT} \right);$$

- энтропия

$$s = k \ln \left[V \frac{(mkT)^{3/2}}{h^3} \right] + \frac{5}{2} k + k \ln Z_{BH} + \frac{kT}{Z_{BH}} \left(\frac{dZ_{BH}}{dT} \right);$$

- теплоемкость при постоянном объеме

$$C_V = \frac{3}{2} k + 2 \frac{kT}{Z_{BH}} \left(\frac{dZ_{BH}}{dT} \right) + \frac{kT^2}{Z_{BH}} \left(\frac{d^2 Z_{BH}}{dT^2} \right);$$

- теплоемкость при постоянном давлении

$$C_P = \frac{5}{2} k + 2 \frac{kT}{Z_{BH}} \left(\frac{dZ_{BH}}{dT} \right) + \frac{kT^2}{Z_{BH}} \left(\frac{d^2 Z_{BH}}{dT^2} \right);$$

- изобарно-изотермный потенциал

$$G = H_0 - kT \ln \left[V \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \right] - kT \ln Z_{BH}.$$

Определяя термодинамические параметры статистическими методами, следует помнить, что для одноатомных газов $Z_{\text{вн}} = g_0$, но для двухатомных молекул выражение $Z_{\text{вн}}$ гораздо сложнее (см. соотношения (8.16)).

9. ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ

Термодинамика необратимых процессов как раздел теоретической физики возникла в результате дальнейшего развития и обобщения положений классической термодинамики. Начало теории было положено в работах Ларса Онзагера, где была сформулирована линейная феноменологическая термодинамика необратимых процессов.

Важным этапом развития термодинамики необратимых процессов явились поиски вариационной формулировки феноменологической теории для линейной термодинамики. В целом к настоящему времени линейная термодинамика необратимых процессов достигла своего логического завершения, получив строгое статистическое обоснование. Дальнейшее развитие теории связано с проблемой построения термодинамики нелинейных процессов, рассматривающей системы, далекие от состояния термодинамического равновесия.

9.1. Общие положения термодинамики необратимых процессов

Классическая термодинамика устанавливает связи экстенсивных параметров системы: энтропии S , внутренней энергии U , объема V , массы k -го компонента m_k в n -компонентной системе и интенсивных величин: температуры T , давления p , химического потенциала k -го компонента μ_k — в форме соотношения Гиббса:

$$TdS = dU - pdV - \sum_{k=1}^n \mu_k dm_k. \quad (9.1)$$

Его обобщение на случай неравновесных систем достигается на основе принципа локального равновесия. Последний постулирует сохранение условий равновесия в элементарных объемах системы при переходе её во всем масштабе от равновесного состояния к неравновесному. По существу, предполагается справедливость соотношения Гиббса в локальной форме:

$$Td_i s = d_i u - pd_i v - \sum_{k=1}^n \mu_k d_i c_k, \quad (9.2)$$

а вместе с ним и всех соотношений и величин классической термодинамики для неравновесных систем.

Здесь d_i — оператор полной производной по времени t ,

$$s \equiv S/m, u \equiv U/m, v \equiv V/m, c_k \equiv m_k/m, \rho_k \equiv m_k/V,$$

$$m \equiv \sum_{k=1}^n m_k, \rho \equiv \sum_{k=1}^n \rho_k, 1 \equiv \sum_{k=1}^n c_k,$$

где s, u, v – удельные энтропия, внутренняя энергия и объем; m_k, ρ_k, c_k – масса, плотность и массовая концентрация (доля) k -го компонента системы; m, ρ – общие масса и плотность системы.

При наличии в системе химических реакций (релаксационных процессов) соотношение Гиббса в формулах (9.1) – (9.2) необходимо дополнить. Пусть в каждой точке системы осуществляется i химических реакций в соответствии с уравнениями

$$\sum_{k=1}^j v'_{ki} m_k \leftrightarrow \sum_{k=j+1}^n v'_{ki} m_k \quad (i = 1, 2, \dots, l),$$

где v'_{ki} – стехиометрический коэффициент k -го компонента системы в i -й реакции. Причем, по определению, коэффициент v'_{ki} положителен, если находится в правой части уравнения ($k = j + 1, \dots, l$), и отрицателен, если находится в левой части ($k = 1, 2, \dots, j$). В каждой i -й реакции выполняется закон сохранения массы

$$\sum_{k=1}^n v'_{ki} m_k = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, l).$$

В этой связи целесообразно ввести новые стехиометрические коэффициенты

$$v_{ki} = v'_{ki} m_k / \sum_{k=j+1}^n v'_{ki} m_k \quad (i = 1, 2, \dots, l; k = 1, 2, \dots, n)$$

и переписать закон сохранения массы для отдельной реакции в форме

$$\sum_{k=1}^n v_{ki} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, l).$$

Одновременно новые коэффициенты v'_{ki} упрощают запись локальных скоростей химических реакций в непрерывной системе. Так, если $\omega_i \equiv \rho \partial_t \xi_i \equiv \rho \xi_i$ – скорость i -й химической реакции, имеющая размерность массы на единицу объема в единицу времени, а $0 \leq \xi_i \leq 1$ – степень завершенности (полноты) i -й химической реакции (релаксационного процесса), то справедливы следующие соотношения:

$$d_t m_k = \sum_{i=1}^l v_{ki} m d_t \xi_i = \sum_{i=1}^l v_{ki} \omega_i V \quad (k = 1, 2, \dots, n),$$

$$d_t \rho_k = \sum_{i=1}^l v_{ki} \rho d_t \xi_i = \sum_{i=1}^l v_{ki} \omega_i \quad (k = 1, 2, \dots, n),$$

$$\begin{aligned}
d_t c_k &= \sum_{i=1}^l v_{ki} d_t \xi_i \quad (k = 1, 2, \dots, n), \\
\sum_{k=1}^n \mu_k d_t m_k &= \sum_{i=1}^l A_i m d_t \xi_i = \sum_{i=1}^l A_i \omega_i V, \\
\sum_{k=1}^n \mu_k d_t \rho_k &= \sum_{i=1}^l A_i \rho d_t \xi_i = \sum_{i=1}^l A_i \omega_i, \\
\sum_{k=1}^n \mu_k d_t c_k &= \sum_{i=1}^l A_i d_t \xi_i, \\
m &= \sum_{k=1}^n m_k, \quad A_i = \sum_{k=1}^n \mu_k v_{ki} \quad (i = 1, 2, \dots, l),
\end{aligned}$$

где A_i – сродство i -й химической реакции (релаксационного процесса).

В духе принципа локального равновесия термодинамику необратимых процессов можно рассматривать как полевую теорию и формулировать для нее законы сохранения. При этом целесообразно выделить два класса термодинамических систем – непрерывные и прерывные (вентильные). К первому классу относятся системы, в которых переменные, определяющие их состояние, являются непрерывными функциями пространственных координат и времени. Второй класс включает системы, состоящие из двух и более подсистем, разделенных естественной или искусственной границей. Параметры состояния каждой подсистемы зависят только от времени (идеальное перемешивание) и при переходе от одной подсистемы к другой меняются скачком.

Для непрерывных систем законы сохранения, представленные в локальной и субстанциональной формах, имеют вид следующих балансных соотношений:

- баланс массы:

$$\partial_t \rho_k + \nabla \rho_k v_k = \sum_{i=1}^l v_{ki} \omega_i, \quad \rho \partial_t c_k + \nabla J_k = \sum_{i=1}^l v_{ki} \omega_i, \quad k = 1, 2, \dots, n), \quad (9.3)$$

$$J_k \equiv \rho_k (v_k - v), \quad v \equiv \rho^{-1} \sum_{k=1}^n \rho_k v_k, \quad \sum_{k=1}^n J_k = 0, \quad \rho \equiv \sum_{k=1}^n \rho_k, \quad \partial_t \rho - \rho \nabla v = 0;$$

- баланс заряда

$$\begin{aligned}
\partial_t (\rho q) + \nabla I &= 0, \quad \rho d_t q + \nabla j = 0, \\
q &\equiv \rho^{-1} \sum_{k=1}^n \rho_k q_k, \quad I = \rho q v + j, \quad j \equiv \sum_{k=1}^n q_k J_k;
\end{aligned} \quad (9.4)$$

- баланс импульса:

$$\begin{aligned}\partial_t(\rho v) + \nabla(\rho v v + P) &= \sum_{k=1}^n \rho_k F_k, \\ \rho d_t v + \nabla P &= \sum_{k=1}^n \rho_k F_k,\end{aligned}\quad (9.5)$$

$$F_k \equiv q_k(E + c^{-1}[v_k B]) + g + \omega^2 r + 2[v_k \omega], P = pU + \Phi;$$

- баланс полного момента количества движения:

$$\begin{aligned}\rho d_t M &= \rho d_t(M^s + M^a) = -\nabla\{[rP] + J_\omega\} + \rho[rF], \\ M^a &\equiv J\omega, \quad 2\omega_a \equiv [\nabla v], \quad M^s \equiv [rv];\end{aligned}\quad (9.6)$$

- баланс внутренней энергии:

$$\begin{aligned}\partial_t(\rho u) + \nabla(\rho u v + J_Q) &= W, \quad \rho d_t u + \nabla J_Q = W, \\ W &\equiv -P \nabla v + \sum_{k=1}^n J_k F_k;\end{aligned}\quad (9.7)$$

- баланс энтропии:

$$\partial_t(\rho s) + \nabla(\rho s v + J_s) = \theta \geq 0, \quad \rho d_t s + \nabla J_s = \theta \geq 0. \quad (9.8)$$

В выражениях (9.2) – (9.8) q_k , v_k , J_k – заряд единицы массы, скорость и диффузионный поток k -го компонента системы соответственно; q – полный заряд единицы массы; J_Q , J_s – потоки тепла и энтропии; v – скорость центра масс; P – вязкий тензор давления; p – давление; U – единичный тензор; Φ – тензор давления; F_k – вектор внешних сил, действующих на единицу массы k -го компонента системы; j , I – диффузионный и полный электрические токи; g – гравитационное ускорение; r – радиус-вектор; ω – угловая скорость вращения системы; E – вектор напряженности электрического поля; B – вектор магнитной индукции; M – полный момент количества движения единицы массы системы; M^s , M^a – внешний и внутренний моменты количества движения единицы массы системы; J – средний момент инерции частиц, образующих единицу массы системы; ω_α – угловая скорость внутреннего вращения элемента объема системы; J_ω – аксиальный вектор (антисимметричный тензор) плотности потока внутреннего момента количества движения; W – источник внутренней энергии; θ – локальное производство энтропии; ∂_t – оператор частной производной по времени t .

Центральное место среди этих соотношений занимает уравнение баланса энтропии в форме (9.8), разделяющее изменения энтропии за счет взаимодействия системы с окружающей средой (J_s , I_s) и вследствие действия в элементе объема источника энтропии мощностью (θ, Θ) , обуслов-

ленного необратимыми процессами. Источник энтропии всегда положительно определен, поскольку энтропия может возникать лишь в необратимых процессах.

Построение явной формы баланса энтропии для конкретных термодинамических систем достигается подстановкой законов сохранения (9.3) – (9.7) в соотношение Гиббса в формах (9.2), (9.1). Последующее сравнение результата с (9.8) определяет явный вид выражений потока и производства энтропии.

Так, для непрерывных систем

$$J_s = T^1 J_Q - T^1 \sum_{k=1}^n \mu_k J_k >< 0,$$

$$\Theta = -T^2 J_Q \cdot \nabla T - \sum_{k=1}^n J_k \cdot \nabla (\mu_k / T) - T^1 \Phi;$$

$$\nabla v - T^1 \sum_{i=1}^l A_i d_i \xi_i + T^1 \sum_{k=1}^n J_k \{q_k(E + c^{-1}[v_k B]) + g + \omega^2 r + 2[v_k \omega]\} \geq 0;$$

для прерывных систем

$$I_s = \sum_{\alpha=1}^2 (1/T^{(\alpha)}) d_i Q_a^{(\alpha)} >< 0,$$

$$\Theta = -(d_i U_a^{(1)} - \sum_{k=1}^n \varphi_k d_i m_k^{(1)}) (1/T^{(1)} - 1/T^{(2)}) - \sum_{k=1}^n d_i m_k^{(1)} ((\mu_k^{(1)} + \varphi_k^{(1)}) / T^{(1)} - (\mu_k^{(2)} + \varphi_k^{(2)}) / T^{(2)}) - \sum_{i=1}^l (A_i^{(1)} \omega_i^{(1)} V^{(1)} / T^{(1)} + A_i^{(2)} \omega_i^{(2)} V^{(2)} / T^{(2)}) \geq 0.$$

9.2. Основы теории Онзагера

Классическая термодинамика не в состоянии предсказать поведение термодинамических систем в неравновесных превращениях, например, предсказать скорость протекания этих процессов. В качестве необратимых процессов можно рассматривать такие процессы, как теплопроводность, электропроводность, диффузия и некоторые другие. Эти процессы необратимы по своей природе, так как протекают под воздействием конечных разностей потенциалов: температуры, электрического потенциала, концентрации и т. д.

Если исключить из рассмотрения такие крайние случаи, как перенос под воздействием больших градиентов температур и концентраций, для которых применение понятий температуры, энтропии и т. п. сомнительно, то, как показывает опыт, названные выше процессы подчиняются линейным феноменологическим законам переноса градиентного типа:

- для теплопроводности это закон Фурье

$$q = -\lambda \text{grad}T$$

где q – плотность теплового потока; λ – теплопроводность; T – температура;

- для электропроводности – закон Ома

$$J = -\chi \text{grad}\varphi,$$

где J – поток электрического заряда; φ – электрический потенциал; χ – электропроводность;

- для описания процессов диффузии – закон Фика

$$J_i = -D_{ik} \text{grad}c_i,$$

где J_i – поток массы i -го компонента; D_{ik} – коэффициент диффузии i -го компонента относительно k -го компонента; c_i – массовая концентрация i -го компонента.

Эти законы, полученные на основе опыта, носят название **феноменологических**.

Теперь предположим, что два или несколько явлений переноса происходят одновременно. Известно, что в результате взаимодействия этих явлений могут возникать новые физические явления.

Так, например, взаимодействие теплопроводности и электропроводности в цепи, составленной из двух однородных (но различных) проводников электричества, спаи которых поддерживаются при различных температурах, сопровождается двумя термоэлектрическими эффектами: эффектом Зеебека и эффектом Пельтье. Другой пример: взаимодействие процессов теплопроводности диффузии в газах приводит к термической диффузии, т. е. возникает поток массы вещества под действием градиента температуры.

Математически эти эффекты учитываются добавлением новых членов в феноменологические законы переноса. Так, например, если через J_1 и J_2 обозначить потоки теплоты и вещества, а через X_1 и X_2 – градиенты температуры и концентрации, которые в дальнейшем мы будем называть **движущими силами** (или сокращенно **силами**), то феноменологические законы принимают вид

$$\begin{aligned} J_1 &= L_{11}X_1 + L_{12}X_2 \\ J_2 &= L_{21}X_1 + L_{22}X_2, \end{aligned} \quad (9.9)$$

где коэффициенты L_{11} , L_{12} называются феноменологическими (или кинетическими).

В настоящее время статистическая и кинетическая теории газов в состоянии предсказать числовые значения этих коэффициентов. Вместе с тем, как будет показано ниже, термодинамика необратимых процессов вне зависимости от особенностей молекулярного строения вещества также в состоянии указать методы вычисления этих коэффициентов.

Силы X_i являются первопричиной возникновения необратимых процессов переноса. В общем случае можно записать уравнений в виде

$$J_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k, \quad (9.10)$$

имея в виду, что любой поток J_i может быть вызван всеми силами.

Однако вначале в теории Онзагера существование уравнений (9.10) рассматривалось как опытный факт, т. е. сначала необходимо было убедиться на опыте, что уравнения (9.10) описывают исследуемое явление, и только после этого использовать аппарат термодинамики необратимых процессов. Однако можно показать, что уравнения (9.10) могут быть получены из анализа уравнения состояния для связанных внутренних степеней свободы термодинамической системы. При этом для доказательства единственным необходимым условием является справедливость уравнения переноса градиентного типа для каждой из связанных внутренних степеней свободы и отдельности (при отсутствии остальных потоков).

Теория Онзагера подразумевает, что матрица феноменологических коэффициентов L_{ik} является матрицей симметричной. Таким образом, соотношение

$$L_{ik} = L_{ki} \quad (i, k = 1, 2, \dots, n) \quad (9.11)$$

представляет собой так называемые **соотношения взаимности Онзагера**.

Для доказательства соотношения (9.11) Л. Онзагером был использован принцип микроскопической обратимости, смысл которого заключается в том, что все микроскопические законы движения частиц инвариантны к трансформации времени ($t \rightarrow -t$), так как предполагается, что не существует сил, действующих на частицы, которые являлись бы нечетными функциями.

Соотношения взаимности Онзагера (9.11) представляют собой величайшее достижение термодинамики необратимых процессов, так как позволяют на макрофизическом уровне описать сложные процессы переноса, возникающие под воздействием разнородных сил, лучше, чем любая другая феноменологическая теория. Исключение составляют химические реакции, так как при исследовании химических реакций, имеющих практический интерес, область существования линейных законов переноса весьма ограничена.

Например, при $n = 2$ выражения для потоков имеют вид

$$J_1 = L_{11} X_1 + L_{12} X_2,$$

$$J_2 = L_{21} X_1 + L_{22} X_2,$$

откуда следует, что $L_{12} = L_{21}$. А это означает, что, например, в случае сложного процесса переноса, в котором участвуют теплопроводность сов-

местно с диффузией, коэффициент, связанный с переносом теплоты под воздействием градиента концентрации, будет в точности равен коэффициенту, связанному с переносом вещества под воздействием градиента температуры.

Остается указать правило выбора потоков и сил. Поток некоторой физической величины x_i называют количеством этой величины, протекающей через единицу поверхности в единицу времени:

$$J_i = dx_i / (dF d\tau). \quad (9.12)$$

Так, например, тепловой поток q , Дж/(м²·с), согласно соотношению (9.12), будет равен

$$J_q \equiv q = dQ / (dF d\tau),$$

а поток массы вещества J , кг/(м²·с)

$$J_m \equiv j = dM / (dF d\tau).$$

В общем случае, согласно Онзагеру, в качестве потока принимается величина

$$J_i = dx_i / (dF d\tau),$$

где x_i – термодинамический параметр, представляющий собой координату состояния.

Как уже указывалось, в качестве силы принимается градиент соответствующего термодинамического потенциала. Действительно, опыт показывает, что во всех без исключения самопроизвольных процессах поток субстанции направлен в сторону убывания соответствующего термодинамического потенциала.

Так, например, жидкость течет сверху вниз, теплота самопроизвольно переходит от нагретого тела к холодному, движение газа направлено в сторону убывания давления и т. п., но никто и никогда не наблюдал обратного. Таким образом, направление переноса субстанции противоположно положительному градиенту соответствующего термодинамического потенциала.

Конкретные выражения для потоков J_i и сил X_i Онзагер предложил определять из выражения для скорости возникновения энтропии в неравновесных процессах

$$\sigma_S = \partial s / \partial \tau = \sum_1^n J_i X_i, \quad (9.13)$$

полученного в результате анализа поведения развивающейся адиабатно изолированной термодинамической системы. Это выражение можно также получить из следующих соображений. Элементарное количество внешних

воздействий в любом неравновесном процессе может быть представлено в следующем виде:

$$dQ_i = p_i^e dx_i, \quad (9.14)$$

где $dQ_i = -dL_i$ – элементарное количество внешних воздействий; dL_i – элементарная работа данного рода; p_i^e – внешний термодинамический потенциал; x_i – координата состояния.

Связь между внешним p_i^e и внутренним p_i потенциалами следует из соотношения $p_i^e = p_i + d p_i$.

Таким образом, уравнение (9.13) принимает вид

$$dQ_i = (P_i + dP_i)dx_i = P_i dx_i + dP_i dx_i. \quad (9.15)$$

В случае протекания равновесных процессов (при равенстве внешнего и внутреннего потенциалов) второй член в уравнении (9.15) стремится к нулю, и выражение для количества внешних воздействий, равное и обратное по знаку элементарной работе, записывается в виде

$$dQ = -dL_i = P_i dx_i.$$

Дополнительное слагаемое $dP_i dx_i$, появляющееся в уравнении (9.15), представляет собой потери, связанные с неравномерностью. Опыт показывает, что преобразование любых форм движения материи, связанное с необратимыми потерями, всегда происходит в одном направлении, т.е. в конечном счете все формы движения преобразуются в теплоту диссипации, что, в свою очередь, согласно второму закону термодинамики, приводит к росту энтропии термодинамической системы:

$$dQ_{\text{дис}} = dP_i dx_i = T dS_{\text{дис}}. \quad (9.16)$$

Из соотношения (9.16) следует, что

$$dS_{\text{дис}} = dQ_{\text{дис}}/T = (dP_i dx_i)/T.$$

Из последнего равенства нетрудно получить выражение для скорости возникновения энтропии в единице объема в виде

$$\sigma_s = \frac{dS_{\text{дис}}}{dV d\tau} = \frac{1}{T} \frac{dx_i}{dF d\tau} \frac{dP_i}{d\xi_i} = \frac{1}{T} J_i X_i, \quad (9.17)$$

где $dV = dF d\xi_i$ – элементарный объем; F – площадь поперечного сечения; ξ_i – координата, совпадающая с направлением потока; $J_i = dx_i/(dF d\tau)$ – поток величины; $X_i = dP/d\xi_i$ – движущая сила в направлении оси i .

Если термодинамическая система обладает связанными степенями свободы, то суммарная скорость возникновения энтропии определяется выражением

$$\sigma_S = \frac{1}{T} \sum_1^n J_i X_i, \quad (9.18)$$

практически совпадающим с выражением (9.13), полученным Л. Онзагером.

Следует заметить, что уравнение (9.18) предоставляет некоторую свободу выбора потоков J_i и сил X_i . Однако, несмотря на это, феноменологические коэффициенты в уравнении (9.10) будут подчиняться соотношениям взаимности (9.12) Онзагера.

В табл. 9.1 приведены некоторые наиболее часто используемые выражения для потоков и обобщенных сил X_i .

Таблица 9.1

Выражения для потоков и обобщенных сил X_i .

| Процессы переноса | Потоки | Силы | |
|--------------------|--------|--|--------------------|
| | | Сплошная среда | Неоднородная среда |
| Теплопроводность | q | $\text{grad}(1/T)$, или $-(\text{grad}T)/T^2$ | $\Delta T/T^2$ |
| Диффузия | J_i | $\text{grad}(\mu/T)$ | $\Delta(\mu/T)$ |
| Электропроводность | J | $-\text{grad}(\varphi/T)$ | $\Delta\varphi/T$ |

Выражения для потоков J_i и сил X_i в каждом конкретном случае могут быть получены из анализа зависимости для скорости производства энтропии.

9.3. Применение теории Онзагера к анализу процессов теплопроводности

Рассмотрим цилиндр из материала с изотропными свойствами, в котором вдоль направления оси x имеется градиент температур. Предположим, что задача одномерная, тогда направление теплового потока совпадет с градиентом температуры (рис. 9.1).

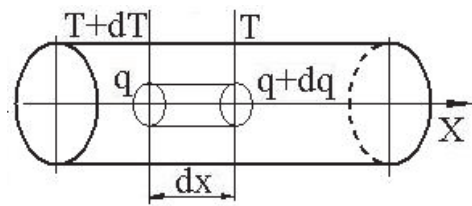


Рис. 9.1. Теплопроводность неограниченного цилиндра

Выделим элементарный цилиндрический объем длиной dx с единичной площадью поперечного сечения. Согласно первому началу термодинамики, изменение внутренней энергии элемента должно быть равно разности входящего и покидающего элементарный объем тепловых потоков за единицу времени:

$$\rho dx du = -dq d\tau, \quad (9.19)$$

где u – удельная внутренняя энергия, Дж/кг; ρ – плотность, кг/м; q – тепловой поток, Дж/(м·с); τ – время, с.

Имея в виду, что для данного случая, согласно второму началу термодинамики,

$$du = Tds,$$

запишем уравнение (9.19) в виде

$$pds/d\tau = -du/(Tdx).$$

Так как $\frac{d}{dx}\left(\frac{q}{T}\right) = \frac{dq}{Tdx} - \frac{q}{T^2}\frac{dT}{dx}$, окончательно получим выражение для скорости возникновения энтропии.

$$p\frac{ds}{d\tau} = -\frac{d}{dx}\left(\frac{q}{T}\right) - \frac{q}{T^2}\frac{dT}{dx}.$$

Первый член соответствует потоку энтропии $J_s = q/T$, поступающему в элементарный объем извне, в то время как второй член связан с производством (скоростью возникновения) энтропии в объеме за счет необратимости процессов переноса теплоты.

Таким образом, скорость производства энтропии

$$\sigma_s = ds/d\tau = -\left(q/T^2\right)gradT, \quad (9.20)$$

где $gradT = dT/dx$.

Согласно уравнению (9.13), соотношение (9.20) можно представить в виде

$$\sigma_s = J_q X_q,$$

где $J_q = q$; $X_q = -grad T/T^2$.

При таком определении потока и силы феноменологический закон переноса теплоты примет вид

$$J_q = -Lgrad T/T^2. \quad (9.21)$$

Если сопоставить уравнение (9.21) с законом Фурье $q = -\lambda grad T$, то феноменологический коэффициент L можно выразить через теплопроводность в следующем виде:

$$\lambda = L/T^2.$$

Если принять в качестве выражения для производства энтропии уравнение (9.17), то в этом случае получим следующее выражение для силы:

$$X_q = -grad T/T.$$

В случае стационарного процесса теплопроводности энтропия сохраняет постоянное значение в любой точке цилиндра, а суммарное производство энтропии равно нулю, т. е.

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{q}{T} \right) + \frac{q}{T^2} \frac{dT}{dx} = 0. \quad (9.22)$$

Однако в этом случае поток энтропии $J_s = q/T$ не остается постоянным вследствие уменьшения температуры вдоль оси. Соотношение (9.22) свидетельствует лишь о том, что поток энтропии, покидающий элемент, равен ее производству в элементарном объеме за счет неравновесности процесса переноса теплоты.

9.4. Применение теории Онзагера к анализу термоэлектрических эффектов

У. Томсон (Кельвин), применяя законы термодинамики равновесных процессов, создал в 1854 г. теорию термоэлектрических явлений, которая приводит к результатам, подтверждаемым опытом.

Однако в своих рассуждениях Томсон предположил разделить необратимые эффекты (эффект тепловыделения Джоуля и эффект теплопроводности) от эффектов, которые он считал обратимыми (эффекты Зеебека и Пельтье), так как последние меняют свой знак при изменении направления электрического тока и теплового потока. Эти рассуждения в настоящее время не являются обоснованными, так как не представляется возможным произвольно отделить необратимые эффекты от обратимых и применить к последним законы классической термодинамики.

Термодинамика необратимых процессов позволяет не только предсказать термоэлектрические эффекты, возникающие при взаимодействии процессов переноса электричества и теплоты в цепи, состоящей из двух однородных, но различных проводников электричества, и найти соотношение между ними, но и получить связь между феноменологическими коэффициентами переноса (уравнение (9.10)) с теплопроводностью и электропроводностью.

Применим методы термодинамики необратимых процессов к анализу термоэлектрических явлений. Допустим, что имеется замкнутая электрическая цепь, состоящая из двух однородных, но различных проводников электричества А и В; концы этих проводников спаяны и поддерживаются при постоянных температурах T и $T + \Delta T$ с помощью двух источников теплоты: s_1 и s_2 (рис. 9.2).

Предположим также, что электрическая цепь, за исключением спая, помещенного в источник, поддерживается при постоянной температуре T . В этом случае, согласно Зеебеку, под воздействием разности температур спаев возникает термо-ЭДС ϕ . Для такой термодинамической системы первое начало термодинамики записывается в виде

$$Tds = du - \varphi de, \quad (9.23)$$

где φde – работа по переносу электрического заряда, Дж; e – электрический заряд, Кл.

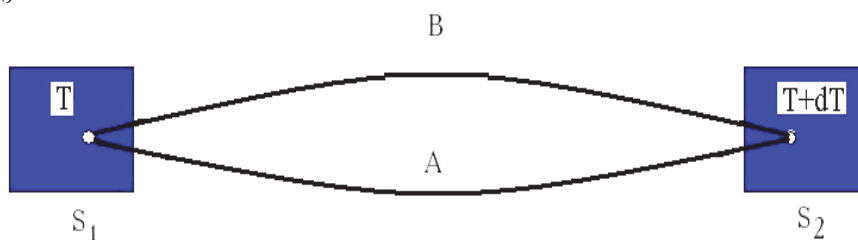


Рис. 9.2. Схема электрической цепи к анализу термоэлектрических эффектов

Из уравнения (9.23) можно получить общее выражение для суммарного изменения энтропии:

$$ds = du/T - \varphi de/T.$$

Предположим теперь, что источники s_1 и s_2 обмениваются количеством энергии du и одновременно по цепи переносится электрический заряд de под действием разности потенциалов $\Delta\varphi$; состояние проводников при этом не меняется. Тогда полное изменение энтропии системы (см. рис. 9.2) будет равно

$$ds = -du/T + du/(T + \Delta T) - \varphi de/T.$$

Если пренебречь величиной ΔT по сравнению с T , то выражение для скорости производства энтропии принимает вид

$$\sigma_s = -\frac{du}{d\tau} \frac{\Delta T}{T^2} - \frac{\Delta\varphi}{T} \frac{de}{\tau}. \quad (9.24)$$

Из выражения (9.24), согласно (9.13), следуют выражения для потоков сил:

$$J_u = du/d\tau \text{ – поток энергии;}$$

$$J_e = de/d\tau \text{ – поток электрического заряда;}$$

$$X_u = -\Delta T/T^2 \text{ – термическая сила;}$$

$$X_e = -\Delta\varphi/T \text{ – электрическая сила.}$$

Получены выражения для потоков и сил, в точности совпадающие с общепринятыми (см. табл. 9.1).

Выражение для скорости возникновения энтропии можно записать в форме уравнения (9.13):

$$\sigma_s = ds/d\tau = J_u X_u + J_e X_e.$$

В этом случае феноменологические законы переноса будут иметь вид

$$\begin{aligned} J_e &= L_{11}X_e + L_{12}X_u, \\ J_u &= L_{21}X_e + L_{22}X_u \end{aligned}$$

или

$$\begin{aligned} J_e &= -L_{11} \frac{\Delta\varphi}{T} + L_{12} \frac{\Delta T}{T^2}, \\ J_u &= -L_{21} \frac{\Delta\varphi}{T} + L_{22} \frac{\Delta T}{T^2}. \end{aligned} \quad (9.25)$$

Проанализируем зависимости (9.25) для некоторых частных случаев.

Рассмотрим сначала стационарный случай: $\Delta T = \text{const}$, $J_e = 0$ ($de = 0$) (например, измерение ЭДС термопары компенсационным методом). Из зависимостей (9.25) следует

$$\frac{\Delta\varphi}{\Delta T} = -\frac{L_{12}}{L_{11}} \frac{1}{T}. \quad (9.26)$$

т. е. получили эффект Зеебека, откуда зависимость ЭДС термопары от температуры

$$\Delta\varphi = a\Delta T, \quad (9.27)$$

где $a = -\frac{L_{12}}{L_{11}} \frac{1}{T}$ коэффициент Зеебека.

Рассмотрим теперь второй случай, когда температуры спаев одинаковы ($T = 0$), а к местам спаев приложена постоянная разность электрического потенциала $\Delta\varphi = \text{const}$. Тогда из зависимостей (9.25)

$$J_u/J_e = L_{21}/L_{11} = \Pi,$$

где $\Pi = \Pi_{AB}$ – коэффициент, характеризующий эффект Пельтье, представляющий собой количество теплоты, выделяющееся в единицу времени при циркуляции тока в цепи. Электрический заряд в металле переносится под действием разности электрического потенциала за счет свободных электронов. Эти же электроны переносят под воздействием градиента температуры кинетическую энергию микроскопического движения, которая представляет собой не что иное, как теплоту.

Обращаясь к рис. 9.2, заметим, что количество теплоты $Q_A = \Pi_A J_e$ протекает по проводнику А, в то время как теплота $Q_B = \Pi_B J_e$ – по проводнику В. Коэффициенты Π_A и Π_B могут быть как положительными, так и отрицательными, а это означает, что направление теплового потока может и не совпадать с направлением тока.

На спаях имеем разрыв в значениях тепловых потоков

$$(\Pi_A + \Pi_B)J_e = \Pi_{AB}J_e,$$

представляющий собой поглощенное или выделенное количество теплоты за счет эффекта Пельтье. Таким образом, электрический ток переносит теплоту от одного спая к другому.

На этом принципе работает термоэлектрическая холодильная машина. Эффект Пельтье принципиально отличается от эффекта Джоуля, так как, во-первых, эффект Джоуля пропорционален J_e^2 , а не J_e , и, во-вторых, в случае эффекта Джоуля отсутствует определенное направление переноса теплоты.

Решая совместно уравнения (9.26) и (9.27) и учитывая соотношение Онзагера $L_{12} = L_{21}$, получим

$$\alpha = \frac{\Delta\varphi}{\Delta T} = -\frac{L_{21}}{L_{11}} \frac{1}{T} = -\frac{\Pi}{T}$$

или

$$\alpha = -\Pi/T \quad (9.28)$$

соотношение между эффектами Зеебека и Пельтье т. е. первое соотношение Томсона.

Предположим теперь, что спаи находятся при различных температурах и что, например, коэффициент Π_A ветви А зависит от температуры. В этом случае теплота, поглощенная на одном из спаев, не будет равна теплоте, выделившейся на другом. Эта разность, возникающая при циркуляции тока в проводнике при наличии градиента температуры, представляет собой третий термоэлектрический эффект – **эффект Томсона**.

Пусть величина $J_e \tau_A dT$ характеризует тепловой эффект Томсона, где τ_A – коэффициент Томсона. Примем температуры спаев равными T и $T + dT$. В этом случае суммарное количество теплоты Пельтье и Томсона будет равно

$$J_e \{ \Pi - (d\Pi) \} + (\tau_B - \tau_A) J_e dT.$$

Тогда для единичного заряда первое начало термодинамики запишется в виде

$$-d\Pi + (\tau_B - \tau_A) dT = d\varphi. \quad (9.29)$$

Здесь мы пренебрегли эффектом Джоуля ($d\varphi^2/R$) как величиной 2-го порядка малости. С учетом $d\varphi/dT = -\Pi/T$ уравнение (9.29) принимает вид

$$\tau_B - \tau_A = \frac{d\Pi}{dT} - \frac{\Pi}{T}. \quad (9.30)$$

Это второе соотношение Томсона. Выражение (9.30) можно переписать в виде $\tau_B - \tau_A = Td(\Pi/T)$.

Имея в виду первое соотношение Томсона $d\varphi/dT = -\Pi/T$, получим третье соотношение Томсона.

$$\tau_B - \tau_A = -T \frac{d^2\varphi}{dT^2} = T \frac{d\alpha}{dT}. \quad (9.31)$$

А это означает, что ЭДС термопары не может изменяться линейно в зависимости от температуры, так как $\tau_B \neq \tau_A$.

Феноменологические коэффициенты L_{11} , $L_{12} = L_{21}$, L_{22} могут быть связаны с физическими свойствами системы.

Коэффициент L_{11} связан с электропроводностью в стационарном состоянии ($\Delta T = 0$):

$$J_e = -L_{11}\Delta\varphi/T = \chi\Delta\varphi,$$

где $\chi = L_{11}/T$ – электропроводность.

Теплопроводность в стационарном состоянии ($J_e = 0$) можно определить из соотношений, вытекающих из уравнений (9.25):

$$J_u = -L_{21} \frac{\Delta\varphi}{T} - L_{22} \frac{\Delta T}{T^2}; 0 = -L_{11} \frac{\Delta\varphi}{T} - L_{12} \frac{\Delta T}{T^2},$$

откуда следует, что

$$J_u = \frac{L_{21}L_{12} - L_{22}L_{11}}{L_{11}T^2} \Delta T.$$

Следовательно, теплопроводность λ , входящая в закон Фурье, может быть связана с феноменологическими коэффициентами уравнений переноса (9.25) следующим образом:

$$\lambda = (L_{21}L_{12} - L_{22}L_{11}) / (L_{11}T^2).$$

Таким образом, с помощью аппарата термодинамики необратимых процессов мы не только получили соотношения (9.28), (9.30), (9.31) между термоэлектрическими эффектами, но и зависимости, связывающие феноменологические коэффициенты L_{11} , L_{12} , ... уравнений переноса (9.25) с электропроводностью и теплопроводностью.

10. ЭЛЕМЕНТЫ ТЕРМОДИНАМИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

10.1. Напряженное и деформированное состояния твердого тела

Твердое тело рассматривается как термодинамическая система в виде совокупности материальных точек, расстояния между которыми изменяются в процессе движения (деформации). В свободном же состоянии твердое тело, в отличие от жидкости и газа, способно сохранять свои размеры и форму.

Изменение состояния твердого тела как термодинамической системы представляет собой термодинамический процесс, который является следствием взаимодействия тела с окружающей средой в форме теплообмена и работы; оно сопровождается изменением свойств тела (температуры, механических параметров и др.), определяющих термостойкость материала, работоспособность и долговечность конструкции.

Особенностью термодинамического анализа состояний твердых тел и процессов, в них происходящих, является необходимость использования представлений неравновесной термодинамики с учетом специфики определения механической работы, т. е. работы деформации.

На частицы твердого тела действуют инерционные и гравитационные силы и в общем случае поверхностные силы (силы давления, трения и пр.). Совокупность поверхностных сил определяет напряженное состояние тела. Под действием приложенных к телу сил твердое тело деформируется, т. е. принимает состояние с отклонением (увеличением или уменьшением) его геометрических размеров от их значений в отсутствие внешних сил. Используя трехмерное евклидово пространство с декартовой прямоугольной системой координат, напряженное и деформированное состояние тела в любой момент времени можно определить заданием составляющих тензоров второго ранга z_{kK} для напряжений ($z = p$) и деформаций ($z = \varepsilon$), где

$$k, K = 1, 2, 3; \quad z_{kK} = z_{Kk}; \quad z \in (p, \varepsilon), \quad (10.1)$$

т. е. заданием шести числовых значений (или функций координат) в каждом случае. Здесь первый k и второй K индексы последовательно указывают две координатные оси: перпендикулярную плоскости действия составляющей z_{kK} и параллельную направлению действия z_{kK} .

Величины ε_{kK} безразмерны и определяются соотношениями

$$\varepsilon_{kK} = (Y_{k, \bar{K}} + Y_{K, \bar{k}})/2; \quad Y_k = y_k - \bar{y}_k, \quad (10.2)$$

которые получены для случаев задания мгновенных координат y_K индивидуальных частиц в виде функций их начальных координат \bar{y}_k и времени τ . Здесь и в дальнейшем будут использоваться общие обозначения типа Y_k ; $Y_{k\chi} = \partial Y_k / \partial z_\chi$ ($\chi = K |_{z=y}; \chi = \bar{K} |_{z=\bar{y}}$); \bar{Y}_k соответственно для компонентов вектора \vec{Y} и их производных – частных по координатам и полных по времени τ .

В выражениях (10.2) Y_k представляет собой составляющую вектора перемещения. При этом величины ε_{kK} могут быть равными относительным локальным удлинениям (при $k = K$) ребер элемента тела (рис. 10.1) в направлении соответствующей оси координат \bar{y}_k или в два раза меньшими соответствующих углов сдвига (при $k \neq K$), т. е. изменений углов между ребрами элемента, первоначально параллельными осям \bar{y}_k и \bar{K}_k .

На рис. 10.1, а показано удлинение $Y_{1,1}\Delta y_1$ ребра cd длиной Δy_1 , вызванное смещением $Y_1(y_1)$ вдоль оси y_1 на рис. 10.1, б – угловая деформация, вызванная смещениями $Y_1(y_2)$ и $Y_2(y_1)$ и характеризуемая отклонением крайних точек f и d ребер на расстояния $Y_{1,2}\Delta y_2$ и $Y_{2,1}\Delta y_1$ от осей y_2 и y_1 соответственно. Относительное изменение объема тела

$$dV/V = d\varepsilon_{kk},$$

где

$$d\varepsilon_{kk} = \sum_{k=1}^3 d\varepsilon_{kk}^* . \quad (10.3)$$

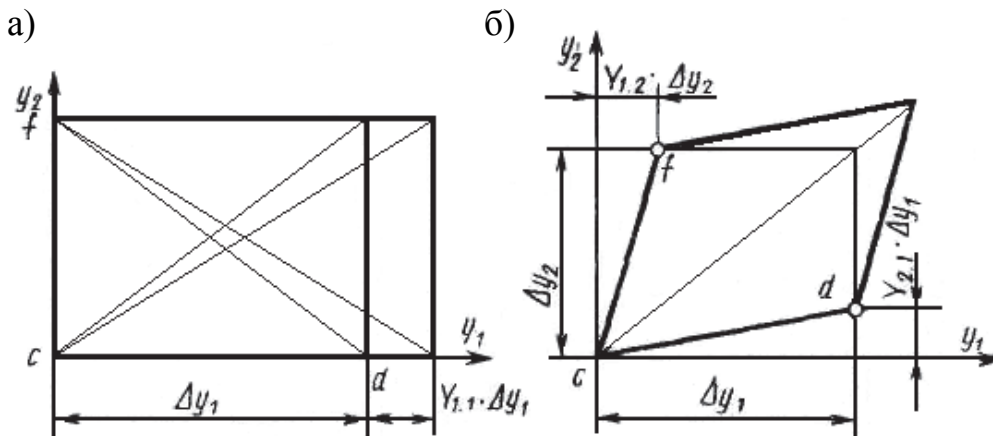


Рис. 10.1 Примеры деформации элемента твердого тела:
 а – чистое удлинение ребра cd ; б – угловая деформация
 с отклонением точек f и d ребер

В (10.1) величины p_{kk} имеют размерность силы, отнесенной к единице площади; они характеризуют нормальные (при $k = K$) или касательные ($k \neq K$) силы, локально действующие на выделенный внутри тела элемент. С учетом изложенного уравнения состояния твердых тел можно представить в виде

$$p_{kk} = p_{kk}(Z, \{\varepsilon_{lL}\}); \quad Z \in (T, s); \quad l, L = 1, 2, 3; \quad k, K \in (1, 2, 3), \quad (10.4)$$

где s – удельная энтропия; T – температура.

Неизменное совпадение во всех точках тела значений как составляющих тензора деформаций ε_{kk} , так и температуры T является определяющей характеристикой так называемых основных термодинамических систем. Состояние каждой такой системы может быть однозначно задано совокупностью значений

$$\{Z, \varepsilon_{kk}\}; \quad Z \in (T, s); \quad k, K \in (1, 2, 3), \quad (10.5)$$

*В дальнейшем всюду, как и в (10.3), символ суммирования типа $\sum_{k=1}^3$ по индексу, дважды использованному в записи суммируемых выражений, будет опускаться.

содержащей не более семи (с учетом s или T) независимых числовых значений или функций времени.

Если же несколько основных систем расположены так, что между ними возможен обмен энергией, то говорят о *составной системе*, состояние которой описывается набором совокупностей типа (10.5) для всех входящих в нее основных систем. Любое тело конечной массы M и объема V в общем случае можно рассматривать как составную систему в указанном смысле – с элементарными массами или объемами в роли основных систем. Конфигурация тела и состояние его материала характеризуются заданием величин (10.5), а также удельного объема v , в случае его неравномерности – как функций времени и координат.

Для любой основной термодинамической системы уравнение первого закона термодинамики можно представить в форме

$$\delta q = du + \delta a; \quad \delta a = -vp_{kK} d\varepsilon_{kK}, \quad (10.6)$$

где δq и δa – элементарные количества теплоты и работы деформации; du – дифференциал внутренней энергии. Знак минус указывает на то, что при совпадении знаков p_{kK} и (например, при $p_{kK} > 0$, $d\varepsilon_{kK} > 0$ в случае растяжения) работа производится над твердым телом и поэтому остается отрицательной. Уравнению (10.6) можно придать также вид

$$\delta q = du + pdv - vp^*_{kK} d\varepsilon_{kK}, \quad (10.7)$$

где

$$p^*_{kK} = p_{kK}/_{k \neq K}; \quad p^*_{kK} = (p_{kK} + p)_{k=K}. \quad (10.8)$$

Использование уравнения в форме (10.7) целесообразно в тех случаях, когда $p^*_{kK} = 0$ для каких-либо двух значений $k = K$ (растяжение стержня или пружины) или даже для всех трех значений $k = K$ (как для газа или жидкости, лишенной трения).

С учетом (10.6) или (10.7) объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики для обратимых процессов принимает вид

$$Tds - du = -sdT - df = \delta l - vz_{kK} d\varepsilon_{kK}, \quad (10.9)$$

$$\delta l \in ((pdv)_{z=p^*}, 0 \mid_{z=p}),$$

где f – свободная энергия (энергия Гельмгольца). Наряду с (10.9) справедливо также, что

$$Tds - dh^* = -sdT - dg^* = \varepsilon_{kK} d(vp_{kK}), \quad (10.10)$$

где

$$h^* = u - vp_{kK}\varepsilon_{kK}, \quad g^* = h^* - Ts.$$

В этих выражениях h^* и g^* – полная энтальпия и полная энергия Гиббса соответственно. Для необратимых процессов в силу второго закона термодинамики как в (10.9), так и в (10.10) правая часть всегда меньше

двух равных частей слева, если для p_{kk} использовать те же уравнения состояния, что и в обратимых процессах.

Деформации тел могут быть остаточными, т. е. не исчезающими после прекращения нагрузки, или упругими. Упругостью называют свойство тел после прекращения нагрузки восстанавливать свою форму и объем (для твердых тел) или только объем (для жидкостей и газов). Процессы с остаточной, или, как говорят, пластической, деформацией являются существенно *необратимыми*. Процессы с упругой деформацией часто можно считать близкими к *обратимым*.

10.2. Термодинамические соотношения для системы с упругими деформациями

При условии взаимной независимости величин ε_{kk} , применяя уравнение (10.9) при $z = p$ с учетом однозначности выражений полного дифференциала для функций u или f , а также независимости смешанных частных производных этих функций от порядка дифференцирования, получим

$$vp_\chi = (\partial z / \partial \varepsilon_\chi)_{z,\varepsilon}; \quad \bar{Z} = (\partial z / \partial Z)_\varepsilon; \quad z \in (u |_{z=s} f |_{z=T}); \quad (10.11)$$

$$(\partial \varepsilon_\chi / \partial Z)_{\bar{z},\varepsilon} = - (\partial \bar{Z} / \partial (vp_\chi))_\varepsilon; \quad \bar{Z} \in (T, -s); \quad (| \bar{Z} | Z) = (T, s); \quad \chi = kK, \quad (10.12)$$

где нижний индекс ε определяет условие постоянства всех величин ε_{ll} , кроме, может быть, ε_{kk} . Выражения (10.12) представляют собой уравнения Максвелла. Из (10.12) следует, что при задании величин (10.5) и аналитических зависимостей

$$u = u(s, \{\varepsilon_{ll}\}) \quad \text{или} \quad f = f(T, \{\varepsilon_{ll}\}) \quad (10.13)$$

могут быть вычислены все термодинамические свойства твердого тела. И потому задание величин (10.5) действительно определяет состояние основной системы. Следует отметить, что соотношения (10.11) имеют лишь принципиальное значение, так как для конкретизации взаимосвязей между $\{p_{ll}\}$ и $\{\varepsilon_{ll}\}$ они почти не используются, в связи с тем, что зависимости (10.13) экспериментально не выявляются.

Выражение (10.13) можно получить на основе зависимостей (10.11), если взаимосвязи (10.4) уже выявлены экспериментально (в форме соответствующих уравнений состояния). Последние для системы с упругими деформациями можно представить в виде

$$\varepsilon_{kk} = [(1 + \nu)p_{kk} - \nu p_{ll} \delta_{kk}] E^{-1} + \beta T_\Delta \delta_{kk}, \quad \delta_{kk} \in (1 |_{k=K}, 0 |_{k \neq K}), \quad (10.14)$$

где $T_\Delta = T - T_0$; $\beta = H^1 \Delta H / T_\Delta \approx \text{const}$; $E = E(T)$; $\nu \approx \text{const}$.

Здесь T_0 – температура системы в исходном недеформированном состоянии; ΔH – изменение линейного размера системы вследствие изменения ее температуры от T_0 до T ; E – изотермный модуль упругости (модуль

Юнга); ν – изотермный коэффициент поперечной деформации (коэффициент Пуассона). Для большинства материалов $\nu = 0,26\dots 0,30$. Последнее слагаемое выражения (10.14) для термически изотропного тела одинаково во всех направлениях – это составляющая так называемого шарового тензора деформаций, характеризующего тепловое расширение (сжатие) тела при изменении его температуры на T_Δ . Остальные слагаемые выражают обобщенный закон Гука. В тех случаях, когда модуль Юнга не зависит от тензора деформаций, выражение (10.14) отражает зависимость типа

$$p_{kk} = \Lambda_{IL} \varepsilon_{IL} E + \theta_{kk} E T_\Delta, \quad (10.15)$$

где множители Λ_{IL} и θ_{kk} являются константами. Правая часть этого выражения содержит лишь первые (линейные относительно ε_{IL}) слагаемые из разложения $p_{kk}(\{\varepsilon_{IL}\}, T)$ в ряд по степеням ε_{IL} , в связи с чем уравнение (10.15) принципиально применимо лишь при относительно малых ε_{IL} . Однако это обстоятельство не вносит заметной ошибки, так как в случае упругих деформаций это условие выполняется для большинства материалов.

Модуль упругости E – характеристика упругих свойств материалов (чем больше значение E , тем меньше при том же напряжении деформируется система). При комнатных температурах для многих металлов $E \approx 10^{11}$ Па, для гранита $E \approx 4,9 \cdot 10^{10}$ Па, для бетона $E \approx 2 \cdot 10^5$ Па, для каучука $E \approx 8$ Па. Для некоторых материалов значения E различны при растяжении и сжатии. Однако во многих случаях это различие можно не учитывать. С ростом температуры значение E уменьшается (чем выше температура, тем легче деформируется материал). Для стали $E \cdot 10^{-11} = 2,2; 2,12; 1,88$ Па соответственно при $t = 0; 200; 456$ °С. В интервале температур от -50 до $+50$ °С зависимость $E(T)$ весьма слабая, ею можно пренебречь или (в более точных расчетах) полагать, что

$$E = E_0 + T_\Delta E_T; \quad E_0 = E|_{T=T_0}; \quad E_T = dE/dT$$

($E_T = -4,4 \cdot 10^7$ Па/К для стали). Здесь производная считается полной, так как с достаточной степенью точности можно пренебречь зависимостью E от $\{\varepsilon_{IL}\}$.

Уравнения (10.14) пригодны для построения диаграмм состояния конкретных систем, например упругодеформируемого стержня при заданном давлении $p = \text{const}$ в координатах p_{11}, h , где абсцисса p_{11} – растягивающая сила, отнесенная к единице площади сечения, ордината h – длина стержня (рис. 10.2).

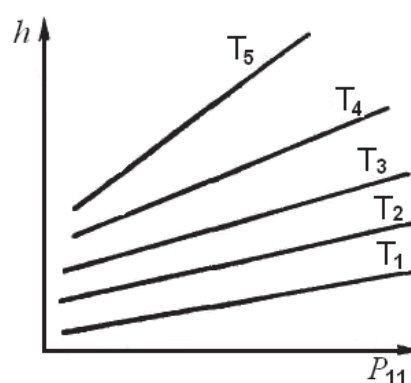


Рис. 10.2. Диаграмма состояния упругодеформируемого стержня при $T = \text{const}$

Как следует из (10.14), для стержня принимается

$$p^*_{kK} \Big|_{kK \neq 11} = 0; \quad h/h \Big|_{p=0} = 1 + \varepsilon; \quad \varepsilon = \varepsilon_{11} = (p_{11} + 2pv) E^{-1} + \beta T_{\Delta}.$$

При этом изотермы прямолинейны и тем выше на диаграмме, чем выше температура (так как вследствие термического расширения большей температуре соответствует большая длина стержня). С ростом температуры увеличивается и наклон изотерм к оси p_{11} , что связано с отрицательностью величины E_T .

10.3. Пластические деформации и диссипативная функция

В каждом из соотношений (10.9) и (10.10) при $z = p$ для необратимых процессов (пластические деформации и др.) правая их часть всегда меньше двух равных частей слева (если для p_{kK} использовать уравнения типа (10.11) или (10.14), выведенные для случаев упругих деформаций). Р. Клаузиус предложил соотношения такого типа записывать всегда со знаком равенства, но в правую часть формально добавлять величину $\delta q_n \geq 0$, названную им *некомпенсированной теплотой*. В действительности теплота δq_n к деформируемому телу из окружающей среды не подводится. Однако ее включение в правую часть выражения (10.6), соответствующее допущению, что эта теплота дополнительно поглощалась бы в обратимом процессе, обеспечивает в (10.9), (10.10) условия равенства. При этом с учетом размерности q и структуры выражений (10.9) можно записать

$$0 \leq \delta q_n = T ds_n = \Sigma \delta a_z; \quad \delta a_q = T ds_q; \quad \delta a_p = -vp_{il} d\varepsilon_{il}, \quad (10.16)$$

где $\{\varepsilon_{il}\} = \{\varepsilon_{kK}\}$ (см. уравнение (10.9)); знак равенства слева относится только к обратимым процессам; ds_n – элементарное порождение энтропии в системе вследствие необратимости протекающих в ней процессов; $\sum_z \delta a_z$ – элементарная работа диссипации.

Последнюю можно разбить на две группы слагаемых и рассматривать одну из них ($z = p$) в качестве элементарной работы необратимых сил механического характера, определяемых тензорами типа (10.1). Вторая группа слагаемых ($z = q$) рассматривается только для элементов составной системы и обусловлена возможной необратимостью переноса теплоты вследствие различия температур в системе.

Уравнения, которые с учетом соотношений (10.16) представляют собой точные равенства для необратимых процессов (в отличие от (10.9) и (10.10) с p_{kK} по (10.11) или (10.14)), можно записать в форме, близкой к выражениям (10.9), (10.10). Например,

$$Tds - du = -sdT - df = -vp_{kK} d\varepsilon_{kK} + Tds_q; \quad p_{kK} = p_{rR} + p_{il}, \quad (10.17)$$

где k, K, r, R, i, I – индексы суммирования с одинаковыми пределами (от 1 до 3 каждый), но подчеркивающие различный смысл соответствующих величин. А именно p_{iI}, p_{rR}, p_{kK} называют соответственно необратимыми, обратимыми и фактическими составляющими напряжений (или силами). При этом p_{rR} во всех случаях определимы как функции T (или s) и $\{\varepsilon_{kK}\}$ по соотношениям типа (10.11) или (10.14) с логической заменой kK на rR для p . Но только при обратимых процессах эти величины $\{p_{rR}\}$ по смыслу равны величинам $\{p_{kK}\}$ в выражениях (10.17); тогда $p_{iI} = 0$. В необратимых процессах $p_{iI} \neq 0$, поэтому для обеспечения возможности использования формул (10.17) необходимо получить формулы для расчета p_{iI} и конкретизации выражения Tds_q .

Необратимые процессы в связи с их конечной скоростью рассматриваются в рамках неравновесной термодинамики с учетом времени τ . В частности, учитывается, что для конечной области тела объемом V , ограниченной поверхностью H , справедливо выражение

$$-\dot{S} = \int_V T^{-1} q_{kk} dV = \int_V (q_k/T)_k dV + \xi = \int_H q_k \alpha_k T^{-1} dH + \xi; \quad \xi = \int_V q_k T^{-2} T_k dV, \quad (10.18)$$

где α_k – компонента единичного вектора внешней нормали к элементу поверхности; q_k – компонента вектора плотности теплового потока \vec{q} , имеющего локальное (например, в точке P) направление переноса теплоты в сторону понижения температуры, причем абсолютная величина

$$|\vec{q}| = \lim_{\Delta H \rightarrow 0} (\Delta Q_\tau / (\Delta H \cos \eta)).$$

Здесь ΔQ_τ – количество теплоты через этот элемент в единицу времени; ΔH – площадь элемента поверхности (содержащего точку P); η – угол между направлениями (в точке P) вектора \vec{q} и нормали к элементу поверхности. Отметим, что $(-q_k)_k$, т. е. дивергенция вектора \vec{q} , взятая с обратным знаком, представляет собой приток теплоты в единицу объема за единицу времени; это и объясняет исходное выражение для \dot{S} в соотношении (10.18). В конечном выражении для \dot{S} , полученном посредством математического преобразования с применением теоремы Гаусса–Остроградского, первое слагаемое дает приращение энтропии, обусловленное потоком теплоты через поверхности H из окружающей среды. Отношение к величине Tds_q , обусловленной не непосредственным подводом (отводом) теплоты, а лишь необратимым характером процесса теплообмена, имеет только второе слагаемое ξ . По структуре ξ , особенно в сопоставлении с исходным выражением для ξ , видно, что именно оно представляет приращение энтропии внутри элемента, обусловленное неравномерностью темпера-

туры в системе; при равенстве температур в системе было бы $T_k = \xi = 0$. Поэтому выражения

$$-T_k q_k T^2 = \dot{S}_k \text{ и } -T_k q_k v T^2 = \dot{s}_q \quad (10.19)$$

представляют составную часть скорости порождения энтропии единичных объема и массы системы соответственно, что следует из выражения для ξ (10.18).

Имея конечной целью получение формул для необратимых составляющих напряжений (p_{il}) и конкретизацию выражения Tds_q , перейдем в (10.16) от элементарных изменений физических величин к их производным по времени:

$$0 \leq T \dot{s}_H = \sum_{z \neq q} \dot{a}_z = (\zeta_{ip} \bar{x}_{ip})_{ip=1..9} + (\zeta_{ip} \dot{x}_{iq})_{iq=1..3} = \sum_z (\zeta_i \dot{x}_i)_{i=z}, \quad (10.20)$$

где \dot{s}_H – скорость порождения энтропии; $\sum_z \dot{a}_z$ – скорость работы диссипации.

По аналогии с выражением для составляющей скорости \dot{a}_p механического характера

$$\zeta_{ip} \in \{-vp_{il}\}; \quad \dot{x}_{ip} \in \{\dot{\varepsilon}_{ip}\},$$

составляющую \dot{a}_q , скорости, обусловленную необратимостью переноса теплоты вследствие различия температур в системе, с учетом размерности представляем в виде суммы произведений компонентов обобщенной силы и обобщенной скорости (ζ_{iq} и \dot{x}_{iq}), где

$$\{\dot{x}_{iq}\} = \{q_k\}; \quad \{\zeta_{iq}\} = \{-T_k v/T\}.$$

На роль обобщенных скоростей компоненты вектора плотности теплового потока подходят по размерности и по физическому смыслу; выражения же для ζ_{iq} вытекают из соотношений

$$\zeta_{iq} \dot{x}_{iq} = T \dot{\varepsilon}_q = q_k (-T_k v/T),$$

представляющих собой следствие выражений (10.16), (10.19), (10.20).

Как правило, считают, что на любом участке процесса скорость работы диссипации \dot{a}_z представляет собой некоторую функцию от соответствующих скоростей (с пределами суммирования по (10.20)), так что

$$0 \leq \dot{a}_z = \xi_i \dot{x}_i = D_z(\{\dot{x}_i\}) = T \dot{s}_z; \quad \xi_i = \gamma e_{i\xi}; \quad \gamma = (\xi_i \xi_i)^{0,5} \geq 0; \quad (e_i e_i)_\xi = 1.$$

Следуя Рэлю, выражение $D_z(\{\dot{x}_i\})$ называют диссипативной функцией системы. При этом $D_z = D$ зависит не только от компонент обобщенной скорости, но и от состояния и предыстории системы. Значение дисси-

пассивной функции D можно определить и без использования компонент скорости – через энтропию. Ранее было подчеркнуто, что температура (или энтропия) и обратимые силы p_{rR} (или обратимые составляющие для p_{kK} в (10.17)) можно представить через соответствующие частные производные от внутренней или от свободной энергии. Необратимые характеристики в конечном счете удастся связать с диссипативной функцией, которая по-этому так же важна для характеристики необратимой части процесса, как внутренняя или свободная энергия для характеристики его обратимой части.

11. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

- 1) Что понимается под термодинамической системой? Каким числом независимых параметров характеризуется состояние рабочего тела?
- 2) Какое состояние называется равновесным и какое – неравновесным?
- 3) Что называется термодинамическим процессом? Какие процессы называются равновесными и какие – неравновесными?
- 4) Какие процессы называются обратимыми и какие – необратимыми? Каковы условия обратимости процессов?
- 5) Дайте формулировку и приведите аналитическое выражение первого закона термодинамики.
- 6) Что такое “функция состояния” и “функция процесса”? Приведите примеры этих функций.
- 7) Когда теплота, работа и изменение внутренней энергии считаются положительными и когда отрицательными?
- 8) Почему внутренняя энергия и энтальпия идеального газа зависят только от одного параметра – температуры?
- 9) Какой цикл называется прямым и какой – обратимым? Чем оценивается эффективность прямого и обратимого циклов?
- 10) Для чего служат тепловые машины, работающие по прямому и обратимому циклам?
- 11) Как связано изменение энтропии с теплотой и абсолютной температурой?
- 12) В чем сущность второго закона термодинамики? Приведите его основные формулировки.
- 13) Как называется процесс, в котором вся подведенная теплота идет на увеличение внутренней энергии? Как называется процесс, в котором вся подведенная теплота идет на совершение работы?
- 14) Как называется процесс, в котором работа совершается лишь за счет уменьшения внутренней энергии? Как называется процесс, в котором подведенная к рабочему телу теплота численно равна изменению энталь-

пии? Какая доля подведенной теплоты в этом случае идет на совершение работы?

15) Какой процесс называется политропным? При каких значениях показателя политропы n можно получить уравнения основных термодинамических процессов? В чем состоит обобщающее значение политропного процесса?

16) Что такое испарение и кипение?

17) Какой пар называется сухим насыщенным? Каков физический смысл пограничных кривых?

18) Какой пар называется перегретым и что такое степень перегрева? Какой пар называется влажным насыщенным и что такое степень сухости?

19) Как определить удельный объем, энтальпию, энтропию влажного пара?

20) Как изменяется теплота парообразования с увеличением давления? Чем характерна критическая точка?

21) Какими параметрами можно охарактеризовать состояние влажного, сухого и перегретого пара?

22) Что учитывается при выводе уравнения Ван-дер-Ваальса?

23) Какие величины связывает между собой уравнение Клапейрона–Клаузиуса?

24) Чем характерна тройная точка? Каковы значения ее параметров для воды?

25) Дайте формулировку правила фаз.

26) Дайте определение влажного воздуха. Что такое насыщенный и ненасыщенный влажный воздух?

27) Что такое абсолютная и относительная влажность, влагосодержание? В чем особенность единицы энтальпии влажного воздуха?

28) Что такое температура точки росы?

29) Напишите уравнение энергии газового потока и дайте объяснение отдельным членам, входящим в него.

30) Что такое работа проталкивания и какой она может иметь знак? Что такое техническая работа? Как показать ее в PV -диаграмме?

31) Каков физический смысл критической скорости? Почему в закритической области расход газа не зависит от перепада давлений?

32) Что такое сопло и диффузор?

33) Как связано изменение площади поперечного сечения канала с изменением скорости и числом M (Маха)?

34) При каких условиях режим течения в сопле Лаваля становится нерасчетным?

35) Какой процесс называется дросселированием? Как протекает процесс адиабатного дросселирования?

36) Как изменяются параметры влажного пара при дросселировании? Как и в зависимости от чего меняется температура реального газа при дросселировании?

37) Как зависит работа привода компрессора от показателя политропы сжатия? Какова связь между работой привода (технической) и работой процесса сжатия?

38) Можно ли в одноступенчатом поршневом компрессоре получить любое конечное давление, и если нельзя, то по каким причинам?

39) Как влияет вредное пространство на производительность компрессора? Как влияет показатель политропы сжатия на конечную температуру газа в одноступенчатом компрессоре?

40) В каком из поршневых компрессоров (быстроходном или тихоходном) показатель политропы сжатия будет больше?

41) Какой цикл называется идеальным? Почему процессы сжатия или расширения во всех идеальных циклах тепловых двигателей принимаются адиабатными?

42) Можно ли по характеру процесса подвода теплоты узнать, какой цикл рассматривается (поршневой или газотурбинный двигатель)?

43) Циклы каких двигателей характеризует изохорный отвод теплоты и почему?

44) С ростом какого параметра увеличивается термический КПД любого цикла?

45) Что такое функция распределения?

46) Как определяются усредненные параметры газа или плазмы (скорость, плотность, энергия) по известной функции распределения?

47) Что такое статистическая сумма по состояниям и чем она определяется для одно- и двухатомного газов?

48) Почему твердое тело считают составной термодинамической системой?

49) Применяя объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики, получите соотношения для систем с упругими деформациями. Возможно ли их использование для систем с пластическими деформациями?

50) Напишите уравнения состояния, используя которые можно построить диаграмму состояния упругодеформированного стержня в координатах «растягивающая сила – длина стержня». Охарактеризуйте общий вид таких диаграмм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Целью изучения термодинамики является приобретение умений и навыков, необходимых для выполнения термодинамических расчетов, связанных с анализом эффективности различных теплоэнергетических установок.

Для этого необходимо усвоить основные принципы оценки эффективности теплоэнергетических установок и машин, работа которых базируется на фундаментальных законах термодинамики; знать методы математического и физического моделирования тепловых процессов

Для хорошего усвоения материала необходимо выполнять лабораторные работы, домашние задания.

Лабораторные установки обеспечивают экспериментальную проверку достоверности изучаемых законов и процессов. Проводя лабораторные работы, студенты усваивают основные теплофизические методы измерений, приобретают навыки испытаний теплоэнергетических установок и участия в научных исследованиях.

Выполняя домашние задания, студенты решают конкретные теплотехнические задачи, что способствует систематизации, закреплению и расширению теоретических знаний, развитию навыков самостоятельной работы с технической литературой.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Телегин, А. С. Термодинамика и тепломассоперенос : учебник для студентов металлургических вузов / А. С. Телегин, В. С. Швыдкий, Ю. Г. Ярошенко. – М. : Металлургия, 1980. – 264 с.
2. Техническая термодинамика / Е. В. Дрыжаков, С. И. Исаев, И. А. Кожин [и др.] ; под ред. В. И. Крутова. – М. : Высш. шк., 1981. – 430 с.
3. Теплотехника металлургического производства. В 2 т. Т. 1. Теоретические основы: учеб. пособие для вузов / В. А. Кривандин, В. А. Арутюнов, В. В. Белоусов [и др.]. – М. : МИСИС, 2002. – 608 с.
4. Нащокин, В. В. Техническая термодинамика и теплопередача / В. В. Нащокин. – М. : Высш. шк., 1980. – 496 с.
5. Техническая термодинамика : учебник для вузов / под ред. В.И. Крутова. – М. : Высш. шк., 1981. – 471 с.
6. Задачник по технической термодинамике и теории тепломассообмена / В. А. Афанасьев, С. И. Исаев, И. А. Кожин [и др.] ; под ред. В. И. Крутова и Г. Б. Петражицкого. – М. : Высш. шк., 1986. – 383 с.
7. Кузовлев, В. А. Техническая термодинамика и основы теплопередачи / В. А. Кузовлев. – М. : Высш. шк., 1983. – 335 с.

8. Физико-химические свойства окислов : справочник / Г. В. Самсонов, А. Л. Борисова, Т. Г. Жидкова [и др.]. – М. : Metallurgy, 1978. – 472 с.
9. Техническая термодинамика / В. И. Крутов, С. И. Исаев, И. А. Кожинов [и др.]. – М. : Высш. шк, 1991. – 384 с.
10. Кириллин, В. А. Техническая термодинамика / В. А. Кириллин, В. В. Сычев, А. Е. Шейдлин. – М. : Энергоатомиздат, 1988. – 416 с.
11. Теплотехника / А. М. Архаров, С. И. Исаев, И. А. Кожинов [и др.]. – М. : Машиностроение, 1986. – 432 с.
12. Серова, Ф. Г. Сборник задач по термодинамике / Ф.Г. Серова, А. А. Янкина. – М. : Просвещение, 1976. – 160 с.
13. Практикум по технической термодинамике / В. Н. Зубарев, А. А. Александров, В. С. Охотин. – М. : Энергоатомиздат, 1986. – 304 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

**ОТНОСИТЕЛЬНАЯ МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАССА И ПЛОТНОСТЬ
НЕКОТОРЫХ ГАЗОВ ПРИ НОРМАЛЬНЫХ
ФИЗИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ**

| Наименование газа | Химическая формула | Относительная молекулярная масса | Плотность, кг/м ³ |
|-------------------|--------------------|----------------------------------|------------------------------|
| Водород | H ₂ | 2,01594 | 0,0899 |
| Метан | CH ₄ | 16,04313 | 0,7168 |
| Аммиак | NH ₃ | 17,03061 | 0,6614 |
| Азот | N ₂ | 28,01340 | 1,2505 |
| Воздух | - | 28,96000 | 1,2928 |
| Кислород | O ₂ | 31,99880 | 1,4290 |
| Углекислый газ | CO ₂ | 44,00790 | 1,9770 |
| Оксид углерода | CO | 28,01055 | 1,2500 |
| Сернистый газ | SO ₂ | 64,06280 | 2,9263 |

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

**УДЕЛЬНЫЕ ГАЗОВЫЕ ПОСТОЯННЫЕ НЕКОТОРЫХ ГАЗОВ
И ВОДЯНОГО ПАРА**

| Химическая формула газа | Удельная газовая постоянная R, Дж/(кг·К) | Химическая формула газа | Удельная газовая постоянная R, Дж/(кг·К) |
|-------------------------|--|-------------------------|--|
| H ₂ | 4124,30 | CO ₂ | 188,90 |
| CH ₄ | 518,25 | CO | 296,80 |
| NH ₃ | 488,20 | SO ₂ | 129,80 |
| N ₂ | 296,80 | I ₂ O | 461,50 |
| Воздух | 287,60 | | |
| O ₂ | 259,80 | | |

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

ПОСТОЯННЫЕ В УРАВНЕНИИ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА
 $(p + (a/v^2))(v - b) = RT$ [7]

| Окисел | $a \cdot 10^{-5}$, Н·м ⁴ /кмоль ² | b , м ³ /кмоль | Окисел | $a \cdot 10^{-5}$, Н·м ⁴ /кмоль ² | b , м ³ /кмоль |
|------------------|--|-----------------------------|-------------------------------|--|-----------------------------|
| H ₂ O | 5,445 | 0,03053 | N ₂ O ₄ | 5,265 | 0,04427 |
| CO | 1,480 | 0,03988 | O ₂ | 1,355 | 0,03185 |
| CO ₂ | 3,580 | 0,04270 | O ₃ | 1,840 | 0,03544 |
| N ₂ O | 3,770 | 0,04418 | SO ₂ | 6,690 | 0,05640 |
| NO | 1,335 | 0,27910 | N ₂ | 1,360 | 0,03850 |

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДЫ И ВОДЯНОГО ПАРА.
СОСТОЯНИЕ НАСЫЩЕНИЯ (ПО ТЕМПЕРАТУРАМ)**

| $t, ^\circ\text{C}$ | T, K | $p \cdot 10^5, \text{Па}$ | $v \cdot 10^3, \text{м}^3/\text{кг}$ | $v'', \text{м}^3/\text{кг}$ | $\rho'', \text{кг}/\text{м}^3$ | $i', \text{кДж}/\text{кг}$ | $i'', \text{кДж}/\text{кг}$ | $r, \text{кДж}/\text{кг}$ | $s', \text{кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$ | $s'', \text{кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$ |
|---------------------|---------------|---------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|----------------------------|-----------------------------|---------------------------|---|--|
| 0,01 | 273,16 | 0,006108 | 1,0002 | 206,3 | 0,004847 | 0 | 2501 | 2501 | 0 | 9,1544 |
| 5 | 278,15 | 0,0087190 | 1,0001 | 147,2 | 0,006793 | 21,05 | 2510 | 2489 | 0,0762 | 9,0241 |
| 10 | 283,15 | 0,012277 | 1,0004 | 106,42 | 0,009398 | 42,04 | 2519 | 2477 | 0,1510 | 8,8994 |
| 15 | 288,15 | 0,017041 | 1,0010 | 77,97 | 0,01282 | 62,97 | 2528 | 2465 | 0,2244 | 8,7806 |
| 20 | 293,15 | 0,02337 | 1,0018 | 57,84 | 0,01729 | 83,90 | 2537 | 2454 | 0,2964 | 8,6665 |
| 25 | 298,15 | 0,03166 | 1,0030 | 43,40 | 0,02304 | 104,81 | 2547 | 2442 | 0,3672 | 8,5570 |
| 30 | 303,15 | 0,04241 | 1,0044 | 32,93 | 0,03037 | 125,71 | 2556 | 2430 | 0,4366 | 8,4523 |
| 35 | 308,15 | 0,05622 | 1,0001 | 25,24 | 0,03962 | 146,60 | 2565 | 2418 | 0,5049 | 8,3519 |
| 40 | 313,15 | 0,07375 | 1,0079 | 19,55 | 0,05115 | 167,50 | 2574 | 2406 | 0,5723 | 8,2559 |
| 45 | 318,15 | 0,09584 | 1,0099 | 15,28 | 0,06544 | 188,40 | 2582 | 2394 | 0,6384 | 8,1638 |
| 50 | 323,15 | 0,12335 | 1,0121 | 12,04 | 0,08306 | 209,3 | 2592 | 2383 | 0,7038 | 8,0753 |
| 55 | 328,1 | 0,15740 | 1,0145 | 9,578 | 0,1044 | 230,2 | 2600 | 2370 | 0,7679 | 7,9901 |
| 60 | 333,15 | 0,19917 | 1,0171 | 7,678 | 0,1302 | 251,1 | 2609 | 2358 | 0,8311 | 7,9084 |
| 65 | 338,15 | 0,2501 | 1,0199 | 6,201 | 0,1613 | 272,1 | 2617 | 2345 | 0,8934 | 7,8297 |
| 70 | 343,15 | 0,3117 | 1,0228 | 5,045 | 0,1982 | 293,0 | 2626 | 2333 | 0,9549 | 7,7544 |
| 75 | 348,15 | 0,3855 | 1,0258 | 4,133 | 0,2420 | 314,0 | 2635 | 2321 | 1,0157 | 7,6815 |
| 80 | 353,15 | 0,4736 | 1,0290 | 3,408 | 0,2934 | 334,9 | 2643 | 2308 | 1,0753 | 7,6116 |
| 85 | 358,15 | 0,5781 | 1,0324 | 2,828 | 0,3536 | 355,9 | 2651 | 2295 | 1,1342 | 7,5438 |
| 90 | 363,15 | 0,7011 | 1,0359 | 2,361 | 0,4235 | 377,0 | 2659 | 2282 | 1,1925 | 7,4787 |
| 95 | 368,15 | 0,8451 | 1,0396 | 1,982 | 0,5045 | 398,0 | 2668 | 2270 | 1,2502 | 7,4155 |
| 100 | 373,15 | 1,0132 | 1,0435 | 1,673 | 0,5977 | 419,1 | 2676 | 2257 | 1,3071 | 7,3547 |
| 105 | 378,15 | 1,2079 | 1,0474 | 1,419 | 0,7047 | 440,2 | 2683 | 2243 | 1,3632 | 7,2959 |
| 110 | 383,15 | 1,4326 | 1,0515 | 1,210 | 0,8264 | 461,3 | 2691 | 2230 | 1,4183 | 7,2387 |

Учебное издание

Соболев Борис Михайлович

**ОСНОВЫ ТЕХНИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ
В ПРОЦЕССАХ МЕТАЛЛУРГИИ**

Учебное пособие

Научный редактор – кандидат технических наук, доцент В. В. Куриный

Редактор Е. О. Колесникова

Подписано в печать 22.11.2013.

Формат 60 × 84 1/16. Бумага 65 г/м². Ризограф EZ570E.

Усл. печ. л. 6,27. Уч.-изд. л. 6,05. Тираж 100 экз. Заказ 25905.

Редакционно-издательский отдел
Федерального государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего профессионального образования
«Комсомольский-на-Амуре государственный технический университет»
681013, Комсомольск-на-Амуре, пр. Ленина, 27.

Полиграфическая лаборатория
Федерального государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего профессионального образования
«Комсомольский-на-Амуре государственный технический университет»
681013, г. Комсомольск-на-Амуре, пр. Ленина, 27.