

А.С. ЯСТРЖЕМБСКИЙ

ТЕХНИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

ГОСЭНЕРГОИЗДАТ

А. С. ЯСТРЖЕМБСКИЙ

ТЕХНИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

ИЗДАНИЕ ВОСЬМОЕ, ДОПОЛНЕННОЕ
И ПЕРЕРАБОТАННОЕ

ДОПУЩЕНО

*Министерством высшего и среднего
специального образования РСФСР
в качестве учебника
для высших технических учебных
заведений*



ГОСУДАРСТВЕННОЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКВА 1960 ЛЕНИНГРАД

Книга является учебником по термодинамике для высших технических учебных заведений.

В ней излагаются основы термодинамики и дается их приложение к теории тепловых двигателей и холодильных установок.

В первой части книги рассматриваются законы термодинамики, газовые процессы и циклы, во второй части — теория реальных газов и водяного пара, паровые процессы и циклы паровых и холодильных установок, в третьей части — основы химической термодинамики.

Книга весьма существенно переработана и дополнена.

Ястржембский Андрей Станиславович

ТЕХНИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

* * *

Редактор *Квитковская Е. А.* Техн. редактор *Ларионов Г. Е.*

Сдано в пр-во 21/VI 1960 г.	Подписано к печати 23/VIII 1960 г.
Формат бумаги 84×108 ¹ / ₃₂	25,42 п. л.
T-11608 Тираж 25 000	27,2 уч.-изд. л.
	Цена 10 р. 50 к.
	Зак. № 2328
(с 1 января 1961 г. цена 1 р. 05 к.)	

Типография Госэнергоиздата. Москва, Шлюзовая наб., 10.

ПРЕДИСЛОВИЕ

В первой части учебника излагаются основные законы термодинамики и ее общетеоретические положения.

В прикладной части рассматриваются циклы двигателей внутреннего сгорания, газотурбинных установок и реактивных двигателей.

Вторая часть посвящена водяному пару, паровым процессам и циклам паросиловых установок. В ней рассматриваются также основные принципы работы холодильных установок.

В третьей части излагаются основы химической термодинамики, необходимые для построения теории горения.

Во введениях к основным частям автор стремился показать огромные достижения советской энергетики, определяющие пути дальнейшего развития термодинамики.

Из-за ограниченного объема учебника в нем не приводятся таблицы водяного пара и масштабные диаграммы.

Объем таблиц настолько возрос, что отпала возможность давать их в учебниках. Достаточно сказать, что таблицы ВТИ издания 1952 г. имеют объем 17 печатных листов. Их объем приближается к объему самих учебников.

При проведении соответствующих расчетов предлагается пользоваться таблицами и диаграммой *is* проф. М. П. Вукаловича или ВТИ, выпущенными отдельными изданиями.

В заключение автор считает своим долгом выразить глубокую благодарность Д. Д. Калафати за рецензирование рукописи и за ряд ценных замечаний и предложений, а также Е. А. Квитковской за тщательную подготовку рукописи к печати.

Автор.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
-----------------------	---

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

Введение	11
--------------------	----

Глава первая

Параметры газа. Уравнение состояния. Смесь газов

1-1. Параметры газа	15
1-2. Термическое уравнение состояния идеального газа	21
1-3. Смесь идеальных газов	28
1-4. Уравнение состояния реальных газов	36
1-5. Частные производные параметров и зависимость между ними. Термические коэффициенты	45

Глава вторая

Теплоемкость газа. Внутренняя энергия.

Работа и теплота

2-1. Теплоемкость газа	50
2-2. Средняя и истинная теплоемкости газа	50
2-3. Теплоемкости газа c_p и c_v	55
2-4. Внутренняя энергия	59
2-5. Работа газа и теплота	63

Глава третья

Первый закон термодинамики

3-1. Введение	66
3-2. Первый закон термодинамики. Принцип эквивалентности	71
3-3. Энтальпия	73
3-4. Уравнение энергии газового потока	75
3-5. Некоторые приложения первого закона термодинамики	78

Глава четвертая

Основные термодинамические процессы

4-1. Основные термодинамические процессы	80
4-2. Политропный процесс	89
4-3. Процессы обратимые и необратимые	99

Глава пятая

Второй закон термодинамики

5-1. Второй закон термодинамики	103
5-2. Основные особенности циклов	107
5-3. Цикл Карно	108
5-4. Регенеративный цикл	115
5-5. Общее свойство обратимых и необратимых циклов. Интеграл Клаузуса	119
5-6. Энтропия	122
5-7. Обратимые и необратимые процессы	123
5-8. Интегрирующий делитель	125
5-9. Обратимый и необратимый адиабатные процессы	126
5-10. Влияние на изолированную термодинамическую систему об- ратимых и необратимых процессов	126
5-11. Равновесие термодинамических систем	127
5-12. Абсолютная шкала температур	130
5-13. К вопросу о некоторых обобщениях принципа возрастания энтропии	132

Глава шестая

Изменение энтропии в процессах. Диаграмма Ts

6-1. Основные формулы энтропии	135
6-2. Система координат Ts	137
6-3. Графики основных процессов в системе координат Ts	139
6-4. Диаграмма Ts	144
6-5. Среднеинтегральная температура	146

Глава седьмая

Максимальная работа. Потеря работы вследствие необратимости процессов

7-1. Максимальная работа	152
7-2. Потеря полезной работы системы вследствие необратимости процесса	157

Глава восьмая

Дифференциальные уравнения термодинамики

8-1. Общее значение дифференциальных уравнений термодинами- ки. Основные методы доказательств	160
8-2. Основные уравнения первого закона термодинамики	162
8-3. Формулы частных производных внутренней энергии	164
8-4. Дифференциальные уравнения теплоты, энтропии, энтальпии, свободной энергии и изобарного потенциала	166
8-5. Некоторые формулы теплоемкости газа	170
8-6. Приложение общих дифференциальных уравнений к идеаль- ному газу	172
8-7. Некоторые приложения общих дифференциальных уравнений термодинамики	174

Глава девятая

Течение газов

9-1. Введение	182
9-2. Скорость звука	183
9-3. Основные особенности истечения газа через сопла и диффузоры	184
9-4. Основные формулы скорости истечения газа и секундного расхода	189
9-5. Критическая скорость. Критическое отношение давлений. Максимальный секундный расход газа	193
9-6. Истечение газа через суживающиеся сопла	198
9-7. Истечение газа через комбинированные сопла	202
9-8. Влияние на истечение внутренних сопротивлений	205
9-9. Температура торможения	206

Глава десятая

Процесс дросселирования газа. Эффект Джоуля—Томсона. Сжижение газа

10-1. Дросселирование газа	210
10-2. Эффект Джоуля—Томсона	212
10-3. Способы получения низких температур. Сжижение газа	220

Глава одиннадцатая

Смешение газов

11-1. Смешение газов при суммарном объеме	225
11-2. Смешение газовых потоков	227
11-3. Смешение газов в постоянном объеме	229

Глава двенадцатая

Процесс сжатия воздуха в компрессоре

12-1. Одноступенчатый компрессор	232
12-2. Многоступенчатый компрессор	240
12-3. Центробежный нагнетатель	246

Глава тринадцатая

Циклы поршневых двигателей внутреннего сгорания

13-1. Введение	250
13-2. Цикл с подводом к газу тепла при постоянном объеме	255
13-3. Цикл с подводом к газу тепла при постоянном давлении	259
13-4. Цикл со смешанным подводом тепла	262
13-5. Сравнение циклов поршневых двигателей	264

Глава четырнадцатая

Циклы газотурбинных установок

14-1. Газотурбинные установки	271
14-2. Цикл газотурбинной установки с изобарным подводом теплоты	273

14-3. Цикл газотурбинной установки с регенерацией	277
14-4. Регенеративные циклы газотурбинных установок со ступенчатым сгоранием топлива и многоступенчатым сжатием воздуха	280
14-5. Цикл газотурбинной установки с подводом тепла при постоянном объеме	284

Глава пятнадцатая

Циклы реактивных двигателей

15-1. Введение	288
15-2. Двигатели с горением топлива при постоянном давлении	290
15-3. Двигатели с горением топлива при постоянном объеме	293
15-4. Цикл жидкостно-реактивных двигателей	294

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

Введение	297
--------------------	-----

Глава шестнадцатая

Основные определения и формулы. Диаграммы p , T , i водяного пара

16-1. Основные определения	298
16-2. Диаграмма p водяного пара	301
16-3. Тройная точка	303
16-4. Процессы подогрева жидкости, парообразования и пароперегрева	306
16-5. Сухой насыщенный пар	312
16-6. Влажный насыщенный водяной пар	313
16-7. Уравнение Клапейрона—Клаузиуса	315
16-8. Перегретый пар	316
16-9. Таблицы водяного пара	322
16-10. Диаграмма T для водяного пара	326
16-11. Диаграмма i для водяного пара	328

Глава семнадцатая

Основные процессы изменения состояния водяного пара

17-1. Графический метод расчета паровых процессов	332
17-2. Истечение водяного пара	338
17-3. Процесс дросселирования водяного пара	343
17-4. Смешение потоков водяного пара	346

Глава восемнадцатая

Циклы паросиловых установок

18-1. Введение	350
18-2. Цикл Карно	355
18-3. Основной цикл паросиловой установки—цикл Ренкина	357

18-4. Влияние на величину термического к. п. д. цикла параметров пара	364
18-5. Цикл паросиловой установки при необратимом адиабатном расширении пара	370
18-6. Цикл с вторичным перегревом пара	374
18-7. Термодинамические основы теплофикации	382
18-8. Регенеративный цикл паросиловой установки	386
18-9. Общее значение водяного пара высоких параметров	394
18-10. Бинарные циклы	398

Глава девятнадцатая

Циклы холодильных машин. Тепловой насос

19-1. Общие соотношения	406
19-2. Компрессионные холодильные машины	408
19-3. Тепловой насос	412

Глава двадцатая

Влажный воздух

20-1. Основные определения	415
20-2. Удельный вес, газовая постоянная и энтальпия влажного воздуха	419

ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ

Введение	421
--------------------	-----

Глава двадцать первая

Первый закон термодинамики в применении к химическим реакциям

21-1. Классификация систем и химических реакций	424
21-2. Основное уравнение первого закона термодинамики в применении к химическим реакциям	427
21-3. Максимальная теплота химических реакций	428
21-4. Закон Гесса	431
21-5. Зависимость теплоты реакции от температуры	435

Глава двадцать вторая

Второй закон термодинамики в применении к химическим реакциям. Равновесие химических систем

22-1. Основные определения	441
22-2. Химическое равновесие	443
22-3. Диссоциация. Степень диссоциации. Влияние на степень диссоциации давления	453

Глава двадцать третья

Максимальная работа

23-1. Максимальная работа в изохорно-изотермических и изобарно-изотермических реакциях	456
23-2. Уравнение максимальной работы Гиббса—Гельмгольца	458

23-3. Химическое сродство. Зависимость между константой равновесия и максимальной работой реакции. Мера химического сродства	459
--	-----

Глава двадцать четвертая

Влияние температуры на положение химического равновесия

24-1. Зависимость константы равновесия от температуры	466
24-2. Влияние температуры на химическое равновесие	467
24-3. Влияние внешних условий на положение химического равновесия. Принцип Ле-Шателье	469
24-4. Уравнения, устанавливающие зависимость от температуры константы равновесия и максимальной работы	470

Глава двадцать пятая

Тепловая теорема Нернста

25-1. Тепловая теорема	473
25-2. Некоторые следствия тепловой теоремы	477

Глава двадцать шестая

Влияние температуры на скорость химической реакции

26-1. Зависимость скорости реакции от температуры	431
26-2. Зависимость константы скорости химической реакции от температуры	483

ПРИЛОЖЕНИЯ

Т а б л и ц а I. Средняя молярная теплоемкость газов при постоянном давлении	490
Т а б л и ц а II. Средняя весовая теплоемкость газов при постоянном давлении	491
Т а б л и ц а III. Термодинамические свойства паров ртути	492
Т а б л и ц а IV. Термодинамические свойства паров аммиака	494
Т а б л и ц а V. Термодинамические свойства паров Ф-12	494
Литература	496

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

ВВЕДЕНИЕ

Термодинамика является наукой сравнительно молодой; ее образование как самостоятельной дисциплины можно отнести к началу второй половины XIX столетия.

Термодинамика, быстро развившись, уже в конце 60-х годов представляла стройную научную систему, имевшую свои определенные методы исследований. В этом нас убеждает содержание как зарубежных учебников по термодинамике, например Клаузиуса, Рэнкина, Цейнера и др., так и первых русских учебников: А. В. Гадолина (1868 г.), М. Ф. Окатова (1871 г.) и И. А. Вышнеградского (1871 г.), изданных через 15—20 лет после установления первого и второго законов термодинамики.

В конце XIX и начале XX столетий термодинамика уже содержала все основные разделы современной теории и имела развитую прикладную часть, посвященную термодинамической теории тепловых машин, компрессоров и холодильных установок. Это можно видеть в учебниках проф. Ф. Е. Орлова (1891 г.) и проф. А. А. Радцига (1900 г.).

Термодинамика продолжает развиваться, ее роль и значение неуклонно возрастают.

* *

*

Термодинамика является наукой об энергии. Она устанавливает законы превращения энергии и особенности процессов, посредством которых эти превращения осуществляются.

Исключительно стройное и логическое построение термодинамики основывается на небольшом числе общенаучных принципов, проверенных многолетним опытом. К ним относятся первый и второй законы термодинамики, имеющие огромное принципиальное значение, дающие

в естествознании основу материалистическому мировоззрению. Глубоко ошибочным является отнесение этих законов, особенно закона сохранения энергии, к разделу опытных данных, что, к сожалению, продолжает еще встречаться в литературе. М. В. Ломоносов, высказывая в 1746 г. основные положения закона сохранения энергии, определял его как «всеобщий естественный закон». Энгельс закон сохранения и превращения энергии назвал «абсолютным законом природы»¹.

Термодинамические закономерности, устанавливаемые при исследовании процессов, являются точными, поскольку они представляют следствия основных законов. В этом заключается принципиальное значение термодинамики и ее основного метода исследования — метода макрофизического, не требующего представлений о молекулярном строении тел и движении молекул.

Говоря о термодинамическом методе исследования, следует привести взгляды на особенности построения термодинамики современников ее образования, высказанные более 80 лет назад.

В 1872 г. видным ученым И. П. Алымовым была опубликована в «Морском сборнике» статья, в которой он писал: «Механическая теория теплоты несколько не обуславливается характером представлений, какие мы можем иметь относительно молекулярного строения тел и рода движения, образующих теплоту. Действительно, основаниями этой науки служат следующие положения, очевидно имеющие значение не гипотез, но результатов опыта и наблюдения. Первое положение состоит в том, что отношение между единицей теплоты и единицей механической работы, т. е. так называемый механический эквивалент теплоты, есть число постоянное для всех тел в природе и для всех родов термодинамических явлений. Второе положение термостатики состоит в том, что невозможно передать теплоту от холодного тела к теплому, не потратив при этом механической работы. Правильность этого положения едва ли требует каких-либо доказательств. На этих положениях и основывается вся механическая теория теплоты, но не на тех или других гипотезах относительно строения тел, молекулярных в них движениях и внутренних силах».

Утверждение, что основным методом построения термодинамики является метод феноменологический, не является

¹ Ф. Энгельс, Диалектика природы, Госполитиздат, 1952, стр. 44.

отрицанием эффективности и ценности других методов исследования, применяемых в термодинамике, в том числе и метода, использующего основы кинетической теории вещества.

В начале XX столетия в термодинамике получил широкое применение графический метод исследований и расчетов с использованием диаграмм Ts , is , id и др., являющийся тоже следствием основных законов термодинамики.



Создание термодинамики обязано трудам и исследованиям многих ученых. Прежде всего надо назвать М. В. Ломоносова, давшего правильное, материалистическое обоснование сущности теплоты и тепловых явлений и установившего основы закона сохранения энергии.

В учебниках по термодинамике высокая оценка значения для термодинамики учения М. В. Ломоносова впервые была высказана проф. Н. И. Мерцаловым (1927 г.).

Во введении к его учебнику написано: «Одна из первых попыток формулировать принципы термодинамики принадлежит нашему соотечественнику М. В. Ломоносову, однако современники не обратили на нее должного внимания, как это бывало часто и по отношению к другим великим начинаниям...»

В 40-х годах XIX столетия благодаря исследованиям Майсера, Джоуля, Гельмгольца и др. закон сохранения энергии получил общее признание.

В 1824 г. было опубликовано гениальное исследование Карно¹, положившее начало второму закону термодинамики, установленному в 1850 г. Клаузиусом и Томсоном как развитие общих положений Карно.

Во второй половине XIX и начале первой половины XX столетий развитие термодинамики происходило в следующих основных направлениях:

1. Создание первичной теории реальных газов. Глубокое развитие общей кинетической теории вещества.

Д. И. Менделеевым в 1861 г. было установлено особое состояние реальных газов, названное в дальнейшем критическим. Авенариусом и последователями его школы были определены экспериментальным путем критические пара-

¹ Сади Карно, Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развить эту силу.

метры многих веществ. В 1873 г. Ван-дер-Ваальсом было предложено уравнение состояния для реальных газов.

2. Создание общей теории насыщенных и перегретых водяных паров, которое многим обязано работам Реньо, Клаузиуса, Рэнкина, Гирна, Цейнера и др.

3. Развитие теории истечения в связи с созданием паровых турбин. Установление основных закономерностей течения газа.

4. Создание термодинамической теории паровых машин и двигателей внутреннего сгорания.

В 30-х годах и следующих годах XX столетия в СССР в больших масштабах осуществлялись экспериментальные и теоретические исследования свойств реальных газов и, в частности, водяного пара при высоких параметрах. Здесь в первую очередь надо отметить исследования Всесоюзного Теплотехнического института, Московского энергетического института и др.

За это время проведена также большая работа по созданию теории новых, более современных циклов паросиловых установок.

ГЛАВА ПЕРВАЯ

ПАРАМЕТРЫ ГАЗА. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ. СМЕСЬ ГАЗОВ

1-1. ПАРАМЕТРЫ ГАЗА

Из многочисленных задач, стоящих перед термодинамикой, одними из основных являются установление законов превращения энергии, главным образом теплоты, в работу и изучение процессов, посредством которых происходят эти превращения.

Процессы перехода теплоты в работу и обратные процессы — перехода работы в теплоту — осуществляются посредством рабочего тела, изменяющего свое физическое состояние при сообщении теплоты или при силовом на него воздействии.

В тепловых машинах рабочим телом является обычно газ или водяной пар.

Величины, характеризующие физическое состояние тела, называются термодинамическими параметрами состояния тела.

Для каждого состояния тела параметры принимают вполне определенные значения, не зависящие от массы тела и обуславливаемые лишь его внутренними молекулярными особенностями — скоростью молекул и их взаимным расположением.

За основные параметры принимаются: удельный объем, давление и температура, которые в совокупности определяют термодинамическое состояние тела. Из названных трех параметров лишь два являются независимыми.

Удельный объем представляет собой объем единицы веса, обычно 1 кг вещества.

Удельный объем, обозначаемый буквой v , определяется по формуле

$$v = \frac{V}{G} \cdot \text{м}^3/\text{кг}, \quad (1-1)$$

в которой V — полный объем тела, а G — его вес.

Из формулы (1-1) следует, что $V = vG$.

Величина, обратная удельному объему, т. е. вес единицы объема (1 м^3), называется удельным весом и обозначается буквой γ . Очевидно, что

$$\gamma = \frac{1}{v} = \frac{G}{V} \text{ кг/м}^3 \text{ и } G = \gamma V. \quad (1-2)$$

Из формул (1-1) и (1-2) следует, что $\gamma v = 1$.

Параметром тела может являться его плотность — масса [единицы объема, обозначаемая буквой ρ , определяемая по формуле

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{\frac{G}{g}}{V} = \frac{G}{Vg} = \frac{\gamma}{g} = \frac{1}{vg}.$$

Это соотношение показывает, что удельный объем, удельный вес и плотность взаимно определяют друг друга и что поэтому каждый из них может служить одним из параметров тела.

В Англии удельный вес измеряется в английских фунтах ($0,4536 \text{ кг}$) на кубический фут ($0,305 \text{ м}$), а удельный объем — в кубических футах на английский фунт. При этом $1 \frac{\text{англ. фунт}}{\text{фут}^3} = 16 \text{ кг/м}^3$.

Давление газа. Вторым параметром, определяющим состояние газа, является давление, оказываемое им на окружающую оболочку и являющееся результатом воздействия (ударов) на нее молекул газа, находящихся в хаотическом непрерывном движении.

Давление газа (при его равновесном состоянии), действующее по нормали к стенкам оболочки, равно и противоположно по направлению внешнему давлению.

Термодинамическим параметром, определяющим состояние газа, является не полное давление газа на оболочку, а удельное, т. е. его давление в килограммах, приходящееся на единицу поверхности: 1 м^2 или 1 см^2 .

Давление газа, равное 1 кг/см^2 , называется технической атмосферой (ат).

$$1 \text{ ат} = 1 \text{ кг/см}^2 = 10\,000 \text{ кг/м}^2.$$

В физике под одной атмосферой понимается давление воздуха на уровне моря на 45° географической широты, со-

ответствующее давлению, производимому ртутным столбом высотой 760 мм при температуре, равной 0°С. Это давление равно 1,0333 кг/см².

$$1 \text{ физ. ат} = 1,0333 \text{ техн. ат} = 10\,333 \text{ кг/м}^2.$$

Сравнительно небольшие давления могут измеряться высотой столба жидкости.

Из определения физической атмосферы следует, что 1 физ. ат = 760 мм рт. ст. при 0°С.

$$1 \text{ техн. ат} = \frac{760}{1,0333} = 735,6 \text{ мм рт. ст. при } 0^\circ \text{С.}$$

Высота водяного столба при этих же условиях будет в 13,595 раза больше высоты ртутного столба (ртуть в 13,595 раза тяжелее воды).

$$1 \text{ ат} = 1 \text{ кг/см}^2 = 736 \text{ мм. рт. ст.} = 10 \text{ м вод. ст.}$$

В Англии давление измеряется в английских фунтах на квадратный дюйм (25,4 мм).

$$\text{При этом } 1 \text{ ат} = 1 \text{ кг/см}^2 = 14,22 \frac{\text{англ. фунт}}{\text{дюйм}^2}.$$

В абсолютной системе CGS (сантиметр, грамм-масса, секунда) за единицу силы принята дина, площади — квадратный сантиметр и давления — 1 дин/см².

Давление, равное 10⁶ дин/см², называется «бар»¹.

Бар является единицей, несколько большей, чем 1 техническая атмосфера.

$$1 \text{ ат} = 1 \text{ кг/см}^2 = 0,981 \text{ бар.}$$

Эта единица для измерения давления была принята на четвертой Международной конференции по свойствам водяного пара в Филадельфии (1954 г.). На пятой Международной конференции, состоявшейся в 1956 г. в Лондоне и проходившей с участием представителей СССР, была подтверждена необходимость применения этой единицы.

В табл. 1-1 приведены соотношения между некоторыми единицами, применяемыми для измерения давления.

Для измерения давления применяются приборы — манометры, вакуумметры и барометры. Барометры применяются для измерения атмосферного давления, маномет-

¹ От греческого слова *baros* — тяжесть.

Таблица 1-1

Величины	атм физ.	атм тех.	бар	фунт/дюйм ²	мм рт. ст.
1 атм физ. =	1	1,03323	1,01325	14,6959	760,000
1 кг/см ² = атм тех =	0,967841	1	0,980665	14,2233	735,559
1 бар =	0,986923	1,01972	1	14,5038	750,062
10 фунт/дюйм ² =	0,680460	0,703070	0,689476	10	517,149
10 ³ мм рт.ст. =	1,31579	1,35951	1,33322	19,3368	1 000

ры — для измерения давления больше атмосферного, вакуумметры — для измерения давления меньше атмосферного. Устройство манометров и принципы их действия могут быть различными, но все они показывают избыток измеряемого давления (абсолютного p_a) над атмосферным (барометрическим $p_б$).

Тогда

$$p_a = p_б + p_m. \quad (1-3)$$

Таким образом, абсолютное давление газа равно избыточному давлению (манометрическому), сложенному с барометрическим давлением.

Вакуумметры показывают избыток атмосферного (барометрического) давления над измеряемым абсолютным давлением.

Поэтому

$$p_a = p_б - p_v, \quad (1-3')$$

т. е. в случае разрежения давление газа равно барометрическому давлению без вакуумметрического (p_v).

Во все термодинамические формулы вводится абсолютное давление газа.

При измерении давления в атмосферах применяются следующие условные обозначения: *ата* — для абсолютного давления и *ати* — для избыточного.

Следовательно, если, например, манометр показывает 5 *ати*, то полное давление газа будет 6 *ата*.

Влияние на высоту столба ртути температуры. При возрастании температуры увеличиваются объем, а следовательно, и высота столба ртути, соответствующая данному давлению. Это явление приходится учитывать при вычислении по показанию барометра атмосферного давления.

При этих вычислениях высоту столба ртути барометра h приводят к высоте h_0 при 0°C по формуле

$$h_0 = h(1 - 0,000172t).$$

Тогда атмосферное давление (at) при $t^\circ\text{C}$ будет равно:

$$p = \frac{h_0}{735,6} = \frac{h(1 - 0,000172t)}{735,6}.$$

Приведение высоты столба ртути барометра к 0°C можно проводить графическим методом по диаграмме, данной в этом учебнике (изд. 1953 г., § 1-1).

Температура. Температура является мерой нагретости тел. Тела имеют одинаковую температуру, если между ними не существует теплообмена, т. е. если они находятся между собой в тепловом равновесии, при котором будут равны средние значения кинетической энергии поступательного движения их молекул. Если же тела не находятся в тепловом равновесии и между ними имеется теплообмен, то тело, отдающее теплоту другому телу, обладает большей температурой, большей кинетической энергией молекул. Таким образом, температура определяет направление теплового потока. Разность температур тел определяет меру их отклонения от теплового равновесия. Различаются две температуры тел — эмпирическая и абсолютная.

Эмпирической температурой называется мера отклонения тела от состояния теплового равновесия с тающим льдом, находящимся под давлением в одну физическую атмосферу. За единицу температуры принят один градус, определяемый при условии, что температуре тающего под атмосферным давлением льда приписывается 0° , а температуре кипящей под атмосферным давлением воды — 100° .*

Числовая величина температуры тела измеряется посредством термометров: ртутных, спиртовых и др. Для точных измерений температуры применяются газовые термометры. Принцип действия этой группы термометров основан на расширении тел при нагревании. В технике пользуются также термометрами, действие которых основано не на свойстве расширения тел при нагревании, а на других их физических свойствах. Например, применяются термоэлементы, термометры сопротивления и пр.

* Международная стоградусная температурная шкала.

Абсолютная температура. Равенство при тепловом равновесии тел, их температур и средних кинетических энергий поступательного движения их молекул показывает, что между температурой тела и средней кинетической энергией его молекул имеется прямая пропорциональность. Температура, пропорциональная средней кинетической энергии поступательного движения молекул тела, называется абсолютной. Абсолютная температура должна принимать значение, равное нулю при состоянии тела, при котором прекратилось бы тепловое движение его молекул. Эта предельная минимальная температура называется абсолютным нулем и является началом для отсчета температур.

Различие между абсолютной температурой и эмпирической состоит прежде всего в том, что первая отсчитывается от предельно низкой температуры — от абсолютного нуля и является всегда положительной величиной, тогда как эмпирическая температура отсчитывается от некоторой произвольно выбранной начальной температуры — температуры таяния льда под атмосферным давлением — и поэтому может быть как положительной, так и отрицательной величиной. Введение абсолютной шкалы устраняет условность при оценке значения температуры и начала ее отсчета, неизбежные при измерении температуры по шкалам, построенным с использованием физических свойств тех или иных веществ.

Абсолютная температура тела может быть измерена посредством газового термометра. На основании закона Гей-Люссака можно показать, что постоянная точка идеального газового термометра, являющаяся началом отсчета температур, лежит на $273,16^{\circ}\text{C}$ ниже нуля столбчатой шкалы. Шкала водородного термометра дает незначительное отклонение от шкалы идеального газа. Между абсолютной температурой тела, обозначаемой через $T^{\circ}\text{K}^*$ или $T^{\circ}\text{абс}$, и температурой эмпирической, измеряемой по столбчатой шкале, обозначаемой через $t^{\circ}\text{C}$, имеется зависимость:

$$T = t + 273,16,$$

или приближенно

$$T = t + 273.$$

Из этого соотношения следует, что $0^{\circ}\text{K} = -273^{\circ}\text{C}$ и $0^{\circ}\text{C} = 273^{\circ}\text{K}$.

* По имени английского физика Кельвина (Томсона), установившего абсолютную шкалу температур.

Второй закон термодинамики позволяет обосновать сущность абсолютной температуры и дает научное основание для построения абсолютной шкалы температур. На основании этого закона вводится так называемая термодинамическая температура, которая тождественна с абсолютной температурой. Впервые понятие об абсолютном нуле было высказано М. В. Ломоносовым в 1746 г.¹: *«Следовательно, по необходимости, — писал Ломоносов, — должна существовать наибольшая и последняя степень холода».*

1-2. ТЕРМИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

Основные параметры газа, определяющие его состояние: удельный объем, давление и температура, находятся между собой в определенной зависимости, аналитически выражаемой уравнением

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

называемым термическим уравнением состояния газа. Существование между основными параметрами этой зависимости обуславливается тем, что величина каждого из них определяется одним и тем же обстоятельством, а именно: положением и скоростями движения молекул газа, имеющими для каждого отдельного состояния газа вполне определенные значения. Уравнение состояния может быть представлено в следующем виде:

$$p = f_1(v, T); v = f_2(p, T) \text{ и } T = f_3(v, p).$$

Эти уравнения показывают, что *из трех основных параметров, определяющих состояние газа, независимыми являются два любых параметра.* Уравнение состояния применимо лишь для газа, находящегося в равновесном состоянии, при котором во всей его массе имеются одинаковая температура и одинаковое давление. Уравнение состояния имеет широкое применение при построении теории многих разделов термодинамики и при проведении теплотехнических расчетов. Составление уравнения состояния реальных газов является исключительно сложной задачей, полностью не разрешенной в настоящее время, хотя ей были посвящены многочисленные исследования многих ученых,

¹ М. В. Ломоносов, Размышления о причинах теплоты и холода.

проводившиеся на протяжении более чем 100 лет. Эта задача в полной мере разрешена лишь для разреженных газов, имеющих небольшую плотность, и для идеальных газов. Уравнение состояния идеальных газов, явившееся вообще первым уравнением состояния, было установлено в 1834 г. Клапейроном на основании опытных законов Бойля-Мариотта и Гей-Люссака. Уравнение Клапейрона содержит константу, зависящую от природы газа, и относится к 1 кг или произвольному количеству газа. В 1874 г. Менделеев на основании уравнения Клапейрона и закона Авогадро вывел общее уравнение состояния для идеальных газов, которое не содержало индивидуальной константы. Это послужило основанием уравнение состояния идеальных газов называть уравнением Клапейрона — Менделеева.

Уравнение состояния идеальных газов является следствием законов Бойля-Мариотта и Гей-Люссака, согласно которым

$$\frac{pv}{T} = \text{const.}$$

Обозначая в этом равенстве, отнесенном к 1 кг газа, константу через R , получаем:

$$pv = RT. \quad (1-4)$$

Так как $v = \frac{V}{G}$, то уравнение состояния для G кг газа примет вид:

$$p \frac{V}{G} = RT, \text{ или } pV = GRT, \quad (1-4')$$

где V — объем газа, м^3 ;

p — давление, $\text{кг}/\text{м}^2$;

T — абсолютная температура, $^{\circ}\text{К}$;

G — вес газа, кг .

В уравнениях (1-4) и (1-4') величина R , имеющая для каждого газа определенное числовое значение, называется газовой постоянной и относится к 1 кг газа.

Если давление газа измеряется в атмосферах ($\text{кг}/\text{см}^2$), то уравнение (1-4') принимает вид:

$$10^4 pV = GRT. \quad (1-4'')$$

Реальные газы в зависимости от своего состояния в той или иной мере отклоняются от уравнения (1-4). Отклоне-

ние реальных газов от идеальных возрастает при увеличении давления и уменьшении температуры, т. е. при увеличении их плотности.

Уравнение состояния идеальных газов, полученное в свое время как следствие опытных законов, с установлением основных положений кинетической теории вещества стало возможным обосновать и выводить теоретическим путем.

Одним из творцов кинетической теории вещества является М. В. Ломоносов, первичные основы которой им изложены в сочинении «Попытки построения теории об упругой силе воздуха» (1748 г.).

Газовая постоянная R — индивидуальная константа, входящая в уравнение состояния Клапейрона и зависящая лишь от природы газа, может быть вычислена на основании закона Авогадро, согласно которому *в равных объемах различных газов при одинаковых физических условиях (одинаковые p и T) содержится одинаковое число молекул.*

Из закона Авогадро следует, что при одинаковых давлениях и температурах удельные веса газов пропорциональны их молекулярным весам.

Тогда

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{\mu_1}{\mu_2}.$$

или, так как $\gamma = \frac{1}{v}$,

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{\mu_1}{\mu_2} \text{ и } v_2 \mu_2 = v_1 \mu_1,$$

или вообще

$$v\mu = \text{const.} \quad (1-5)$$

Таким образом, при одинаковых давлениях и температурах *произведение удельного объема на молекулярный вес не зависит от природы газа и для всех газов имеет одно и то же значение.*

Нетрудно видеть, что произведение $v\mu$ является объемом газа, вес которого, выраженный в килограммах, численно равняется молекулярному весу. Это количество газа называется килограмм-молекулой, или молем, газа. Тогда соотношение (1-5), в котором произведение $v\mu$ является объемом моля газа, будет показывать, что *объемы молей всех газов при одинаковых физических условиях одинаковы.*

вы и не зависят от природы газов. При этом объем моля различных газов при нормальных физических условиях ($p=10\,333\text{ кг/м}^2$ и $t=0^\circ\text{С}$) будет равен $22,4\text{ м}^3$ *, а при нормальных технических условиях ($p=10\,000\text{ кг/м}^2$ и $t=20^\circ\text{С}$) — $24,8\text{ м}^3$.

Закон Авогадро, устанавливающий, что объем моля не зависит от природы газа и при нормальных условиях равен $22,4\text{ м}^3$, позволяет вывести формулу для вычисления газовой постоянной R .

Напишем уравнение состояния для одного моля газа:

$$pV = GRT,$$

где $V=V_{\text{моля}}$ и $G=\mu$;
тогда

$$pV_{\text{моля}} = \mu RT,$$

откуда

$$R = \frac{pV_{\text{моля}}}{T\mu} = \frac{\text{const}}{\mu}.$$

Выведенное соотношение показывает, что *газовая постоянная R зависит лишь от молекулярного веса газа* и что она может быть вычислена, если для какого-нибудь состояния газа будут известны $V_{\text{моля}}$, T и p .

Например, постоянная $\frac{pV_{\text{моля}}}{T}$ может быть вычислена по известным параметрам газа при нормальном состоянии. Будем иметь:

$$R = \frac{\text{const}}{\mu} = \frac{pV_{\text{моля}}}{T\mu} = \frac{10\,333 \cdot 22,4}{273\mu} = \frac{848}{\mu}.$$

Итак, газовая постоянная R для всех газов вычисляется по формуле

$$R = \frac{848}{\mu} \text{ кгм/кг} \cdot \text{град}. \quad (1-6)$$

Универсальная газовая постоянная. Уравнение состояния моля газа — уравнение

* Для кислорода (а объем моля не зависит от природы газа) при $10\,333\text{ кг/м}^2$ и $t=0^\circ\text{С}$ $v=0,7\text{ м}^3/\text{кг}$ (из таблиц). Тогда $V_{\text{моля}}=v\mu=0,7 \cdot 32=22,4\text{ м}^3$.

Клапейрона—Менделеева. Подставляя в уравнение состояния моля газа

$$pV_{\text{моля}} = \mu RT$$

найденное значение R , получаем

$$pV_{\text{моля}} = \mu \frac{848}{\mu} T,$$

или

$$pV_{\text{моля}} = 848T. \quad (1-7)$$

В уравнении (1-7), общем для всех газов, *848 есть универсальная газовая постоянная моля газа*. Это уравнение, не содержащее индивидуальной для каждого газа константы, как указывалось, было выведено Д. И. Менделеевым.

Уравнение состояния для n молей имеет вид:

$$pV = n848T. \quad (1-7')$$

Равновесные и неравновесные процессы. *Равновесным называется состояние газа, когда во всей его массе наблюдаются одинаковые давления и одинаковые температуры.* Газ в равновесном состоянии может пребывать сколь угодно долго, пока не изменятся воспринимаемые им внешние воздействия (состояние внешней среды). Так, например, если уменьшится давление внешней среды, действующей на газ, то это приведет к его расширению (увеличению объема и уменьшению давления). Таким образом, в результате уменьшения внешнего давления нарушится равновесное состояние газа и разовьется некоторый термодинамический процесс, особенности которого определяются характером изменений состояния внешней среды. Если внешние воздействия на газ будут изменяться незначительно, то это вызовет незначительные его изменения, которые в отдельных случаях практически не приведут к нарушению его равновесности. Это представление дает основание для установления понятия о равновесном процессе.

Равновесными называются процессы, в которых газ, изменяясь, проходит через равновесные состояния. Очевидно, что в полной мере равновесные процессы неосуществимы, так как основание возникновения всякого процесса есть нарушение равновесия системы. Равновесный процесс можно представить как предельный для процессов, в которых газ проходит через отдельные состояния, на-

столько мало отличающиеся от равновесных, что их можно практически принимать за равновесные. Такие процессы, являющиеся как бы равновесными, квазистатическими, будут тем ближе к равновесным, чем с меньшей скоростью они осуществляются. Если процесс осуществляется быстро под влиянием значительных внешних воздействий, то в рабочем теле при его изменении могут не успевать устанавливаться равновесные состояния, т. е. однозначные во всей его массе параметры. Так, например, при быстром сжатии газа его масса, непосредственно примыкающая к движущемуся поршню, будет сжиматься значительно и иметь большую плотность (большой удельный вес), чем его масса, дальше расположенная от поршня. Как видим, в подобных процессах физическое состояние тела не будет определяться лишь внешними условиями. *Процессы, в которых тело принимает неравновесные состояния, называются неравновесными.*

Система координат p, v . Уравнение состояния $F(p, v, T) = 0$ выражает в системе координат p, v некоторую поверхность, называемую термодинамической. Конфигурация термодинамической поверхности отображает особенности уравнения состояния, а следовательно, и физические особенности газа. Исследование термодинамической поверхности и ее геометрических форм является одним из методов исследования физических свойств реальных газов.

Произвольно взятое равновесное состояние газа в трехосной системе координат $p-v-T$ изображается точкой, лежащей на термодинамической поверхности, а равновесный процесс, в котором газ, изменяясь, проходит лишь через отдельные равновесные состояния, — некоторой линией. В термодинамике широкое применение имеет двухосная система координат p, v , в которой ось абсцисс является осью объемов, а ось ординат — осью давлений. Каждому равновесному процессу в системе координат p, v соответствует определенный график, имеющий уравнение $f(p, v) = 0$, называемое уравнением процесса. Так, например, графиками процессов постоянного объема, постоянного давления и постоянной температуры будут являться вертикаль, горизонталь и некоторая гиперболы, называемая изотермой.

Неравновесные состояния газа и неравновесные процессы не могут изображаться в системе координат p, v и к ним неприменимо уравнение состояния.

Вычисление удельного веса газа. Закон Авогадро позволяет вычислить удельный вес газа при нормальных усло-

виях, а уравнение состояния — его значение при произвольных условиях.

Согласно закону Авогадро

$$V_{\text{моля}} = v_0 \mu = \frac{1}{\gamma_0} \mu = 22,4 \text{ м}^3/\text{моль},$$

откуда

$$\gamma_0 = \frac{\mu}{22,4} \quad (\text{при } 10\,333 \text{ кг/м}^3 \text{ и } 0^\circ \text{C}),$$

или

$$\gamma_0 = 0,0445 \mu. \quad (1-8)$$

Определим удельный вес газа γ при произвольных условиях — при давлении p и температуре T . Напишем два следующих уравнения состояния:

$$\frac{p}{\gamma} = RT \text{ и } \frac{p_0}{\gamma_0} = RT_0,$$

из которых второе относится к нормальным условиям.

Тогда следствием этих уравнений будем иметь соотношение

$$\frac{\gamma p_0}{\gamma_0 p} = \frac{T_0}{T},$$

откуда

$$\gamma = \gamma_0 \frac{p}{p_0} \frac{T_0}{T}.$$

Подставив в это уравнение значения γ_0 , p_0 и T_0 , находим:

$$\gamma = \frac{\mu}{22,4} \cdot \frac{p}{1,0333} \cdot \frac{273}{T} = 11,8 \mu \frac{p}{T}, \quad (1-8')$$

где p — в кг/см^2 .

Формула (1-8') показывает, что *удельный вес газа прямо пропорционален давлению и обратно пропорционален абсолютной температуре.*

Пример 1-1. Определить вес кислорода, если емкость баллона, в котором он содержится, 60 л. Давление кислорода по манометру 11 *атм.* Показание барометра 745 *мм рт. ст.* при температуре 25°C .

Определяем абсолютное давление кислорода по формуле

$$p = p_{\text{б}} + p_{\text{м}} = \frac{745}{736} + 11 = 1,01 + 11 = 12,01 \text{ ат.}$$

Из характеристического уравнения имеем;

$$G = \frac{pv}{RT} = \frac{10^4 \cdot 12,01 \cdot \frac{60}{1\,000}}{\frac{848}{32}(273 + 25)} = 0,913 \text{ кг.}$$

Пример 1-2. При пуске двигателя сжатым воздухом давление в пусковом баллоне уменьшается с 60 до 45 *ата*. Определить вес воздуха, израсходованного на пуск двигателя, если емкость воздушного баллона 70 л, а температура воздуха 27° С. Газовая постоянная воздуха $R = 29,27$. Имеем:

$$p_1 V = G_1 R T \text{ и } p_2 V = G_2 R T.$$

Первое уравнение относится к состоянию воздуха в баллоне до пуска, второе — после пуска.

Из уравнений состояния находим:

$$\Delta G = G_1 - G_2 = \frac{p_1 V}{RT} - \frac{p_2 V}{RT} = \frac{V}{RT} (p_1 - p_2)$$

и

$$\Delta G = \frac{10^4 \cdot \frac{70}{1\,000}}{29,27 \cdot 300} (60 - 45) = 1,2 \text{ кг.}$$

1-3. СМЕСЬ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

Во многих процессах рабочим телом является смесь газов — воздух, продукты сгорания и др. Каждый газ, входящий в смесь, ведет себя независимо от других газов и занимает полный объем смеси. Его давление, называемое парциальным, может быть определено по объему и температуре смеси по уравнению состояния:

$$p_1 V = G_1 R_1 T.$$

Согласно закону Дальтона (1807 г.) полное давление смеси равно сумме парциальных давлений газов, входящих в смесь. Обозначая давление смеси через p , а парциальные давления газов через $p_1, p_2 \dots p_n$, получаем:

$$p = p_1 + p_2 + \dots + p_n.$$

Способы задания смеси. Количественные соотношения газов, составляющих смесь, могут быть заданы весовыми долями, объемными и мольными.

Весовой долей называется отношение веса газа к весу смеси. Обозначая весовые доли газов буквой g , имеем

$$g_1 = \frac{G_1}{G}; g_2 = \frac{G_2}{G}; \dots g_n = \frac{G_n}{G},$$

где $G_1, G_2 \dots G_n$ — веса газов, а G — вес смеси.

Нетрудно видеть, что

$$G = G_1 + G_2 + \dots + G_n$$

и

$$g_1 + g_2 + \dots + g_n = 1.$$

Весовые доли газов обычно задаются в процентах. Например, для воздуха

$$g_{N_2} = 77\%; g_{O_2} = 23\%.$$

Объемной долей называется отношение приведенного объема газа к полному объему смеси.

Под приведенными объемами газов, составляющих смесь, подразумеваются их объемы при давлении и температуре смеси. Для вычисления приведенных объемов напишем два уравнения состояния для какого-либо газа, из которых первое будет относиться к его состоянию в смеси, когда он имеет парциальное давление p_1 и занимает полный объем смеси V , а второе — к приведенному состоянию, когда давление будет равно давлению смеси p , которому соответствует приведенный объем газа V_1 .

Будем иметь:

$$p_1 V = G_1 R_1 T \text{ и } p V_1 = G_1 R_1 T.$$

Из этих уравнений следует, что

$$p V_1 = p_1 V \text{ и } V_1 = V \frac{p_1}{p}. \quad (1-9)$$

Обозначая объемные доли буквой r , имеем:

$$r_1 = \frac{V_1}{V}; \quad r_2 = \frac{V_2}{V}; \quad \dots r_n = \frac{V_n}{V}.$$

Покажем, что сумма приведенных объемов газов равна полному объему смеси:

$$\begin{aligned} V_1 + V_2 + \dots + V_n &= V \frac{p_1}{p} + V \frac{p_2}{p} + \dots + V \frac{p_n}{p} = \\ &= V \frac{p_1 + p_2 + \dots + p_n}{p} = V. \end{aligned}$$

Очевидно также, что

$$r_1 + r_2 + \dots + r_n = 1.$$

Объемные доли задаются обычно в процентах. Для воздуха

$$r_{O_2} = 21\%; \quad r_{N_2} = 79\%.$$

Мольной долей называется отношение числа молей газа к числу молей смеси. Обозначим числа молей и веса отдельных газов через

$$M_1, M_2 \dots M_n \text{ и } G_1, G_2 \dots G_n,$$

а смеси через

$$M = M_1 + M_2 + \dots + M_n \text{ и } G = G_1 + G_2 + \dots + G_n.$$

Тогда мольные доли газов будут иметь выражения:

$$\frac{M_1}{M}, \frac{M_2}{M}, \dots, \frac{M_n}{M}.$$

Мольные доли численно равны объемным долям газов, т. е.

$$r_1 = \frac{V_1}{V} = \frac{M_1}{M}; \quad r_2 = \frac{V_2}{V} = \frac{M_2}{M}; \quad \dots \quad r_n = \frac{V_n}{V} = \frac{M_n}{M}.$$

Эти соотношения между объемными и мольными долями являются следствием закона Авогадро.

Действительно, все газы при приведенных состояниях имеют одинаковые давления и температуры, равные давлению и температуре смеси.

Но тогда объемы молей V всех газов и смеси будут одинаковы. При этих условиях приведенные объемы газов могут быть вычислены как произведения объема моля на число молей, т. е. по формулам

$$V_1 = \bar{V} M_1; \quad V_2 = \bar{V} M_2; \quad \dots \quad V_n = \bar{V} M_n,$$

а объем смеси — по формуле

$$V = \bar{V} M.$$

Из этих формул имеем:

$$r_1 = \frac{V_1}{V} = \frac{M_1}{M}; \quad r_2 = \frac{V_2}{V} = \frac{M_2}{M}; \quad \dots \quad r_n = \frac{V_n}{V} = \frac{M_n}{M}.$$

Кажущийся молекулярный вес смеси. Из определения моля газа следует, что

$$\nu_1 = \frac{G_1}{M_1}; \quad \nu_2 = \frac{G_2}{M_2}; \quad \dots \quad \nu_n = \frac{G_n}{M_n}.$$

Обозначая по аналогии отношение $\frac{G}{M}$ для смеси через μ , находим:

$$\mu = \frac{G}{M}.$$

Величина μ называется кажущимся молекулярным весом смеси. Для вычисления величины μ напишем соотношение

$$G = G_1 + G_2 + \dots + G_n,$$

но

$$G = \mu M; \quad G_1 = \nu_1 M_1; \quad G_2 = \nu_2 M_2; \quad \dots \quad G_n = \nu_n M_n;$$

тогда

$$\mu M = \nu_1 M_1 + \nu_2 M_2 + \dots + \nu_n M_n,$$

откуда

$$\mu = \nu_1 \frac{M_1}{M} + \nu_2 \frac{M_2}{M} + \dots + \nu_n \frac{M_n}{M},$$

или

$$\mu = \nu_1 r_1 + \nu_2 r_2 + \dots + \nu_n r_n. \quad (1-10)$$

Формула (1-10) показывает, что *кажущийся молекулярный вес смеси равен сумме произведений молекулярных весов отдельных газов, составляющих смесь на их объемные доли.*

Тогда кажущийся молекулярный вес воздуха равен

$$\mu = \nu_{O_2} r_{O_2} + \nu_{N_2} r_{N_2} \approx 32 \cdot 0,21 + 28 \cdot 0,79 \approx 29.$$

Формулы соотношения. Формулы соотношения позволяют по объемным долям вычислить весовые доли или, наоборот, по весовым долям — объемные.

Из определения весовых долей следует, что

$$g_n = \frac{G_n}{G} = \frac{\mu_n M_n}{\mu M} = \frac{\mu_n r_n}{\mu},$$

где μ — кажущийся молекулярный вес смеси

$$\mu = \mu_1 r_1 + \mu_2 r_2 + \dots + \mu_n r_n.$$

Тогда

$$g_n = \frac{\mu_n r_n}{\mu_1 r_1 + \mu_2 r_2 + \dots + \mu_n r_n}. \quad (1-11)$$

Для вывода формулы соотношения между объемными и весовыми долями возьмем соотношение

$$r_n = \frac{V_n}{V} = \frac{M_n}{M} = \frac{M_n}{M_1 + M_2 + \dots + M_n},$$

или

$$r_n = \frac{\frac{G_n}{\mu_n}}{\frac{G_1}{\mu_1} + \frac{G_2}{\mu_2} + \dots + \frac{G_n}{\mu_n}}.$$

Разделив числитель и знаменатель правой части этой формулы на вес смеси G , получим:

$$r_n = \frac{g_n/\mu_n}{g_1/\mu_1 + g_2/\mu_2 + \dots + g_n/\mu_n}. \quad (1-12)$$

Газовая постоянная смеси. Для вычисления газовой постоянной смеси, заданной весовыми долями, напишем уравнения состояния для смеси и отдельных газов.

Для смеси

$$pV = GRT.$$

Для газов:

$$p_1 V = G_1 R_1 T;$$

$$p_2 V = G_2 R_2 T;$$

$$\begin{array}{c} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \\ \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \\ \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \end{array}$$

$$p_n V = G_n R_n T.$$

Просуммировав почленно уравнения состояния газов, найдем:

$$(p_1 + p_2 + \dots + p_n)V = (G_1R_1 + G_2R_2 + \dots + G_nR_n)T,$$

или, так как согласно закону Дальтона $p_1 + p_2 + \dots + p_n = p$, то

$$pV = (G_1R_1 + G_2R_2 + \dots + G_nR_n)T.$$

Из сравнения этого уравнения с уравнением состояния смеси имеем:

$$GR = G_1R_1 + G_2R_2 + \dots + G_nR_n,$$

откуда

$$R = R_1g_1 + R_2g_2 + \dots + R_ng_n. \quad (1-13)$$

Формула (1-13) показывает, что *газовая постоянная смеси газов равна сумме произведений газовых постоянных отдельных газов на их весовые доли.*

Подставляя в эту формулу значения $R_1 = \frac{848}{\mu_1}$; $R_2 = \frac{848}{\mu_2}$; \dots $R_n = \frac{848}{\mu_n}$, находим:

$$R = 848 \left(\frac{g_1}{\mu_1} + \frac{g_2}{\mu_2} + \dots + \frac{g_n}{\mu_n} \right). \quad (1-14)$$

Пользуясь формулой (1-14), вычислим газовую постоянную воздуха:

$$R = 848 \left(\frac{q_{O_2}}{\mu_{O_2}} + \frac{q_{N_2}}{\mu_{N_2}} \right) = 848 \left(\frac{0,23}{32} + \frac{0,77}{28} \right) = 29,27.$$

Для получения формулы газовой постоянной смеси газов при ее задании объемными долями определим из формулы (1-11) отношения $\frac{q_1}{\mu_1}$, $\frac{q_2}{\mu_2}$ и т. д. Будем иметь:

$$\frac{q_1}{\mu_1} = \frac{r_1}{\mu_1r_1 + \mu_2r_2 + \dots + \mu_nr_n}; \quad \frac{q_n}{\mu_n} = \frac{r_n}{\mu_1r_1 + \mu_2r_2 + \dots + \mu_nr_n}.$$

Подставив значения отношений $\frac{q}{\mu}$ в формулу (1-14), получим:

$$R = \frac{848}{\mu_1 r_1 + \mu_2 r_2 + \dots + \mu_n r_n} (r_1 + r_2 + \dots + r_n) = \frac{848}{\mu_1 r_1 + \mu_2 r_2 + \dots + \mu_n r_n} = \frac{848}{\mu}. \quad (1-14')$$

Формула показывает, что как газовая постоянная газа, так и смеси газов определяются по одной и той же формуле, в которую для газа подставляется его молекулярный вес, а для смеси — ее кажущийся молекулярный вес.

Парциальные давления. Для определения парциального давления газа напишем уравнения состояния этого газа и смеси. Будем иметь:

$$p_n V = G_n R_n T \text{ и } pV = GRT,$$

откуда после почленного деления

$$p_n = p g_n \frac{R_n}{R}. \quad (1-15)$$

Определим парциальные давления кислорода и азота воздуха:

$$p_{O_2} = p 0,23 \frac{32}{29,27} \approx 0,21 p; \quad p_{N_2} = p - p_{O_2} = p - 0,21 p \approx 0,79 p,$$

где p — давление воздуха; при $p = 1 \text{ ата}$ $p_{O_2} = 0,21 \text{ ата}$ и $p_{N_2} = 0,79 \text{ ата}$.

Парциальное давление газа при задании смеси объемными долями определим по формуле (1-9):

$$V_n = V \frac{p_n}{p},$$

из которой

$$p_n = p \frac{V_n}{V} = p r_n. \quad (1-15')$$

Эта формула показывает, что *парциальное давление газа равно полному давлению смеси, умноженному на объемную долю этого газа.*

Пример 1-3. Определить газовую постоянную, удельный вес при нормальных условиях и объемный состав смеси, если ее весовой состав:

$H_2 - 8,4\%$; $CH_4 - 48,7\%$; $C_2H_4 - 10,9\%$; $CO - 17\%$;

$CO_2 - 7,6\%$; $O_2 - 0,7\%$; $N_2 - 6,7\%$.

Газовая постоянная

$$R = 848 \sum_1^n \frac{g_i}{\mu_i} = 848 \left(\frac{0,084}{2} + \frac{0,487}{16} + \frac{0,109}{28} + \frac{0,17}{28} + \frac{0,076}{44} + \frac{0,007}{32} + \frac{0,067}{28} \right) = 848 \cdot 0,089 = 75,5 \frac{\text{кгм}}{\text{кг} \cdot \text{град}}.$$

Удельный вес

$$\gamma = \frac{37,85}{R} = \frac{37,85}{75,5} = 0,515 \text{ кг/м}^3.$$

Объемный состав

$$r_{H_2} = \frac{\frac{g_{H_2}}{\mu_{H_2}}}{\sum_1^n \frac{g_i}{\mu_i}}, \text{ но } \sum_1^n \frac{g_i}{\mu_i} = 0,089,$$

поэтому

$$r_{H_2} = \frac{\frac{0,084}{2}}{0,089} = 0,472.$$

Подобным же образом определяются объемные доли других газов.

Пример 1-4. Продукты сгорания нефти имеют следующий состав, данный в молях:

$M_{O_2} = 0,07$ моля; $M_{N_2} = 0,66$ моля; $M_{CO_2} = 0,07$ моля;

$M_{H_2O} = 0,066$ моля.

Определить: 1) кажущийся молекулярный вес смеси; 2) газовую постоянную; 3) удельный объем смеси при нормальных условиях; 4) парциальное давление водяного пара, если полное давление продуктов сгорания $p = 1,15 \text{ атм}$.

Кажущийся молекулярный вес продуктов сгорания

$$\mu = \frac{G}{M} = \frac{\mu_1 M_1 + \mu_2 M_2 + \mu_3 M_3 + \mu_4 M_4}{M_1 + M_2 + M_3 + M_4} = 29,1.$$

Газовая постоянная

$$R = \frac{848}{\mu} = \frac{848}{29,1} = 29,2 \frac{\text{кгм}}{\text{кг} \cdot \text{град}}.$$

Удельный объем

$$v = \frac{V_m}{\mu} = \frac{22,4}{29,1} = 0,77 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

Парциальное давление водяного пара

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = pr_{\text{H}_2\text{O}} = 1,15 \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M} = 1,15 \frac{0,066}{0,866} = 0,087 \text{ ата}.$$

1-4. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

Реальные газы по своим свойствам значительно отличаются от идеального газа. Наиболее существенное их отличие состоит в том, что они, являясь перегретыми парами, способны при соответствующих условиях переходить в жидкость.

Отклонение реальных газов от идеального газа, а следовательно, и от уравнения Клапейрона возрастает при увеличении давления и уменьшении температуры, т. е. при увеличении их плотности, и становится особенно значительным при состояниях, близких к критическому.

Эти отклонения вызываются силами, действующими между молекулами, их объемом и некоторыми другими явлениями, которые не учтены в уравнении Клапейрона.

Первые попытки уточнения для реальных газов уравнения состояния $pv = RT$ относятся к концу первой и началу второй половин XIX столетия (Риттер, 1846 г.; Ренкин, 1854 г.; Дюпре, 1864 г.; Гирн, 1865 г.). Эти уточнения уравнения состояния сначала коснулись объема, а затем и давления.

Первая поправка учитывает объем, недоступный для движения молекул, обусловленный тем, что полный объем реальных газов состоит из неизменяющегося объема, зависящего от собственного объема молекул, и объема междумолекулярного пространства — свободного объема, изменяющегося при расширении или сжатии газа. Поэтому в пределе, при сжатии газа, когда $p \rightarrow \infty$, его объем будет стремиться не к нулю, как у идеальных газов, а к некоторому объему b , зависящему от объема молекул.

Величина b больше суммарного объема молекул, так как в связи с наличием сил отталкивания, действующих

между молекулами и возрастающих при их сближении, молекулы при сжатии газа не могут быть доведены до соприкосновения. Вокруг каждой молекулы образуется как бы некоторая сфера, недоступная при тепловом движении для проникновения других молекул.

Это явление уменьшает пространство, свободное для движения молекул, на величину b , являющуюся суммой объемов сфер, окружающих молекулы. Величина b равна примерно учетверенному суммарному объему молекул газа. В связи с этим в уравнение состояния надлежит вводить не полный объем газа v , а свободный объем $v - b$.

Первым уравнением, имевшим поправку на объем, было уравнение Дюпре (1764 г.); оно имело вид:

$$p(v - b) = RT.$$

Поправка в уравнении состояния к давлению вызывается наличием сил взаимного притяжения, действующих в направлении действия внешнего давления и как бы увеличивающих его на некоторое добавочное давление π , называемое внутренним. Внутреннее давление увеличивается при уменьшении объема газа и в отдельных случаях может значительно превышать внешнее давление. Одним из первых уравнений состояния, содержащим поправку на объем молекул и на силы молекулярного взаимодействия, было уравнение Гирна (1765 г.), имевшее вид:

$$(p + \pi)(v - b) = RT.$$

Однако Гирну не удалось вычислить величину поправки π .

Впервые выражение для внутреннего давления π , устанавливающее его зависимость от параметров газа, было дано Ван-дер-Ваальсом, полагавшим, что оно пропорционально квадрату плотности газа или обратно пропорционально квадрату удельного объема. Таким образом, по Ван-дер-Ваальсу $\pi = \frac{a}{v^2}$, где a — коэффициент пропорциональности.

Уравнение Ван-дер-Ваальса, опубликованное в 1873 г., имеет вид:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT, \quad (1-16)$$

где коэффициенты a и b зависят от природы газа. Коэффициенты a различных газов значительно отличаются друг

от друга, что объясняется большим различием величин их молекулярных сил; коэффициенты же b различных газов близки и изменяются в довольно узких пределах (примерно 0,02 — 0,05), что обуславливается малым различием в размерах их молекул.

Значения коэффициентов a и b для различных газов приведены в табл. 1-2.

Уравнение Ван-дер-Ваальса качественно удовлетворительно описывает физические особенности реальных газов, но при больших плотностях газов оно не дает точного количественного соотношения между термическими параметрами.

Неточность уравнения Ван-дер-Ваальса не является следствием каких-либо ошибочных положений, допущенных при его выводе, а вызывается тем, что оно не учитывает некоторые добавочные физические явления, наблюдаемые в реальных газах при больших плотностях (ассоциация молекул).

Принципиальной ценностью уравнения Ван-дер-Ваальса является его научная обоснованность, а также и то, что в основу его вывода положены правильные физические представления о молекулярно-кинетических свойствах реальных газов и об их структурных особенностях.

Анализ уравнения Ван-дер-Ваальса. Уравнение Ван-дер-Ваальса, представленное в виде:

$$v^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)v^2 + \frac{a}{p}v - \frac{ab}{p} = 0, \quad (1-16')$$

является уравнением третьей степени относительно объема.

Корнями этого уравнения могут быть: один действительный и два мнимых, три действительных и различных, три действительных и равных.

Для установления особенностей указанных случаев рассмотрим изотермы (линии постоянной температуры), построенные в системе координат $p-v$ по уравнению Ван-дер-Ваальса.

Первый случай. Уравнение (1-16') имеет один корень действительный и два мнимых. Этот случай имеет место при высоких температурах, при которых можно пренебречь внутренним давлением $\frac{a}{v^2}$. При этом уравнение примет вид:

$$p(v - b) = RT.$$

Тогда изотерма ($T=\text{const}$) будет в системе $p-v$ изображаться гиперболой вида EE (рис. 1-1), имеющей с горизонталью MM ($p=\text{const}$) одну точку пересечения. При этих условиях вещество находится в газообразном состоянии.

Второй случай. Уравнение (1-16') имеет три корня действительных. Этот случай наблюдается при сравнительно низких температурах, которым соответствуют изотермы вида $FCADB N$, имеющие с горизонталью MM три точки пересечения: C , D и B . Объемы, соответствующие этим точкам, будут являться корнями уравнения (1-16') при взятых p и T .

При больших объемах можно пренебречь величиной $\frac{a}{v^2}$.

Для этих случаев изотерма, являясь гиперболой, изобразится линией FC , соответствующей изменению газообразного вещества.

В точке C вещество начнет переходить из газообразного состояния в жидкое; при этом внутренним давлением $\frac{a}{v^2}$, имеющим весьма большое значение, пренебрегать уже нельзя.

В точке B , определяющей второй и наименьший корень уравнения (1-16'), вещество будет находиться в жидком состоянии. Отрезок изотермы BN будет изображать процесс сжатия жидкости при рассматриваемой температуре.

Точка D , определяющая третий корень уравнения, соответствует двухфазному состоянию вещества, представляющего собой смесь пара и жидкости.

Этот корень существенного значения не имеет, так как на ветке $CADB$ вещество находится в неустойчивом состоянии.

Третий случай. Уравнение имеет три действительных и равных корня.

С увеличением температуры зигзагообразная часть изотерм постепенно выравнивается, и при определенной для

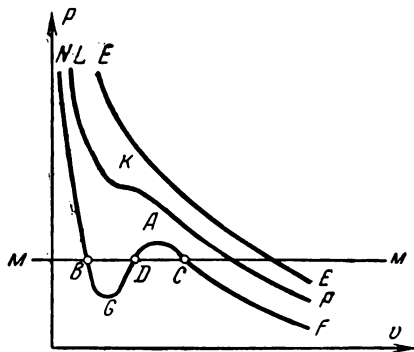


Рис. 1-1.

каждого вещества температуре изотерма обращается в кривую вида LKP , имеющую точку перегиба K .

Таким образом, с увеличением температуры точки C , D и B отдельных изотерм сближаются и для изотермы LKP сливаются в одну точку K , определяющую три действительных и равных между собой корня уравнения (1-16').

Если через точку K провести горизонтальную линию, то она явится касательной к кривой LKP в точке ее перегиба.

Точка K называется критической точкой, а v_k , p_k и T_k , соответствующие точке K , называются критическими параметрами.

Для каждого вещества критические параметры имеют определенные значения. Критическое состояние было установлено в 1861 г. Д. И. Менделеевым.

В статье «О сжимаемости газов» Д. И. Менделеев писал: «Абсолютной температурой кипения я называю такую температуру, при которой частицы жидкости теряют свое сцепление (поднятие в капиллярной трубке равно 0, скрытое тепло равно 0) и при которой жидкость, несмотря ни на какие давление и объем, вся превращается в пар». Менделеев критическую температуру называл абсолютной температурой кипения.

Аналитически условия критического состояния вещества выражаются уравнениями

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0 \text{ и } \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = 0. \quad (1-17)$$

Первое уравнение устанавливает, что критическая изотерма в точке K имеет горизонтальную касательную, второе — что изотерма имеет в точке K перегиб. Согласно уравнению состояния Ван-дер-Ваальса соотношения (1-17) примут вид:

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

и

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

Решая эти уравнения совместно с уравнением

Ван-дер-Ваальса (1-16) относительно v , p и T , находим критические параметры. При этом будем иметь:

$$v_k = 3b; \quad p_k = \frac{a}{27b^2}; \quad T_k = \frac{8}{27} \cdot \frac{a}{bR}. \quad (1-18)$$

Критические параметры обычно определяются экспериментально, но точное определение из опыта возможно лишь для p_k и T_k . Значения критических параметров для некоторых веществ приведены в табл. 1-2.

Таблица 1-2

Газ	Формула	Константы		Критические параметры		
		$a, \text{ ата/см}^6$	$b, \text{ см}^3$	$t_k, ^\circ\text{C}$	$p_k, \text{ ата}$	$\tau_k = \frac{1}{v_k} \text{ кг/м}^3$
Азот	N_2	$1,347 \cdot 10^6$	38,6	-147,1	33,5	311
Аммиак	NH_3	$4,19 \cdot 10^6$	37,3	132,4	111,5	235
Аргон	Ar	$1,35 \cdot 10^6$	32,3	-122	48	531
Вода	H_2O	$5,48 \cdot 10^6$	30,6	374,15	225,65	325,7
Водород	H_2	$0,245 \cdot 10^6$	26,6	-239,9	12,8	31
Гелий	He	$0,032 \cdot 10^6$	23,4	-267,8	2,3	69,3
Кислород	O_2	$1,36 \cdot 10^6$	31,9	-118,8	49,7	430
Метан	CH_4	$2,25 \cdot 10^6$	42,8	-82,5	45,8	162
Окись углерода .	CO	$1,46 \cdot 10^6$	39,4	-134,4	34,6	311
Углекислота . .	CO_2	$3,6 \cdot 10^6$	42,8	31,3	72,9	460
Хлор	Cl_2	$6,5 \cdot 10^6$	56,2	144	76,1	573
Этилен	C_2H_4	$4,48 \cdot 10^6$	57,2	9,7	50,9	220

Опытные данные показывают, что почти для всех веществ отношение абсолютной температуры кипения T_k (при 1 ата) к абсолютной критической температуре T_k в среднем равно 0,6. Так, например, для воды, водорода и азота будем иметь:

$$\text{вода: } \frac{T_n}{T_k} = \frac{373}{647,3} = 0,58; \quad \text{водород: } \frac{T_n}{T_k} = \frac{20}{33,1} = 0,60;$$

$$\text{азот: } \frac{T_n}{T_k} = \frac{77}{125,9} = 0,61.$$

Константы уравнения Ван-дер-Ваальса. Константы a и b уравнения Ван-дер-Ваальса могут быть вычислены по параметрам вещества при критическом состоянии по формулам (1-18). Обычно их вычисление ведется по формулам для p_k и T_k , так как определение опытным путем значения v_k ненадежно.

Разделив почленно формулы для p_k и T_k , найдем:

$$b = \frac{RT_k}{8p_k}. \quad (1-19)$$

Из формул (1-18) и (1-19) определим значение константы a ; будем иметь:

$$a = \frac{27}{64} \cdot \frac{R^2 T_k^2}{p_k}. \quad (1-19')$$

Из формулы (1-18) следует, что

$$R = \frac{8}{3} \cdot \frac{p_k v_k}{T_k}. \quad (1-19'')$$

Приведенное уравнение состояния. Соответственные состояния. Подставив в уравнение состояния Ван-дер-Ваальса найденные значения постоянных a , b и R [см. формулы (1-19), (1-19') и (1-19'')], выраженные через критические параметры, и обозначив полученные при этом отношения $\frac{v}{v_k}$, $\frac{p}{p_k}$ и $\frac{T}{T_k}$ через φ , π и τ , найдем уравнение состояния в следующем виде:

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right)(3\varphi - 1) = 8\tau. \quad (1-20)$$

Безразмерные величины φ , π и τ называются *приведенным объемом, приведенным давлением и приведенной температурой*, а само уравнение (1-20) — *приведенным уравнением состояния Ван-дер-Ваальса*. Оно будет общим для всех веществ, и из него следует, что *при одинаковых приведенных давлениях и температурах все вещества будут иметь и одинаковые приведенные объемы*. Таким образом, при одинаковых π , φ и τ свойства газов в отношении давления, температуры и объема идентичны. Это свойство, представляющее собой общую закономерность в изменении состояния реальных газов, носит название *закона соответственных состояний*. Таким образом, согласно этому закону при равенстве двух любых приведенных параметров веществ будут равны и третьи их приведенные параметры.

Очевидно, что к соответственным состояниям будет принадлежать и критическое состояние веществ, так как для всех веществ приведенные параметры при этом состоянии равны единице. При соответствующих состояниях и между другими физическими свойствами различных веществ имеются простые соотношения. Закон соответствующих состояний позволяет определить те или иные свойства вещества, если они будут известны для другого вещества, находящегося с ним в соответственном состоянии; этот метод является методом термодинамического подобия.

Установление приведенного уравнения состояния и закона соответственных состояний явилось крупным шагом вперед в развитии общей теории реальных газов и уравнения состояния.

Развитию этого учения способствовали работы А. Г. Столетова, М. П. Авенариуса, А. И. Надеждина и др.

Уравнение состояния при учете явления ассоциации молекул. Теория уравнения Ван-дер-Ваальса обобщила исследования свойств реальных газов за многолетний предшествующий период, начало которому было заложено Ломоносовым (1745 г.) исследованием упругих свойств воздуха. Существенную роль в развитии теории реальных газов имели исследования Менделеева, установившие в 1861 г., что все вещества обладают критической температурой.

Неудовлетворительная точность уравнения состояния Ван-дер-Ваальса вызвала многочисленные попытки его уточнения. Одно из направлений его уточнения состояло в замене в нем постоянных коэффициентов, зависящих у Ван-дер-Ваальса лишь от природы газа, некоторыми переменными величинами, являющимися функциями параметров. Этот путь уточнения уравнения состояния, не имевший в своей основе научного обоснования и опиравшийся на эмпирические данные, не привел к разрешению поставленной задачи. Полученные посредством этого метода уравнения состояния, являясь по своей структуре более сложными, чем уравнение Ван-дер-Ваальса, продолжали оставаться приближенными.

Примером уравнений этого вида может служить уравнение состояния Бертло (1900 г.):

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

Второе направление уточнения уравнения состояний в отличие от предыдущего имело научное обоснование и вносило в метод его составления принципиально новые положения, учитывавшие некоторые добавочные физические явления, происходящие в реальных газах при больших плотностях, которые не принимались во внимание Ван-дер-Ваальсом, а именно: явление ассоциации молекул.

Это явление, состоящее в соединении (механическом, но не химическом) нескольких молекул в одну большую частицу, вызывается тем, что при больших плотностях реальных газов увеличивается энергия, с которой взаимодействуют молекулы, и уменьшается их энергия теплового движения.

Когда энергия взаимодействия становится больше энергии движения, то это приводит к соединению соответствующих молекул в одну сложную частицу газа, а следовательно, и к уменьшению числа самостоятельно движущихся частиц, что и сопровождается понижением давления газа.

Степень ассоциации молекул, являющаяся функцией состояния газа, становится особенно значительной при переходе вещества из газообразного состояния в жидкое.

Наличие в газах явления ассоциации молекул, не учитываемое при выводе уравнения состояния Ван-дер-Ваальса, и является одной из причин его неточности. О явлении кажущейся ассоциации молекул реальных газов впервые стало упоминаться в литературе в 80-х годах прошлого столетия (Натансон, 1883 г.).

В 1900 г. Ван-дер-Ваальс опубликовал уравнение состояния, учитывавшее ассоциацию молекул, в результате которой образуются двойные молекулы, а в 1906 г. им было высказано, что: «...только предположение об ассоциации молекул, т. е. об образовании скопления молекул, дает возможность объяснить отступления действительных веществ от уравнения Ван-дер-Ваальса и установить характеристическое уравнение, удовлетворяющее опытным данным».

Детальное исследование свойств реальных газов, осуществленное М. П. Вукаловичем и И. И. Новиковым в 1936—1938 гг., позволило им вывести уравнение состояния реальных газов с учетом ассоциации молекул (1939 г.). Расчеты, проводимые по этому уравнению, и сравнение их результатов с опытными данными показывают его высокую степень точности.

Оригинальный и интересный метод составления урав-

нения состояния реальных газов предложен Я. З. Казавчинским (1954 г.)*

В основной своей части этот метод состоит в детальном изучении на основании наиболее достоверных опытных данных в сочетании с некоторыми общетеоретическими положениями геометрической структуры термодинамической поверхности, отображающей физические свойства реальных газов. Выявленные особенности термодинамической поверхности (по изохорным и изотермическим сечениям) автор выражает некоторыми соответствующими им аналитическими соотношениями, которые и используются затем при составлении уравнения состояния реального газа.

1-5. ЧАСТНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ПАРАМЕТРОВ И ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ НИМИ. ТЕРМИЧЕСКИЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ

Каждый из параметров p , v и T , являясь функцией состояния газа, определяется значениями двух других параметров из уравнений: $p=f_1(v, T)$; $v=f_2(p, T)$; $T=f_3(v, p)$, которые являются различными формами уравнения состояния.

Таким образом, два любых параметра могут быть приняты за независимые переменные, определяющие значение третьего параметра, а следовательно, и всех других термодинамических величин, являющихся функциями состояния газа.

При этом полные дифференциалы параметров будут иметь вид:

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T dv;$$

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T dp;$$

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v dp + \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p dv.$$

В выражения полных дифференциалов параметров входят шесть частных производных, которые попарно обратны друг другу.

* Казавчинский Я. З., Об одном новом уравнении состояния реального газа, «Теплоэнергетика», 1945, № 5.

Казавчинский Я. З., Определение элементарных функций уравнения состояния реального газа по опытным термическим данным, «Теплоэнергетика», 1958, № 7.

Так, частные производные

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \text{ и } \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T;$$

$$\left(\frac{dT}{\partial p}\right)_v \text{ и } \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v;$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \text{ и } \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p$$

являются величинами взаимно обратными, а поэтому

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = 1;$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = 1;$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p = 1.$$

Следовательно, самостоятельное значение из шести частных производных имеют только три. В качестве основных выбирают частные производные

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p, \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \text{ и } \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v.$$

Эти частные производные параметров называются термическими коэффициентами.

Выбор этих частных производных как основных обусловливается тем, что они входят в математические выражения некоторых физических коэффициентов, которые могут быть найдены опытным путем. Между основными частными производными существует определенное соотношение, для нахождения которого возьмем выражение полного дифференциала давления при независимых переменных v и T :

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T dv.$$

Для процесса постоянного давления это уравнение примет вид:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T dv_p + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dT_p = 0,$$

откуда

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \frac{dT_p}{dv_p} = 0,$$

или

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p = 0.$$

Из этого равенства находим:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v. \quad (a)$$

Заменяя в формуле (a) частную производную $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ обратной величиной, получаем:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = - \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v},$$

или

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v = -1. \quad (1-21)$$

Формула (1-21) устанавливает одно из соотношений между основными частными производными параметров. Эта формула может быть представлена в другом виде.

Из формулы (1-21) находим:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v = - \frac{1}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T},$$

или

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

и окончательно

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = - \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v}. \quad (1-22)$$

Формула (1-22) позволяет установить зависимость между некоторыми физическими коэффициентами.

Основные частные производных параметров $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$, $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$ и $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ для идеального газа ($p v = R T$) принимают следующий вид:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p}; \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v} \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -\frac{R T}{p^2}.$$

Покажем, что выражение $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v$, т. е. левая часть равенства (1-21) обращается для идеального газа в -1 . Так как $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{R T}{v^2}$; $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p}$ и $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v = \frac{v}{R}$, то

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v = -\frac{R T R v}{v^2 p R} = -1.$$

Частные производные параметров при уравнении состояния Ван-дер-Ваальса будут равны выражениям:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{R T}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3};$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p - \frac{a}{v^2} + \frac{2ab}{v^3}};$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v = \frac{v-b}{R}.$$

Термические коэффициенты. Основные частные производные имеют определенные физические значения. Так, частная производная $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$ характеризует интенсивность изменения объема с увеличением давления при постоянной температуре. Отношение этой величины к объему v_0 называется коэффициентом сжатия и обозначается через μ . Тогда

$$\mu = -\frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T. \quad (a)$$

Частная производная $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ характеризует интенсивность увеличения объема при нагревании при постоянном

давлении. Отношение этой величины к объему v_0 называется коэффициентом термического расширения и обозначается через α .

Тогда

$$\alpha = \frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p. \quad (б)$$

Частная производная $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$ характеризует интенсивность изменения давления при нагревании тела при постоянном объеме. Отношение этой величины к давлению p_0 называется коэффициентом упругости и обозначается через β . Тогда

$$\beta = \frac{1}{p_0} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v. \quad (в)$$

Из формул (а), (б) и (в) будем иметь:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = -\mu v_0; \quad \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \alpha v_0; \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \beta p_0.$$

Подставляя эти значения частных производных в формулу (1-21), получаем следующую зависимость между коэффициентами сжатия, расширения и упругости:

$$\beta = \frac{\alpha}{\mu p_0}. \quad (г)$$

Формула (г) позволяет теоретически определить коэффициент упругости, нахождение которого опытным путем затруднительно. Коэффициент упругости вычисляется по коэффициентам α и μ , которые можно определить экспериментально.

Пример 1-5. Доказать, что коэффициент расширения $\alpha = \frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$ идеальных газов будет равен $\alpha = 1/273$ (закон Гей-Люссака).

Определяем v_0 (при 0°C):

$$v_0 = \frac{RT_0}{p_0} = \frac{R \cdot 273}{p_0}.$$

Находим значение для идеального газа частной производной $\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$. Из уравнения $v_0 = \frac{RT_0}{p_0}$ будем иметь $\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p_0}$; тогда

$$\alpha = \frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{p_0}{R \cdot 273} \cdot \frac{R}{p_0} = \frac{1}{273}.$$

ГЛАВА ВТОРАЯ

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ГАЗА. ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ. РАБОТА И ТЕПЛОТА

2-1. ТЕПЛОЕМКОСТЬ ГАЗА

В развитии науки о теплоте значительную роль сыграло установление понятия «теплоемкость газа».

В настоящее время теплоемкость применяется при проведении многих теплотехнических расчетов, в частности при определении теплоты, сообщаемой газу в процессах, и при построении теории основных разделов термодинамики. Так, например, экспериментальные исследования теплоемкости и определение ее значения при различных условиях позволяют составить уравнение состояния реальных газов и вычислить значения их физических величин, что и является одним из методов исследования термодинамических свойств этих газов, получившим широкое применение с конца XIX столетия.

В настоящей главе устанавливаются лишь общие определения и некоторые расчетные формулы. В гл. 6 на основании дифференциальных уравнений термодинамики даются некоторые общие соотношения, устанавливающие зависимость теплоемкости реальных газов от параметров и других физических величин газа.

Теория теплоемкости стала развиваться с начала второй половины XIX столетия.

Д. И. Менделеев один из первых (1870 г.) провел ряд исследований, посвященных выявлению особенностей теплоемкости. В 1873 г. И. П. Алымовым была опубликована в ЖРХО¹ статья «Закон атомной теплоемкости».

2-2. СРЕДНЯЯ И ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТИ ГАЗА

Рассмотрим процесс AB (рис. 2-1), в котором при сообщении 1 кг газа теплоты q его температура возрастает от t_1 до t_2 .

Тогда отношение теплоты q к изменению температуры $t_2 - t_1$ называется теплоемкостью газа.

Обозначив теплоемкость буквой c , будем иметь:

$$c = \frac{q}{t_2 - t_1}. \quad (2-1)$$

Как видим, теплоемкость представляет собой теплоту, необходимую для повышения температуры 1 кг газа на 1° С.

¹ Журнал Русского химического общества.

Теплоемкость газа есть величина переменная, и если ее определять на отдельных участках AB , AC , AD ... процесса AB , то

$$c_{AB} \neq c_{AC} \neq c_{AD}.$$

Это показывает, что на отдельных участках процесса, на которых температура газа увеличивается на 1°C , расходуются различные количества теплоты. Поэтому формула (2-1) не определяет действительный удельный расход теплоты, а показывает лишь, сколько теплоты в среднем в процессе AB сообщается при нагревании 1 кг газа на 1°C . В связи с этим теплоемкость газа, вычисляемая по формуле (2-1), называется средней.

Следовательно, *средней теплоемкостью называется отношение теплоты, сообщаемой газу в процессе, к изменению его температуры при условии, что разность температур является конечной величиной.*

Если в процессе AB конечное состояние газа B приближать к начальному состоянию A , т. е. если уменьшать протяженность процесса, то в каждом отдельном случае средняя теплоемкость, изменяясь, будет приближаться к тому действительному количеству теплоты, которое сообщается 1 кг газа в состоянии A при его нагревании на 1°C .

В связи с этим под истинной теплоемкостью газа подразумевается предел, к которому приближается средняя теплоемкость при стремлении Δt к нулю.

Так, если в процессе Aa (рис. 2-1) средняя теплоемкость

$$c_{Aa} = \frac{\Delta q}{\Delta t},$$

то истинная теплоемкость газа при начальном состоянии A будет:

$$c = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} c_{Aa} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta q}{\Delta t} = \frac{dq}{dt}. \quad (2-2)$$

Следовательно, *истинной теплоемкостью называется отношение теплоты, сообщаемой газу в процессе, к изменению его температуры при условии, что разность температур исчезающе мала.*

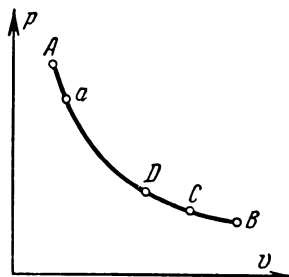


Рис. 2-1.

Общие формулы теплоты. Из формул (2-1) и (2-2) следует, что теплоту, сообщаемую газу в произвольном процессе, можно определить по формуле

$$q = [c]_{t_1}^{t_2} (t_2 - t_1), \quad (2-3)$$

где $[c]_{t_1}^{t_2}$ — средняя теплоемкость газа в рассматриваемом процессе при изменении его температуры от t_1 до t_2 . Теплоту можно определить также и по формулам

$$dq = c dt \text{ и } q = \int_{t_1}^{t_2} c dt, \quad (2-4)$$

в которых c — истинная теплоемкость газа.

Формулы средней и истинной теплоемкостей. Теплоемкость реальных газов зависит от давления и температуры. Зависимостью теплоемкости от давления при многих расчетах пренебрегают.

Зависимость же теплоемкости от температуры весьма значительна, и на основании экспериментальных данных она выражается уравнением вида:

$$c = a + bt + dt^2, \quad (2-5)$$

в котором a , b и d — числовые коэффициенты, зависящие от природы газа и характера процесса.

Для двухатомных газов зависимость теплоемкости от температуры обычно выражают уравнением вида:

$$c = a + bt.$$

Если зависимость истинной теплоемкости от температуры выражается уравнением (2-5), то средняя теплоемкость газа найдется из уравнений (2-3), (2-4) и (2-5). Будем иметь:

$$q = [c]_{t_1}^{t_2} (t_2 - t_1) \text{ и } q = \int_{t_1}^{t_2} c dt;$$

тогда

$$[c]_{t_1}^{t_2} (t_2 - t_1) = \int_{t_1}^{t_2} c dt$$

и

$$[c]_{t_1}^{t_2} = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} (a + bt + dt^2) dt,$$

откуда

$$[c]_{t_1}^{t_2} = \frac{1}{t_2 - t_1} \left[a(t_2 - t_1) + \frac{b}{2}(t_2^2 - t_1^2) + \frac{d}{3}(t_2^3 - t_1^3) \right],$$

или

$$[c]_{t_1}^{t_2} = a + b \frac{t_2 + t_1}{2} + d \frac{t_2^3 + t_2^2 t_1 + t_1^3}{3}; \quad (2-6)$$

для двухатомных газов

$$[c]_{t_1}^{t_2} = a + b \frac{t_2 + t_1}{2}. \quad (2-6')$$

Из общих формул (2-6) и (2-6') можно вывести формулу для частного случая — нагревания газа от 0°С до температуры t . Подставляя в эти формулы $t_1 = 0$ и $t_2 = t$, получаем:

$$[c]_0^t = a + \frac{b}{2} t + \frac{d}{3} t^2 \quad (2-7)$$

и для двухатомных газов

$$[c]_0^t = a + \frac{b}{2} t. \quad (2-7')$$

По средней теплоемкости $[c]_0^t$ можно определить теплоту, сообщаемую газу как при его нагревании от 0°С до температуры t , так и при нагревании от температуры t_1 до температуры t_2 . В первом случае будем иметь:

$$q_{0-t} = [c]_0^t \cdot t; \quad (2-8)$$

и во втором

$$q_{t_1-t_2} = q_{0-t_2} - q_{0-t_1} = [c]_0^{t_2} \cdot t_2 - [c]_0^{t_1} \cdot t_1. \quad (2-9)$$

Эта формула удобна для расчетов, так как значения средних теплоемкостей газа $[c]_0^t$ берутся из таблиц по заданным температурам t_1 и t_2 .

Из формул (2-3) и (2-9) следует, что среднюю теплоемкость $[c]_{t_1}^{t_2}$ можно определить по формуле

$$[c]_{t_1}^{t_2} = \frac{[c]_0^{t_2} t_2 - [c]_0^{t_1} t_1}{t_2 - t_1}. \quad (2-10)$$

Мольная и объемная теплоемкости газа. Теплоемкость, отнесенная к 1 кг газа, называется весовой, к 1 молю газа — мольной и к 1 м³ — объемной.

Мольная теплоемкость, равная весовой теплоемкости, умноженной на молекулярный вес, является теплотой, необходимой для нагревания на 1°С 1 моля газа. Следовательно,

$$\bar{c} = \mu c \text{ ккал/моль} \cdot \text{град}.$$

Теплоемкость, отнесенная к 1 м^3 , называется объемной; она обозначается буквой C и имеет размерность $\text{ккал}/\text{м}^3 \cdot \text{град}$. Объемная теплоемкость может быть определена как произведение весовой теплоемкости на удельный вес или как частное молярной теплоемкости на объем моля. Следовательно,

$$C = \rho c = \frac{\mu c}{\mu v}.$$

Обычно 1 м^3 , к которому относится объемная теплоемкость, берется при нормальных физических условиях (760 мм рт. ст. и 0°C); он называется нормальным кубическим метром и обозначается через нм^3 . Так как объем моля при нормальных физических условиях равен $22,4 \text{ м}^3$, то, очевидно,

$$C = \frac{\mu c}{22,4} \frac{\text{ккал}}{\text{нм}^3 \cdot \text{град}}.$$

Теплоемкость смеси газов. Теплота, требующаяся для нагревания 1 кг смеси на 1°C , может быть вычислена, если задан состав смеси и известны теплоемкости газов, входящих в смесь.

Так как теплота для нагревания смеси на 1°C может быть представлена выражением.

$$q = cG$$

или

$$q = c_1 G_1 + c_2 G_2 + \dots + c_n G_n,$$

то

$$cG = c_1 G_1 + c_2 G_2 + \dots + c_n G_n,$$

где c — теплоемкость смеси, а c_1, c_2, \dots, c_n — теплоемкости отдельных газов.

Из последнего равенства имеем:

$$c = c_1 g_1 + c_2 g_2 + \dots + c_n g_n. \quad (2-11)$$

Формула показывает, что весовая теплоемкость смеси равна сумме произведений весовых теплоемкостей газов, входящих в смесь, на их весовые доли.

При молярном задании смеси будем иметь:

$$\bar{c}M = \bar{c}_1 M_1 + \bar{c}_2 M_2 + \dots + \bar{c}_n M_n$$

и

$$\bar{c} = \bar{c}_1 r_1 + \bar{c}_2 r_2 + \dots + \bar{c}_n r_n. \quad (2-11')$$

Формула (2-11') показывает, что *мольная теплоемкость смеси равна сумме произведений мольных теплоемкостей газов, составляющих смесь, на их объемные доли.*

2-3. ТЕПЛОЕМКОСТИ ГАЗА c_p И c_v

Количество теплоты, сообщаемое газу, зависит от особенностей процесса изменения его состояния. Так, например, при одинаковом изменении температуры в процессе постоянного давления расходуется больше теплоты, чем в процессе постоянного объема, так как в первом процессе теплота тратится на изменение внутренней энергии тела и внешнюю работу, а во втором процессе, осуществляемом без изменения объема, лишь на изменение внутренней энергии.

Это показывает, что от особенностей процесса будет зависеть и удельный расход теплоты, т. е. теплоемкость газа.

При этом, обозначив теплоемкости газа в процессах постоянного давления и постоянного объема через c_p и c_v , будем иметь, что $c_p > c_v$.

Теплоемкости c_p и c_v находятся по формулам:

$$c_p = \frac{dq_p}{dt} \quad \text{и} \quad c_v = \frac{dq_v}{dt}.$$

Из этих формул следует, что

$$dq_p = c_p dt \quad \text{и} \quad dq_v = c_v dt.$$

Мольные теплоемкости одноатомных газов при постоянном давлении и постоянном объеме не зависят от температуры. При этом

$$\mu c_p = 5 \text{ ккал/моль} \cdot \text{град};$$

$$\mu c_v = 3 \text{ ккал/моль} \cdot \text{град}.$$

Мольные теплоемкости c_p и c_v двухатомных газов зависят от температуры. Приблизительно их значения равны при 0°C :

$$\mu c_p = 7 \text{ ккал/кг} \cdot \text{град};$$

$$\mu c_v = 5 \text{ ккал/кг} \cdot \text{град}.$$

Мольные теплоемкости трехатомных и многоатомных газов значительно различаются между собой.

Между изобарной и изохорной теплоемкостями имеется определенная зависимость, позволяющая по одной из них вычислить другую. Для идеальных газов эта зависимость устанавливается формулой Майера, известной из физики и имеющей вид:

$$c_p - c_v = AR, \quad (2-12)$$

где $A = 1/427$ — термический эквивалент работы; R — газовая постоянная. Эта формула, являющаяся следствием первого закона термодинамики, будет выведена в § 3-5.

Подставляя в формулу Майера значения A и R , получаем:

$$c_p - c_v = \frac{1}{427} \cdot \frac{848}{\mu} = \frac{1,99}{\mu} \approx \frac{2}{\mu},$$

откуда

$$\mu c_p - \mu c_v = 2. \quad (2-12)$$

Для реальных газов зависимость между изобарной и изохорной теплоемкостями выражается общей формулой

$$c_p - c_v = AT \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p,$$

которая будет выведена в § 8-5.

При применении этой формулы для идеальных газов она переходит в формулу Майера.

Коэффициент k . В термодинамике широкое применение имеет коэффициент k , являющийся отношением теплоемкостей c_p и c_v :

$$k = \frac{c_p}{c_v}.$$

Для идеальных газов коэффициент k является величиной постоянной, не зависящей от состояния газа, т. е. от его параметров, и принимающий для каждой группы газов определенное числовое значение. На основании общих положений кинетической теории в курсе физики даются следующие значения коэффициента k : одноатомные газы — $k=1,6$; двухатомные газы — $k=1,4$; многоатомные газы — $k=1,3$.

Для реальных газов коэффициент k есть величина переменная, являющаяся функцией температуры. При возра-

стании температуры коэффициент k уменьшается, но остается при всех условиях величиной, большей единицы. Это свидетельствует о том, что с увеличением температуры теплоемкость c_v возрастает более интенсивно, чем теплоемкость c_p . Обычно зависимость коэффициента k от температуры выражается эмпирической формулой вида:

$$k = k_0 - \alpha t,$$

где k_0 — значение коэффициента k при 0°C , а α — некоторый коэффициент, принимающий для каждого газа определенное значение.

Некоторые общие формулы для теплоемкостей c_p и c_v . Из формулы Майера $c_p - c_v = AR$ после почленного деления на c_v имеем:

$$k - 1 = \frac{AR}{c_v} \quad \text{и} \quad c_v = \frac{AR}{k - 1}; \quad (2-13)$$

тогда

$$c_p = k c_v = \frac{k}{k - 1} AR. \quad (2-13')$$

Формулы и таблицы теплоемкости реальных газов. В теплотехнических расчетах необходимы числовые значения теплоемкости газа, соответствующей условиям расчета. Обычно теплоемкость газа в зависимости от температуры определяется по таблицам или по эмпирическим уравнениям вида:

$$c = a + bt + dt^2.$$

Теплоемкость может определяться также по диаграммам, построенным по табличным данным.

Существует большое число уравнений, устанавливающих функциональную зависимость теплоемкости от температуры, предложенных многими авторами. В начале XX столетия широкое применение имели уравнения Лангена — Шребера, затем Гольборна — Геннинга, в начале 30-х годов Партингтона — Шиллинга, которые в настоящее время не имеют практического значения.

В табл. 2-1 приведены формулы теплоемкостей при постоянном давлении (М. П. Вукаловича и В. А. Кириллина); в приложении даны таблицы теплоемкостей для некоторых газов.

Таблица 2-1

Газ	Истинная молярная теплоемкость (0—1 500°)	Средняя молярная теплоемкость
N ₂	$\mu_{c_{p_0}} = 6,86 + 0,00125t - 0,000000000301t^2$	$\mu_{c_{p_0}} = 6,92 + 0,000613t$
H ₂	$\mu_{c_{p_0}} = 6,95 - 0,0000499t + 0,000000555t^2$	$\mu_{c_{p_0}} = 6,875 + 0,0002667t$
O ₂	$\mu_{c_{p_0}} = 6,92 + 0,002541t - 0,000000848t^2$	$\mu_{c_{p_0}} = 7,06 + 0,000813t$
CO	$\mu_{c_{p_0}} = 6,85 + 0,001687t - 0,00000339t^2$	$\mu_{c_{p_0}} = 6,94 + 0,000673t$
Воз- дух	$\mu_{c_{p_0}} = 6,90 + 0,001487t - 0,000000201t^2$	$\mu_{c_{p_0}} = 6,949 + 0,000576t$
H ₂ O	$\mu_{c_{p_0}} = 7,86 + 0,00271t - 0,0000000000381t^2$	$\mu_{c_{p_0}} = 7,855 + 0,0013t$
CO ₂	$\mu_{c_{p_0}} = 8,80 - 0,009572t - 0,00000641t^2 +$ $+ 0,00000001671t^3$	$\mu_{c_{p_0}} = 8,61 + 0,004848t -$ $- 0,000001533t^2$

Авторы приведенных формул принимают, что теплоемкость газа является суммой теплоемкости газа, приведенного к идеальному состоянию, и корректирующего члена, учитывающего взаимодействие молекул:

$$c_p = c_{p_0} + \Delta c_p$$

и

$$c_v = c_{v_0} + \Delta c_v,$$

где c_{p_0} и c_{v_0} — теплоемкости идеального газа;

Δc_p и Δc_v — корректирующие члены, учитывающие различие теплоемкостей реального и идеального газов и вычисляемые теоретическим путем.

Во многих случаях корректирующие члены Δc_p и Δc_v во внимание не принимаются, теплоемкость же газа определяют как c_{p_0} и c_{v_0} , для которых и даются таблицы и уравнения.

Формулы средних теплоемкостей в табл. 2-1 даются в двухчленном виде, так как коэффициенты третьих членов имеют незначительную величину.

Пример 2-1. Определить по формулам Вукаловича—Кириллина среднюю молярную теплоемкость кислорода μ_{c_p} при изменении температуры от 500 до 1 000° С. По формуле

$$[\mu_{c_p}]_{t_1}^{t_2} = a + b \frac{t_2 + t_1}{2} + d \frac{t_2^2 + t_2 t_1 + t_1^2}{3}$$

при истинной мольной теплоемкости μc_p кислорода

$$\mu c_p = a + bt + dt^2 = 6,92 + 0,002541t - 0,000000848t^2$$

находим:

$$\begin{aligned} [\mu c_p]_{500}^{1000} &= 6,92 + 0,002541 \frac{1000 + 500}{2} - \\ &- 0,000000848 \frac{1000^2 + 1000 \cdot 500 + 500^2}{3} = 8,33 \text{ ккал/моль} \cdot \text{град.} \end{aligned}$$

Пример 2-2. По таблицам теплоемкости (см. приложение 1) определить среднюю весовую теплоемкость c_p азота при изменении температуры от 1000 до 2000° С.

По формуле (2-8)

$$\begin{aligned} [c_p]_{t_1}^{t_2} &= \frac{[c_p]_{t_2}^{t_2} \cdot t_2 - [c_p]_{t_1}^{t_1} \cdot t_1}{t_2 - t_1} = \frac{0,286 \cdot 2000 - 0,269 \cdot 1000}{2000 - 1000} = \\ &= 0,303 \text{ ккал/кг} \cdot \text{град.} \end{aligned}$$

Пример 2-3. Кислород, имеющий начальные параметры $p_1 = 8 \text{ ата}$, $V_1 = 0,25 \text{ м}^3$ и $t_1 = 100^\circ \text{ С}$, нагревается при постоянном объеме до температуры $t_2 = 300^\circ \text{ С}$. Определить Q , если истинная теплоемкость двухатомных газов

$$\mu c_v = 4,59 + 0,000106t.$$

Так как

$$G = \frac{p_1 V_1}{RT_1} = \frac{10^4 \cdot 8 \cdot 0,25}{\frac{848}{32} \cdot 573} = 1,31 \text{ кг,}$$

то

$$\begin{aligned} Q &= G \left(a + b \frac{t_2 + t_1}{2} \right) (t_2 - t_1) = \\ &= 1,31 \cdot \frac{1}{32} \left(4,59 + 0,000106 \frac{300 + 100}{2} \right) (300 - 100) = 37,7 \text{ ккал.} \end{aligned}$$

2-4. ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ

Газ в каждом своем состоянии обладает внутренней энергией, величина которой зависит от состояния газа. Внутренняя энергия представляет собой совокупность кинетической энергии поступательного и вращательного движений молекул, энергии колебательного движения атомов, составляющих молекулы, энергии внутриатомного движения, потенциальной энергии молекул, зависящую от сил междумолекулярного взаимодействия и потенциальной энергии атомов. Энергия поступательного и вращательного движений молекул, энергия колебательного движения

атомов и энергия внутриатомного движения определяют внутреннюю кинетическую энергию газа, зависящую от температуры и возрастающую при ее увеличении. Потенциальная энергия, зависящая от расстояний между молекулами, а следовательно, и от объема газа, а также потенциальная энергия атомов определяют внутреннюю потенциальную энергию газа. Внутренняя кинетическая и потенциальная энергии составляют полную внутреннюю энергию газа.

При расширении газа без теплообмена его внутренняя энергия уменьшается, так как часть ее посредством совершенной работы будет передана внешней среде. Уменьшается внутренняя энергия и передается внешней среде также и при охлаждении газа в процессе постоянного объема. Но в этом случае форма передачи энергии от газа внешней среде принципиально отличается от формы передачи энергии, рассмотренной в предыдущем процессе. В этом случае газ при охлаждении будет отдавать внешней среде теплоту.

Рассмотренные процессы позволяют сказать, что *внутренняя энергия газа может измеряться суммой работы, совершаемой газом, и теплоты, которую он отдает при переходе из взятого состояния в состояние, принятое при вычислении внутренней энергии за начальное*. Из этого положения следует также, что абсолютную величину внутренней энергии газа определить невозможно, так как нельзя представить себе состояние тела, при котором оно не обладало бы энергией. Этот факт для термодинамических расчетов не имеет значения, так как в них обычно вычисляется не абсолютная величина внутренней энергии, а ее изменение. В связи с этим в термодинамике рассматриваются те виды внутренней энергии газа, которые подвергаются изменению при осуществлении различных термодинамических процессов. К этим видам энергии относятся: внутренняя кинетическая энергия и внутренняя потенциальная энергия газа.

При некоторых условиях (высокие температуры и сравнительно низкие давления) у реальных газов, так же как и у идеальных, происходит в основном изменение внутренней кинетической энергии.

При других условиях может наблюдаться обратное явление, а именно будет происходить лишь изменение внутренней потенциальной энергии. Это имеет место, например, при превращении жидкости в насыщенный пар, в изобарных процессах с насыщенным паром и др. В термоди-

наиме внутренней энергии 1 кг и произвольного количества газа обозначаются соответственно через u и U . Внутренняя энергия газа измеряется обычно в килокалориях. (Термин «внутренняя энергия» стал общепринятым во второй половине XIX столетия).

Внутренняя энергия представляет собой однозначную функцию состояния газа или, иначе, однозначную функцию любых двух независимых параметров, определяющих его состояние.

Поэтому изменение внутренней энергии газа как функция состояния не будет зависеть от характера процесса, полностью определяясь заданными начальным и конечным его состояниями.

Вследствие этого в процессах $a, b, c \dots$ (рис. 2-2), имеющих общие как начальное, так и конечное состояния, изменение внутренней энергии газа будет одинаковым, равным:

$$\Delta u_a = \Delta u_b = \Delta u_c = \dots = \int_1^2 du = u_2 - u_1 = f(p_2, v_2) - f(p_1, v_1).$$

При этих условиях du будет являться полным дифференциалом внутренней энергии, который, например при независимых параметрах T и v , может быть представлен равенством

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

В круговых процессах, или, иначе, циклах, в результате которых газ возвращается в свое начальное состояние, изменение его внутренней энергии будет равно нулю. Следовательно, для циклов

$$\Delta u = \oint du = 0.$$

Идеальные газы вследствие отсутствия сил взаимодействия между их молекулами обладают лишь внутренней кинетической энергией.

Тогда для идеального газа

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

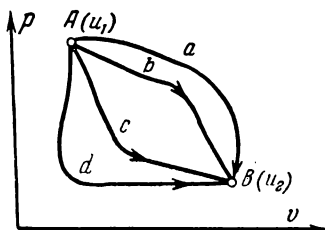


Рис. 2-2.

Эти соотношения аналитически выражают закон Джоуля, который устанавливает, что внутренняя энергия идеального газа не зависит от объема и давления.

Вследствие этого во всех термодинамических процессах, осуществляемых с одинаковым изменением температуры, внутренняя энергия идеального газа будет изменяться одинаково.

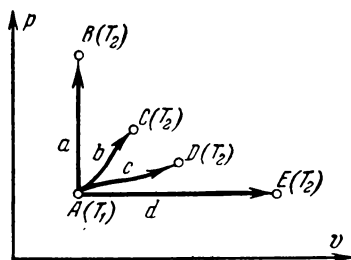


Рис. 2-3.

Тогда для процессов $a, b, c \dots$ (рис. 2-3)

$$\Delta u_a = \Delta u_b = \Delta u_c = \dots = u_2 - u_1 = f(T_2) - f(T_1). \quad (2-14)$$

Поскольку в процессе постоянного объема работа не совершается, то в нем теплота $q_v = c_v(t_2 - t_1)$, сообщаемая газу, идет на увеличение его внутренней энергии.

Тогда для этого процесса

$$\Delta u = u_2 - u_1 = q_v = c_v(t_2 - t_1). \quad (2-15)$$

Очевидно, что формула (2-15), относящаяся к процессу постоянного объема, будет являться на основании соотношения (2-14) общей для всех процессов, в которых температура газа будет изменяться от t_1 до t_2 . Для бесконечно малого процесса будем иметь;

$$du = c_v dt. \quad (2-15')$$

Формула (2-15') может быть также получена как следствие уравнения

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

Для идеальных газов будем иметь:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = c_v \text{ и } \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = 0 \text{ (закон Джоуля).}$$

Подставляя значения $\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v$ и $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T$ в основное уравнение, находим:

$$du = c_v dT.$$

2-5. РАБОТА ГАЗА И ТЕПЛОТА

Работа газа. Газ находится в равновесном состоянии, если его давление и температура равны давлению и температуре внешней среды. Изменение состояния внешней среды вызовет изменение состояния газа, а следовательно, и изменение его внутренней энергии.

При расширении газ совершает работу против внешней среды, передавая ей при этом энергию; при сжатии, наоборот, газ воспринимает работу, совершаемую внешней средой, увеличивающей его внутреннюю энергию. При этом очевидно, что осуществление работы возможно при наличии по меньшей мере двух движущихся тел, одно из которых оказывает силовое воздействие на другое.

Из сказанного следует, что *работа есть одна из форм передачи энергии от одного тела к другому, осуществляемая посредством макропроцессов.*

Количество работы представляет собой меру передаваемой энергии.

Для вывода формулы работы рассмотрим процесс постоянного давления $A-B$ (рис. 2-4), в котором газ, перемещая поршень, осуществляет работу против внешней среды, производящей на поршень постоянное давление p , равное давлению газа.

Работа газа в этом процессе будет равна:

$$l = pFS,$$

где p — давление газа, кг/м^2 ;

F — площадь поршня, м^2 ;

S — ход поршня, м .

Произведение FS будет равно $v_2 - v_1$, а поэтому

$$l = p(v_2 - v_1).$$

Для бесконечно малого процесса эта формула примет вид:

$$dl = p dv. \quad (2-16)$$

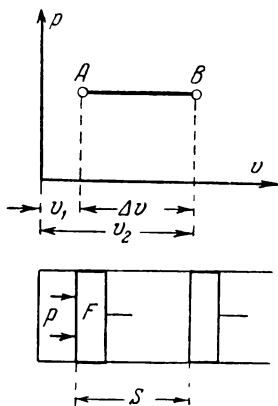


Рис. 2-4.

Тогда работа газа в произвольном процессе $A \rightarrow B$ (рис. 2-5) определится по формуле

$$l = \int_{v_1}^{v_2} p dv. \quad (2-16')$$

Вычисление по формуле (2-16') работы газа возможно лишь в том случае, когда для рассматриваемого процесса известно уравнение $p = \varphi(v)$, устанавливающее зависимость давлений от объемов.

Подставляя в формулу работы соотношение $p = \varphi(v)$ получаем:

$$l = \int_{v_1}^{v_2} \varphi(v) dv. \quad (2-16'')$$

В качестве примера выведем формулу работы газа в процессе постоянной температуры.

Для этого процесса по закону Бойля-Мариотта

$$pv = p_1 v_1 = p_2 v_2 = \dots = \text{const},$$

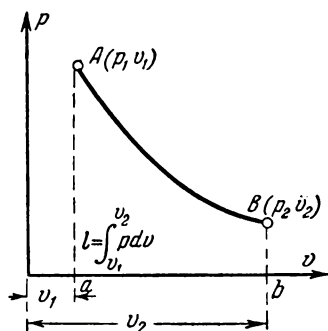


Рис. 2-5.

откуда

$$p = \frac{\text{const}}{v} = \frac{p_1 v_1}{v};$$

при этом формулы (2-16') и (2-16'') примут вид:

$$l = \int_{v_1}^{v_2} p dv = p_1 v_1 \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v} = p_1 v_1 \ln \frac{v_2}{v_1} = 2,303 p_1 v_1 \lg \frac{v_2}{v_1}.$$

Если в процессах участвует 1 кг газа, то в формулу работы, обозначаемой через l , вводится удельный объем газа dv , если же G кг — то полный объем dV . В этом случае работа обозначается через L .

Из формулы (2-16') следует, что работа газа в системе координат p - v изображается площадью $aABb$ (рис. 2-5), ограниченной линией

процесса $A-B$, ординатами крайних точек и осью объемов.

Это показывает, что работа зависит от всех промежуточных состояний газа в процессе или, иначе, от характера процесса. Тогда dl в отличие от du будет некоторой бесконечно малой величиной, но не полным дифференциалом функции состояния.

Работа, совершаемая газом при его расширении ($dv > 0$), будет положительной, работа же, воспринимаемая им в процессах сжатия ($dv < 0$), — отрицательной.

Теплота. При взаимодействии внешняя среда и газ обмениваются энергией.

Количество энергии, передаваемой от одного тела к другому посредством теплообмена, называется теплотой. Следовательно, теплообмен является формой передачи энергии от одного тела другому, представляющей собой совокупность микрофизических процессов. Теплота, сообщаемая телу, считается положительной, отнимаемая от тела — отрицательной.

Количество теплоты, получаемое телом, зависит от характера процесса, поэтому dq представляет собой бесконечно малую величину, не являющуюся полным дифференциалом.

Как видим, теплота и работа представляют собой две возможные, но принципиально различные формы передачи энергии. Первая из них является формой микрофизической, вторая же — макрофизической.

За единицу тепла принимается килокалория, которая согласно решению первой Мировой конференции по свойствам водяного пара (Лондон, 1929 г.) принята равной $1/860$ международного *киловатт-часа* (международная килокалория). Но так как международные единицы несколько отличаются от абсолютных (CGS), то Международный комитет мер и весов (Париж, 1945 г.) постановил ввести вместо международных единиц измерения абсолютные единицы. При этом в качестве тепловой единицы был рекомендован *джоуль* (абсолютный), равный 10^7 *эргов*¹, получивший обозначение *дж.* 1000 *дж* (килоджоуль) обозначается *кдж*.

$$1 \text{ ккал} = 4,1868 \text{ кдж.}$$

¹ Эрг — работа 1 дин на пути 1 см.

ГЛАВА ТРЕТЬЯ

ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

3-1. ВВЕДЕНИЕ

Первый закон термодинамики является основным законом, имеющим исключительное значение в построении и развитии общей термодинамической теории. Огромно и прикладное значение этого закона, дающего основание для проведения расчета термодинамических процессов и установления особенностей их энергетического баланса.

Первый закон термодинамики, являющийся частным случаем общего закона сохранения энергии, устанавливает, что теплота и работа эквивалентны и что теплота может превращаться в работу, а работа — в теплоту, причем эти превращения осуществляются таким образом, что определенному количеству одной формы энергии соответствует точно определенное количество другой формы энергии.

С точки зрения диалектического материализма закон сохранения и превращения энергии, устанавливающий, что энергия не создается и не уничтожается и что одна ее форма может переходить в другую, является очевидным фактом как следствие особенностей материи, которой присущи вечное движение и превращение. Сущность закона сохранения энергии с исключительной глубиной определяется многими высказываниями Ф. Энгельса в «Диалектике природы».

«Ничто не вечно, — писал Энгельс, — кроме вечно изменяющейся, вечно движущейся материи и законов ее движения и изменения»¹.

«Механическое движение масс переходит в теплоту, в электричество, в магнетизм; теплота и электричество переходят в химическое разложение; со своей стороны, процесс химического соединения порождает опять-таки теплоту и электричество, а через посредство последнего — магнетизм; и, наконец, теплота, электричество, в свою очередь, производят механическое движение масс. И происходит это таким образом, что определенному количеству движения одной формы всегда соответствует точно определенное количество движения другой формы»².

Первые познания практической возможности превращения работы в теплоту уходят в глубокую древность исто-

¹ Ф. Энгельс, Диалектика природы, Госполитиздат, 1952, стр. 18.

² Там же.

рии человечества. Эпоха, когда люди научились добывать огонь с помощью трения, глубоко отразилась на их жизни и определила дальнейшее их историческое развитие. Далеко уходят в историю и данные об осуществлении превращения теплоты в работу. Так, например, в сочинениях Леонардо-да-Винчи (XV столетие) упоминается о пушке, изобретенной Архимедом (родился в 287 г. до нашей эры), в которой применялась сила пара. Герон Александрийский (I столетие до нашей эры) изобрел шар, который вращался вследствие реактивного действия, развивавшегося при вытекании из него пара. Папином (родился в 1642 г.) были осуществлены попытки создания машины, действующей паром.

В начале XVIII столетия Ньюкоменом были построены атмосферные, действующие паром машины, предназначавшиеся для откачивания воды из угольных шахт.

В 1766 г. гениальным русским изобретателем И. И. Ползуновым была построена первая паровая машина для заводских целей. Через несколько лет после постройки машины Ползунова была построена паровая машина Уаттом. Изобретения Ньюкомена, Ползунова, Уатта и др., разрешавшие вопрос об использовании энергии пара для производственных целей, фактически завершили большой исторический путь исканий и попыток многих изобретателей создания парового двигателя.

Как показывает изложенное, возможность превращения работы в теплоту и теплоты в работу была известна очень давно и в течение длительного периода использовалась для разнообразных целей. Но, несмотря на это, переход одних форм энергии в другие продолжительное время оставался неизученным и законы этих явлений не были установлены, что в первую очередь объясняется тем, что до начала XVIII столетия не было условий, вызывавших необходимость разрешения этих вопросов. До начала XVIII столетия энергия не имела широкого применения в производственных процессах и не играла поэтому роли существенного экономического фактора. Эти обстоятельства изменились с историческим развитием общества, с падением феодализма и переходом ремесла в мануфактуры, а в дальнейшем с возникновением крупной промышленности. При этом значительным толчком, приведшим к увеличению использования в производстве теплоты и работы, явилось изобретение исполнительного механизма, механизировавшего производство, а затем паровых машин, быстро полу-

чивших широкое распространение во многих отраслях производства.

При этом энергия стала играть в производстве крупную экономическую роль, что и вызвало необходимость научного познания энергетических процессов и их законов.

Первичные понятия и гипотезы о природе теплоты и сущности тепловых явлений, созданные на Западе, оказались неправильными. До начала второй половины XIX столетия высшим достижением науки на Западе считалась теория флогистона и теплорода, в которой этими воображаемыми невесомыми жидкостями и объяснялись процессы горения и теплообмена. При этом принималось, что количество этих невесомых жидкостей в теле, размещающихся между его атомами, может изменяться. В зависимости же от притока или отдачи той или иной невесомой жидкости изменялись соответствующие свойства вещества. Как видим, этой «теорией» свойства вещества приписывались не самому веществу, а особым посторонним невесомым жидкостям. Теория флогистона и теплорода господствовала на Западе в течение продолжительного времени. Ломоносов один из первых опровергнул эту гипотезу, признававшуюся почти всеми учеными того времени.

Ломоносов писал: «Все, что есть и происходит в телах, обусловливается сущностью и природой их».

И дальше: «Природа тел есть деятельная сила, от которой происходят действия тел».

В основу теории Ломоносова и его философских взглядов на явления природы была положена гипотеза о строении вещества из первоначальных, мельчайших частичек, которые Ломоносов назвал элементами (простейшие) и корпускулами (сложные, состоящие из простейших элементов).

Исходя из основных своих положений о строении вещества, Ломоносов создал теорию тепла, теорию материалистическую, которая им применялась при многих исследованиях, что и являлось проверкой этой теории опытом.

Интересны обоснования Ломоносова, что причина теплоты заключается во внутреннем движении материи. «Так как тела могут двигаться двояким движением,—пишет Ломоносов,—общим, при котором все тело меняет постоянно свое место при взаимном спокойствии частиц, или внутренним, которое представляется состоящим в изменении положения нечувствительных частей материи; так как, далее, нередко не замечается тепла при очень сильном об-

щем движении и, наоборот, при отсутствии его — большой жар, то, следовательно, тепло состоит во внутреннем движении вещества¹.

Ломоносовым была дана глубокая, стройная теория, являющаяся в основной своей части по существу теорией современной, которой установлена природа тепловых явлений, показан механизм передачи тепла от одного тела к другому и поставлен вопрос о степени нагретости тела. Им был поставлен также такой принципиальный вопрос, как понятие о «предельной степени холода», именуемой в современной науке абсолютным нулем.

Механическая теория тепла и общие материалистические философские взгляды привели Ломоносова к открытию закона сохранения энергии. Этот закон сперва был высказан Ломоносовым в письме к Эйлеру², а затем — в более развитой трактовке — в статье «Рассуждения о твердости и жидкости тел»³. В этой статье закон дан в следующих выражениях: *«Все перемены, в натуре случающиеся, такого суть состояния, что сколько чего у одного тела отнимется, столько присовокупится к другому. Так, ежели где убудет несколько материи, то умножится в другом месте. Сей всеобщий естественный закон простирается и в самые правила движения: ибо тело, движущее своей силой другое, столько же оныя у себя теряет, сколько сообщает другому, которое от него движение получает»*.

Установление механической теории тепла и закона сохранения энергии принадлежит к величайшим завоеваниям науки, создавшим в ней коренной переворот и новую эпоху.

Ломоносов своей теорией и своими методами исследований заложил прочное начало замечательных материалистических традиций в русской науке, развитых в дальнейшем великими учеными: Пироговым, Сеченовым, Павловым, Мечниковым, Бутлеровым, Менделеевым, Столетовым, Тимирязевым, Мичуриным, Жуковским, Чаплыгиным и многими, многими другими.

Ломоносов как гениальный ученый, философ, исследователь, новатор в науке в своих познаниях и открытиях опередил свою эпоху более чем на 100 лет.

¹ М. В. Ломоносов, Размышления о причине теплоты и холода.

² М. В. Ломоносов, Л. Эйлеру.

³ М. В. Ломоносов, Рассуждения о твердости и жидкости тел.

В 40-х годах XIX столетия в результате работы в течение более чем векового периода многих исследователей в науке восторжествовало учение Ломоносова.

В 1840 г. закон сохранения энергии в применении к химическим реакциям был высказан русским академиком Г. Г. Гессом, давшим его в следующем выражении: *«Количество тепла, развивающегося при каком-либо химическом процессе, всегда одно и то же, происходит ли данное химическое превращение сразу или постепенно, через несколько стадий».*

Закон Гесса устанавливает, что тепловой эффект химической реакции не зависит от промежуточных ее стадий, а определяется лишь начальным и конечным состояниями системы.

Следующим этапом в развитии рассматриваемого вопроса были исследования Р. Майера (1842 г.), Джоуля (1843 г.) и Гельмгольца (1847 г.), результатом которых явилось признание закона сохранения энергии.

Закон сохранения и превращения энергии, гласящий об изменяемости форм движения материи, является одним из основных законов природы, имеющих исключительно глубокое значение. Открытие этого универсального закона явилось величайшим историческим событием, оказавшим исключительное влияние на развитие самых разнообразных областей науки и обеспечившим их продвижение вперед по пути познания и освоения природы и ее явлений. Установление закона сохранения и превращения энергии нанесло решительный удар по метафизическим воззрениям, отделявшим от вещества его свойства и приписывавшим их особым невесомым жидкостям, представлявшим явления природы обособленными, разрозненными, существующими без взаимосвязи, независимо друг от друга. *Закон сохранения и превращения энергии в противоположность этим взглядам показывает единство явлений природы, их взаимосвязь и взаимообусловленность, он показывает также, что все явления обуславливаются особенностями и свойствами материи, которой присущи вечные движение, изменение и превращение.*

Говоря о законе сохранения и превращения энергии, Энгельс, называя его «великим основным законом движения», писал: «...любая форма движения оказалась способной и вынужденной превращаться в любую другую форму движения. Дойдя до этой формы, закон достиг своего по-

следнего выражения». И дальше: «...он абсолютный закон природы...»¹.

Закон сохранения энергии вошел в науку как один из ее важнейших законов, разрушивший основы идеалистического мировоззрения и обеспечивший новые пути развития физике, естествознанию, философии и многим другим областям науки.

3-2. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ. ПРИНЦИП ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ

Принцип эквивалентности. В основу первого закона термодинамики, устанавливающего, что теплота может превращаться в работу, а работа — в теплоту, могут быть положены различные опытные данные, что и приводит к многообразным, но тождественным его формулировкам. В связи с этим целесообразно, исходя из возможности точной опытной проверки, в основу первого закона положить закон эквивалентности, устанавливающий, что превращение различных форм энергии происходит в строго определенных постоянных количественных соотношениях.

Согласно закону эквивалентности механическая работа l , полученная из теплоты q , не зависит от характера процесса превращения q в l ; иными словами, отношение $\frac{l}{q}$ будет всегда одним и тем же, строго определенным и постоянным. Обозначая константу отношения l/q через E , получим:

$$\frac{l}{q} = E, \text{ или } l = Eq.$$

Константа E , называемая механическим эквивалентом единицы теплоты, показывает количество работы (выраженное в механических единицах), эквивалентное единице теплоты. Механический эквивалент теплоты E равен 426,45 кгм/ккал (ГОСТ 3270-46).

При превращении работы в теплоту будем иметь:

$$\frac{q}{l} = A, \text{ или } q = Al.$$

Константа A , называемая тепловым эквивалентом единицы работы, показывает количество теплоты (выраженное в тепловых единицах), эквивалентное единице работы.

¹ Ф. Энгельс, Диалектика природы, Госполитиздат, 1952, стр. 178.

Тепловой эквивалент работы A равняется $1/426,45$ ккал/кгм.

При расчетах принимают $E=427$ и $A=1/427$. Если принять, что $E=427$, то работа, равная 1 л. с. ч, будет эквивалентна 632 ккал. Действительно, $1 \text{ л. с. ч.} = \frac{75 \cdot 3600}{427} = 632 \text{ ккал.}$

Тогда $1 \text{ квт} \cdot \text{ч} = 1,36 \text{ л. с. ч.} = 860 \text{ ккал.}$

Основное уравнение первого закона термодинамики.

Различные процессы изменения состояния газа, осуществляющиеся в результате сообщения ему теплоты, сопровождаются превращением энергии, подчиняющимся первому закону термодинамики, который может быть выражен аналитически некоторым уравнением, называемым основным уравнением первого закона термодинамики. Это уравнение имеет исключительно большое значение как для построения термодинамической теории, так и для осуществления расчетов процессов.

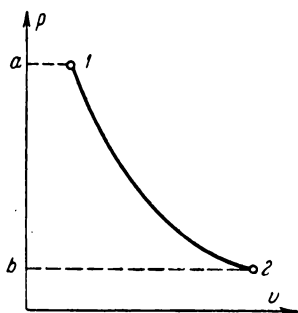


Рис. 3-1.

Для вывода основного уравнения рассмотрим произвольный процесс 1—2 (рис. 3-1), в котором газ в результате сообщения ему теплоты q переходит из состояния 1 в состояние 2. В этом процессе за счет сообщения газу теплоты увеличивается его внутренняя энергия (кинетическая и потенциальная, так как $t_2 > t_1$ и $v_2 > v_1$) и осуществляется работа против внешних сил, действующих на газ. Обозначая изменение внутренней энергии через $\Delta u = u_2 - u_1$, а работу газа — через l , на основании первого закона термодинамики найдем, что

$$q = \Delta u + Al. \quad (3-1)$$

Это уравнение, являясь основным уравнением первого закона термодинамики, показывает, что *теплота, сообщаемая газу в каком-либо процессе, расходуется на увеличение его внутренней энергии и на совершение работы.*

Для бесконечно малого процесса уравнение (3-1) примет вид:

$$dq = du + Adl. \quad (3-1')$$

Теплота, изменение внутренней энергии и работа, входящие в уравнение (3-1), могут быть положительными и отрицательными, а в отдельных случаях равными нулю.

Если в уравнение (3-1') подставить значение работы [см. формулу (2-16)], то получим:

$$dq = du + A p dv. \quad (3-1'')$$

Это уравнение применимо к процессам как идеальных, так и реальных газов.

Уравнение (3-1'') в применении к идеальным газам, для которых $du = c_v dt$, (2-15') принимает вид:

$$dq = c_v dT + A p dv, \quad (3-1''')$$

и для произвольных процессов идеального газа

$$q = c_v (t_2 - t_1) + A \int_{v_1}^{v_2} p dv.$$

Если в процессе участвует не 1 кг газа, а G кг, то получим:

$$Q = G c_v (t_2 - t_1) + A \int_{V_1}^{V_2} p dV,$$

где dV — дифференциал полного объема газа, равный $G dv$.

Уравнению (3-1) можно придать другой вид, для чего заменим в нем выражение $p dv$ через $d(pv) - v dp$.

При этом получим;

$$dq = c_v dT + A d(pv) - A v dp,$$

или

$$dq_v = c_v dT + A R dT - A v dp$$

и

$$dq = (c_v + AR) dT - A v dp,$$

откуда

$$dq = c_p dT - A v dp. \quad (3-1^{IV})$$

3-3. ЭНТАЛЬПИЯ

В термодинамике во многих случаях, особенно когда тело определяется независимыми параметрами p и T , применяется не внутренняя энергия, а другая функция состоя-

ния тела, называемая энтальпией или теплосодержанием. Энтальпия, обозначаемая через i , имеет выражение

$$i = u + A p v. \quad (3-2)$$

Таким образом, энтальпия равна внутренней энергии тела, сложенной с величиной $p v$, представляющей собой работу, которую необходимо затратить, чтобы ввести рассматриваемое тело с объемом v в окружающую его внешнюю среду, имеющую давление p и находящуюся с телом в равновесном состоянии.

Эта работа, отдаваемая среде, является ее потенциальной энергией и называется потенциальной энергией давления. Следовательно, энтальпия является суммой внутренней энергии тела и потенциальной энергии давления среды. Иначе, энтальпия есть энергия тела и внешней среды, т. е. энергия расширенной системы — тела и окружающей среды.

Введем энтальпию в уравнение первого закона термодинамики.

Будем иметь:

$$dq = du + Ad(pv) - Avdp,$$

или

$$dq = d(u + A p v) - Avdp,$$

но

$$u + A p v = i;$$

тогда

$$dq = di - Avdp \quad (3-3)$$

и

$$q = i_2 - i_1 + A \int_{p_1}^{p_2} (-v dp),$$

или

$$q = i_2 - i_1 + A \int_{p_2}^{p_1} v dp. \quad (3-3')$$

Очевидно, что выражение $\int_{p_2}^{p_1} v dp$ в системе координат $p v$ изображается площадью $a12b$ (см. рис. 3-1). Обозначая выражение $\int_{p_2}^{p_1} v dp$ через l_0 , находим:

$$q = i_2 - i_1 + A l_0. \quad (3-3'')$$

Выражение

$$l_0 = \int_{p_1}^{p_2} v dp \quad (3-4)$$

называется технической работой. Смысл этого названия раскроется в следующих разделах курса.

Если уравнение (3-3) применить для процесса постоянного давления, то будем иметь:

$$dq = di \text{ и } q = i_2 - i_1.$$

Таким образом, в изобарном процессе тепло, сообщаемое газу, идет на увеличение его энтальпии. Но так как в этом процессе $dq = c_p dT$, то

$$di = c_p dT \text{ и } \Delta i = i_2 - i_1 = c_p (T_2 - T_1). \quad (3-5)$$

Из уравнения (3-5) следует, что

$$c_p = \frac{dq_p}{dT} = \left(\frac{di}{dT} \right)_p = \left(\frac{\partial i}{\partial T} \right)_p. \quad (3-6)$$

Следовательно, если теплоемкость c_p является частной производной от внутренней энергии по температуре при постоянном объеме, то теплоемкость c_p является частной производной от энтальпии по температуре при постоянном давлении.

3-4. УРАВНЕНИЕ ЭНЕРГИИ ГАЗОВОГО ПОТОКА

Основное уравнение первого закона термодинамики (3-1') было выведено для процессов, в которых не происходит перемещений газа в пространстве. В последнем случае в основное уравнение необходимо ввести добавочное слагаемое $\frac{dw^2}{2g}$, учитывающее приращение кинетической энергии 1 кг газа, происходящее при его перемещении в пространстве на участке рассматриваемого процесса.

При этом получим:

$$dq = du + Adl + A \frac{dw^2}{2g}. \quad (3-7)$$

В этом уравнении:

dq — внешнее тепло, воспринимаемое 1 кг газа на рассматриваемом участке его движения;

du — изменение внутренней энергии газа;

dl — работа против внешних сил (работа проталкивания) действующих на газ при его движении;

$\frac{d\omega^2}{2g}$ — приращение (внешней) кинетической энергии газа при его движении.

Уравнение (3-7) показывает, что тепло, сообщаемое газу при движении, расходуется на увеличение его внутренней энергии, на совершение работы проталкивания и на приращение кинетической энергии газа, происходящей при увеличении скорости движения.

Работа проталкивания. Для вычисления работы проталкивания выделим сечениями A и B (рис. 3-2) некоторую массу газа. Воздействие на выделенную массу со стороны газа, находящегося слева и справа от нее, заменим силами pF и $(p+dp)(F+dF)$, из которых первая способствует перемещению газа, а вторая ему препятствует.

Принимая во внимание принятые в термодинамике знаки работы, работу выделенной массы газа найдем по формуле

$$dl' = (p + dp)(F + dF)(\omega + d\omega) - pF\omega.$$

После преобразования этого уравнения и отбрасывания бесконечно малых величин второго и третьего порядков, получим:

$$dl' = pd(F\omega) + F\omega dp. \quad (a)$$

Для дальнейшего преобразования этого уравнения рассмотрим установившееся движение газа, при котором через каждое сечение канала в единицу времени протекает одно и то же количество газа (κ_2). Это условие неразрывности струи газа аналитически выражается соотношением

$$G = \frac{F\omega}{v} = \frac{F_1\omega_1}{v_1} = \frac{F_2\omega_2}{v_2} = \dots = \text{const}, \quad (3-8)$$

где $F, F_1, F_2 \dots$ — площади поперечных сечений канала, м^2 ;
 $\omega, \omega_1, \omega_2 \dots$ — скорости газа в отдельных сечениях канала, м/сек ;

$v, v_1, v_2 \dots$ — удельные объемы газа, $\text{м}^3/\text{кг}$.

Из соотношения (3-8) имеем:

$$Fw = vG \text{ и } d(Fw) = Gdv.$$

Подставляя значения Fw и $d(Fw)$ в уравнение (а), получаем:

$$dl' = Gpdv + Gvd p = Gd(pv).$$

Относя работу против внешних сил к 1 кг газа, найдем:

$$dl = \frac{dl'}{G} = d(pv). \quad (3-9)$$

Общий вид уравнения энергии газового потока. Подставив в уравнение (3-7) вычисленное значение работы проталкивания $dl = d(pv)$, получаем:

$$dq = du + Ad(pv) + A \frac{dw^2}{2g}, \quad (3-7')$$

или

$$dq = d(u + Apv) + A \frac{dw^2}{2g},$$

но так как $u + Apv = i$ есть энтальпия газа i , то

$$dq = di + A \frac{dw^2}{2g} \quad (3-10)$$

и

$$q = (i_2 - i_1) + A \frac{w_2^2 - w_1^2}{2g}. \quad (3-10')$$

Это уравнение, являющееся аналитическим выражением первого закона термодинамики в применении к газовому потоку, показывает, что *тепло, сообщаемое движущемуся газу, идет на увеличение его энтальпии и кинетической энергии.*

Частный случай. Если газу при его движении не сообщается теплота ($q=0$), то уравнение (3-10) примет вид:

$$A \frac{dw^2}{2g} = -di$$

и

$$A \frac{w_2^2 - w_1^2}{2g} = -(i_2 - i_1),$$

или

$$A \frac{w_2^2 - w_1^2}{2g} = i_1 - i_2. \quad (3-11)$$

Из уравнения (3-11) следует, что при движении газа через канал без теплообмена с внешней средой приращение кинетической энергии происходит за счет уменьшения его энтальпии.

3-5. НЕКОТОРЫЕ ПРИЛОЖЕНИЯ ПЕРВОГО ЗАКОНА ТЕРМОДИНАМИКИ

Остановимся на некоторых приложениях первого закона термодинамики.

Формула Майера. Для вывода формулы Майера применим для процесса постоянного давления основное уравнение (3-1'''):

$$dq = c_v dT + A p dv.$$

Будем иметь:

$$c_p dT = c_v dT + A p dv.$$

Выражение $p dv$ определим из уравнения состояния $p v = R T$, которое после дифференцирования имеет вид:

$$p dv + v dp = R dT,$$

или при $p = \text{const}$

$$p dv = R dT.$$

Подставляя выражение $p dv$ в основное уравнение, получаем:

$$c_p dT = c_v dT + A R dT,$$

откуда

$$c_p = c_v + A R. \quad (3-12)$$

Коэффициент полезного действия теплосиловой установки. В каждой теплосиловой установке, превращающей теплоту в работу, имеются неизбежные тепловые потери. Так, например, в поршневом двигателе внутреннего сгорания имеются потери теплоты от неполноты сгорания топлива, от отдачи теплоты охлаждающей цилиндры воде, с отходящими газами и на преодоление механических сопротивлений. В результате в теплосиловой установке в работу превращается лишь некоторая часть расходуемой в ней полной теплоты. *Отноше-*

ние теплоты, превращенной в установке в работу, к полной теплоте называется к. п. д. теплосиловой установки.

Первый закон термодинамики позволяет вычислить к. п. д. установки, если известны удельный расход топлива, положим на 1 л. с. ч., и теплотворная способность топлива, т. е. теплота (ккал), выделяющаяся при сжигании 1 кг топлива.

Обозначив удельный расход топлива буквой b кг/л. с. ч. и теплотворную способность буквой Q ккал/кг, будем иметь:

а) теплота, превращенная в работу 1 л. с. ч.,

$$\frac{75 \cdot 3600}{427} = 632 \text{ ккал/л. с. ч.};$$

б) полная теплота, израсходованная на 1 л. с. ч.,

$$Qb \text{ ккал/л. с. ч.}$$

Тогда к. п. д., обозначаемый буквой η_e , найдется по формуле

$$\eta_e = \frac{632}{Qb}. \quad (3-13)$$

Если удельный расход топлива дается на 1 квт·ч, то

$$\eta_e = \frac{860}{Qb}. \quad (3-13')$$

Теплотворная способность Q , входящая в формулу (3-13), для жидкого топлива может быть определена по формуле Менделеева:

$$Q = 86C + 300H - 26O,$$

где C , H , O — углерод, водород и кислород, данные по весу в процентах общего веса (1 кг) топлива.

Пример 3-1. В машине из-за плохой смазки трущихся частей происходит нагревание 150 кг стали на 50°C в течение 30 мин. Определить потерю мощности машины, вызванную отмеченным явлением. Теплоемкость стали равняется 0,11 ккал/кг·град. Теплота, воспринимаемая трущимися частями,

$$Q = cG\Delta t = 0,11 \cdot 150 \cdot 50 = 825 \text{ ккал};$$

при этом работа трения будет равна:

$$L = 427Q = 352\,275 \text{ кгм.}$$

Потеря мощности от трения

$$N = \frac{L}{30 \cdot 60 \cdot 75} = 2,6 \text{ л. с.}$$

Пример 3-2. Определить часовой расход тепла, эквивалентного работе, затраченной на преодоление трения в двигателе внутреннего сгорания, если эффективная мощность двигателя равна 50 л. с., а его механический к. п. д. $\eta_m = 0,78$. Механический к. п. д., являясь отношением мощности N_e , полученной на валу двигателя (эффективной), к полной мощности N_i , развиваемой газами в цилиндре (индикаторной), показывает долю полной индикаторной мощности, передаваемой в двигателе на вал. Разность индикаторной и эффективной мощностей дает мощность, расходуемую на внутренние сопротивления в двигателе.

Тогда

$$\eta_m = \frac{N_e}{N_i}, \text{ откуда } N_i = \frac{N_e}{\eta_m} = 64 \text{ л. с.}$$

Мощность, потерянная на преодоление трения, будет равна:

$$N_r = N_i - N_e = 14 \text{ л. с.}$$

При этом часовой расход теплоты, эквивалентной работе трения, будет:

$$Q = 632 N_r = 632 \cdot 14 = 8\,848 \text{ ккал/ч.}$$

Пример 3-3. Определить экономический к. п. д. двигателя мощностью 1 000 л. с., который за $1\frac{1}{2}$ ч работы расходует 270 кг нефти состава:

$$C = 86\%; \quad H = 13\%; \quad O = 1\%.$$

Теплотворную способность нефти определим по формуле Менделеева:

$$\begin{aligned} Q &= 81C + 300H - 26O = 81 \cdot 86 + 300 \cdot 13 - 26 \cdot 1 = \\ &= 10\,842 \text{ ккал/кг.} \end{aligned}$$

Расход нефти на 1 л. с. ч. будет равен:

$$b = \frac{270}{1,5 \cdot 1\,000} = 0,18 \text{ кг/л. с. ч.}$$

Тогда

$$\eta_e = \frac{632}{Qb} = 0,32.$$

ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ

ОСНОВНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

4-1. ОСНОВНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Общие задачи и метод исследования процессов. Исследование процессов проводится в двух направлениях, а именно: устанавливается закономерность в изменении

параметров газа и выявляется особенность превращения энергии, что связано с определением теплоты, изменения внутренней энергии газа и работы.

Метод исследования процессов, являясь общим, не за-висящим от их особенностей, состоит в следующем:

1. На основании условий, определяющих процесс, выводится уравнение вида $f(p, v) = 0$, называемое уравнением процесса.

В общем случае уравнение процесса выводится из основных уравнений первого закона термодинамики:

$$dq = c_v dT + A p dv$$

и

$$dq = c_p dT - A v dp,$$

в которые вводится значение dq , соответствующее особенностям рассматриваемого процесса.

2. Показывается метод построения в системе координат p - v графика процесса.

3. Выводятся формулы вида:

$$p = f_1(v); T = f_2(v) \text{ и } T = f_3(p),$$

устанавливающие зависимость между параметрами газа в процессе, называемые формулами соотношения параметров.

Эти формулы выводятся как следствия уравнения процесса $f(p, v) = 0$ и уравнения состояния $p v = R T$.

Этими тремя вопросами устанавливаются закономерности изменения в процессе параметров газа.

4. Определяется изменение внутренней энергии газа (идеального) по общей для всех процессов формуле

$$\Delta u = u_2 - u_1 = c_v (t_2 - t_1)$$

или

$$du = c_v dT.$$

5. Вычисляется работа газа по формуле

$$l = \int_{v_1}^{v_2} p dv.$$

6. Определяется теплота, сообщаемая газу в процессе, по формуле

$$q = \Delta u + A l \text{ или } q = c (t_2 - t_1),$$

где c — теплоемкость газа в рассматриваемом процессе.

Например, в процессе $v = \text{const} - c = c_v$ и в процессе $p = \text{const} - c = c_p$.

7. Определяется коэффициент $\alpha = \frac{\Delta u}{q}$, отмечающий часть полной теплоты, сообщаемой газу, идущую на увеличение внутренней энергии, а следовательно, показывающий как качественные, так и количественные особенности превращения энергии в процессе. Так, например, если $\alpha = 2/3$, то это будет означать, что в исследуемом процессе $2/3$ теплоты, подводимой к газу, идет на увеличение внутренней энергии, а $1/3$ теплоты расходуется на совершение работы.

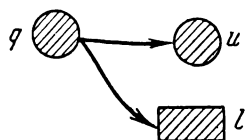


Рис. 4-1.

В отдельных случаях целесообразно с методической точки зрения качественные особенности превращения энергии в процессе изображать схемами, показанными на рис. 4-1, 4-2 и 4-3.

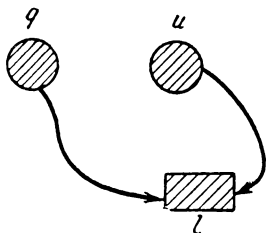


Рис. 4-2.

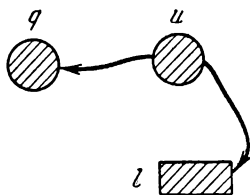


Рис. 4-3.

Первая схема отмечает, что в рассматриваемом процессе теплота, сообщаемая газу, идет на увеличение внутренней энергии и на совершение работы. Вторая схема показывает, что работа осуществляется за счет теплоты и уменьшения внутренней энергии. Третья схема соответствует процессу, в котором за счет уменьшения внутренней энергии отдается теплота в холодильник и совершается работа.

Изохорный процесс. *Изохорными называются процессы, осуществляемые при постоянном объеме газа.*

Уравнение изохорного процесса будет $v = \text{const}$, а его графиком в системе координат $p-v$ — вертикаль 1—2 (рис. 4-4).

Для изохорного процесса

$$p_2 v = RT_2 \text{ и } p_1 v = RT_1,$$

откуда

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{T_2}{T_1}. \quad (4-1)$$

Формула (4-1) показывает, что в изохорных процессах давления газа пропорциональны абсолютным температурам.

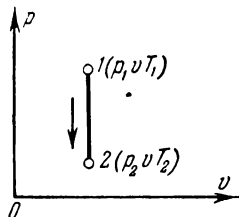


Рис. 4-4.

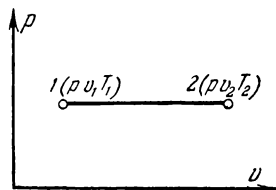


Рис. 4-5.

Изменение внутренней энергии газа найдется по формуле

$$\Delta u = u_2 - u_1 = c_v (t_2 - t_1) \text{ или } du = c_v dt.$$

Так как в изохорных процессах работа $l = 0$, то уравнение первого закона для этих процессов примет вид:

$$q = \Delta u = c_v (t_2 - t_1).$$

Эта формула показывает, что в изохорных процессах тепло, сообщаемое газу, идет на увеличение его внутренней энергии.

Коэффициент α в этом процессе будет равен единице, так как

$$\alpha = \frac{\Delta u}{q}, \text{ а } \Delta u = q.$$

Изобарный процесс. Изобарными называются процессы, осуществляемые при постоянном давлении газа.

Уравнением изобарного процесса будет $p = \text{const}$, а его графиком в системе координат p — v — горизонталь 1—2 (рис. 4-5).

Для изобарного процесса

$$p v_2 = RT_2 \text{ и } p v_1 = RT_1,$$

откуда

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{T_2}{T_1} \text{ и } \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{T_2}{T_1}.$$

Эта формула показывает, что в изобарных процессах объемы газа пропорциональны абсолютным температурам.

Изменение внутренней энергии газа найдем по формуле

$$\Delta u = c_v(t_2 - t_1) \text{ или } du = c_v dT.$$

Работа в этом процессе будет равна:

$$l = \int_{v_1}^{v_2} p dv = p \int_{v_1}^{v_2} dv = p(v_2 - v_1), \quad (4-2)$$

или

$$l = R(T_2 - T_1).$$

Если в изобарном процессе 1 кг газа будет нагреваться на 1°C , то согласно этой формуле $l = R$.

Это равенство показывает, что газовая постоянная есть работа, производимая в изобарном процессе 1 кг газа при его нагревании на 1°C .

Теплота, сообщаемая газу в изобарном процессе, определится по формулам

$$q = c_p(t_2 - t_1), \quad dq = c_p dt$$

или

$$q = \Delta u + Al = u_2 - u_1 + Ap(v_2 - v_1),$$

откуда

$$q = (u_2 + Apv_2) - (u_1 + Apv_1).$$

Но так как $u + Apv = i$, то

$$q = i_2 - i_1. \quad (4-3)$$

Формула (4-3) показывает, что в изобарном процессе теплота, сообщаемая газу, идет на увеличение его энтальпии.

Коэффициент α для изобарного процесса будет иметь значение

$$\alpha = \frac{\Delta u}{q} = \frac{c_v(t_2 - t_1)}{c_p(t_2 - t_1)} = \frac{1}{k}.$$

Если принять, что $k=1,4$, то $\alpha=5/7$. Таким образом, в изобарном процессе (при $k=1,4$) $5/7$ теплоты, сообщаемой газу, расходуется на увеличение внутренней энергии газа и $2/7$ теплоты идет на совершение работы.

Изотермический процесс. Изотермическими называются процессы, осуществляемые при постоянной температуре.

Уравнение изотермического процесса, аналитически выражающее закон Бойля-Мариотта, имеет вид:

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

Графиком этого процесса в системе координат pv будет равнобокая гиперббола A_1-A_6 , называемая изотермой. Изотерма A_1-A_6 , проходящая через точку A_1 , и ее построение показаны на рис. 4-6.

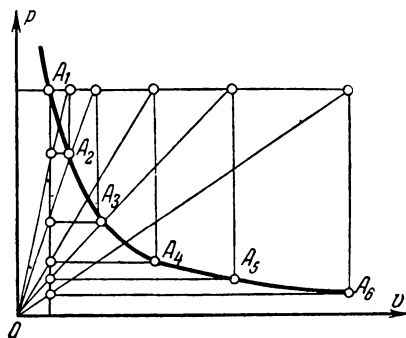


Рис. 4-6.

Из закона Бойля-Мариотта следует, что

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{v_1}{v_2} \quad \text{и} \quad \frac{p_2}{p_1} = \frac{\gamma_2}{\gamma_1}. \quad (4-4)$$

Эта формула устанавливает, что в *изотермических процессах* давления газа обратно пропорциональны его объемам. Так как в изотермическом процессе не происходит изменения внутренней энергии газа (идеального), то в этом процессе не изменяется также и энтальпия газа (идеального). Действительно, при $dt=0$ и $di=c_p dt=0$, а тогда $i=\text{const.}$

Работа газа в изотермическом процессе определяется по формуле

$$l = p_1 v_1 \ln \frac{v_2}{v_1} = p_1 v_1 \ln \frac{p_1}{p_2}, \quad (4-5)$$

выведенной в § 2-5.

Теплота, которая в этом процессе сообщается газу, находится по уравнению

$$q = \Delta u + Al,$$

или при $\Delta u = 0$ (для идеального газа)

$$q = Al = A p_1 v_1 \ln \frac{v_2}{v_1}. \quad (4-6)$$

В изотермическом процессе коэффициент $\alpha = \frac{\Delta u}{q}$ при $\Delta u = 0$ будет равен нулю. Это показывает, что в *изотермическом процессе теплота, сообщаемая идеальному газу, идет на совершение работы*, что и отмечается схемой, данной на рис. 4-7.

Адиабатный процесс. Адиабатными называются процессы, осуществляемые без подвода и отвода теплоты, т. е. без теплообмена газа с внешней средой.

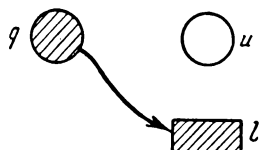


Рис. 4-7.

Для адиабатных процессов $dq = 0$.

Уравнение процесса $f(p, v) = 0$ — уравнение адиабаты — выводится из основных уравнений первого закона термодинамики (3-1^{II}) и (3-1^{IV}) и условий адиабатного процесса, для которого $dq = 0$.

Будем иметь:

$$dq = c_v dT + A p dv = 0$$

и

$$dq = c_p dT - A v dp = 0.$$

Из этих уравнений найдем:

$$c_v dT = -A p dv \text{ и } c_p dT = A v dp,$$

откуда

$$\frac{c_p}{c_v} = - \frac{v}{p} \cdot \frac{dp}{dv}$$

или

$$k = - \frac{v}{p} \cdot \frac{dp}{dv};$$

тогда

$$\frac{dp}{p} + k \frac{dv}{v} = 0.$$

При $k = \text{const}$ (идеальный газ) получим:

$$\ln p + \ln v^k = \text{const, или } \ln p v^k = \text{const,}$$

откуда

$$p v^k = \text{const.} \quad (4-7)$$

Формулы соотношения параметров. Из уравнения адиабаты следует, что

$$p_2 v_2^k = p_1 v_1^k;$$

тогда

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^k, \text{ или } \frac{v_2}{v_1} = \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1}{k}}. \quad (4-8)$$

Для вывода других формул соотношения параметров газа напишем уравнения состояния для крайних точек процесса:

$$p_2 v_2 = RT_2 \text{ и } p_1 v_1 = RT_1,$$

откуда

$$\frac{p_2}{p_1} \cdot \frac{v_2}{v_1} = \frac{T_2}{T_1}.$$

Если в эту формулу подставить значения $\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^k$ или $\frac{v_2}{v_1} = \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1}{k}}$, то после соответствующих преобразований найдем:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^{k-1} \quad (4-8')$$

и

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}}. \quad (4-8'')$$

Работа газа в адиабатном процессе определяется по формуле

$$l = \int_{v_1}^{v_2} p dv;$$

но так как

$$p = \frac{p_1 v_1^k}{v^k} = \frac{\text{const}}{v^k},$$

то

$$l = \int_{v_1}^{v_2} p_1 v_1^k \frac{dv}{v^k} = p_1 v_1^k \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v^k},$$

откуда

$$l = \frac{p_1 v_1^k}{1-k} (v_2^{1-k} - v_1^{1-k}) = \frac{p_1 v_1^k}{k-1} \left(\frac{1}{v_1^{k-1}} - \frac{1}{v_2^{k-1}} \right),$$

или

$$l = \frac{1}{k-1} \left(\frac{p_1 v_1^k}{v_1^{k-1}} - \frac{p_1 v_1^k}{v_2^{k-1}} \right) = \frac{1}{k-1} \left(\frac{p_1 v_1^k}{v_1^{k-1}} - \frac{p_2 v_2^k}{v_2^{k-1}} \right)$$

и

$$l = \frac{1}{k-1} (p_1 v_1 - p_2 v_2). \quad (4-9)$$

Из формулы (4-9) могут быть получены следующие формулы:

$$l = \frac{R}{k-1} (T_1 - T_2) \quad (4-9')$$

и

$$l = \frac{p_1 v_1}{k-1} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right]. \quad (4-9'')$$

В данном процессе формула работы может быть найдена и другим путем — из уравнения первого закона термодинамики. Будем иметь:

$$u_2 - u_1 + Al = 0,$$

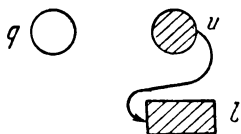


Рис. 4-8.

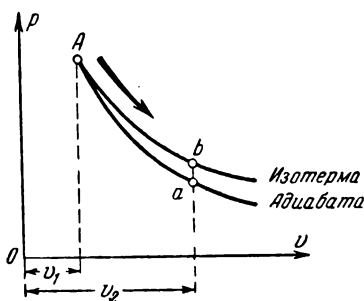


Рис. 4-9.

откуда

$$l = \frac{1}{A} (u_1 - u_2) = \frac{1}{A} c_v (t_1 - t_2). \quad (4-9''')$$

Эта формула показывает, что в *адиабатном процессе работа осуществляется за счет уменьшения внутренней энергии газа*. Это и отмечается схемой, данной на рис. 4-8.

Если из одной точки в системе координат $p-v$ проводят изотерма и адиабата, то в случае расширения газа изотерма располагается над адиабатой (рис. 4-9).

При сжатии газа имеется обратное расположение этих кривых.

4.2. ПОЛИТРОПНЫЙ ПРОЦЕСС

Политропными называются процессы, в которых превращение энергии осуществляется по определенному закону или, иначе, в каждом из которых коэффициент $\alpha = \frac{\Delta u}{q}$ имеет определенное постоянное числовое значение.

Особенности политропных процессов аналитически могут быть выражены уравнениями

$$\Delta u = \alpha q \text{ и } l = 427(1 - \alpha)q \quad (4-10)$$

и в дифференциальной форме:

$$du = \alpha dq \text{ и } dl = 427(1 - \alpha)dq. \quad (4-10')$$

Из уравнения (4-10') следует, что

$$dq = \frac{du}{\alpha} = \frac{c_v}{\alpha} dT = c dT. \quad (4-11)$$

Очевидно, что выражение $\frac{c_v}{\alpha}$, обозначаемое через c , является теплоемкостью газа в политропном процессе. Тогда

$$c = \frac{c_v}{\alpha}. \quad (4-11')$$

Из определения политропных процессов следует, что основные процессы — изохорные, изобарные, изотермические и адиабатные — тоже являются процессами политропными¹,

Уравнение политропы выводится из уравнений первого закона термодинамики (3-1'') и (3-1^{IV}) и условий политропного процесса, для которого $dq = c dT$.

Тогда

$$dq = c dT = c_v dT + A p dv$$

и

$$dq = c dT = c_p dT - A v dp.$$

Из этих уравнений получим:

$$(c - c_v) dT = A p dv \text{ и } (c - c_p) dT = - A v dp,$$

¹ Впервые в русских учебниках по термодинамике о политропном процессе говорится в учебнике проф. Е. Ф. Орлова (1890 г.). В этом учебнике политропный процесс определяется как процесс, в котором теплота, сообщаемая газу, пропорциональна повышению температуры, т. е. для которого $dq = c dT$.

откуда

$$\frac{c - c_p}{c - c_v} = - \frac{v}{p} \cdot \frac{dp}{dv}.$$

Обозначив числовое значение коэффициента $\frac{c - c_p}{c - c_v}$ через n , будем иметь:

$$n = \frac{c - c_p}{c - c_v} \text{ и } n \frac{dv}{v} + \frac{dp}{p} = 0. \quad (4-12)$$

Из этого уравнения при $n = \text{const}$ найдем:

$$\ln pv^n = \text{const} \text{ и } pv^n = \text{const}. \quad (4-13)$$

В этом уравнении показатель n для каждого процесса принимает определенное числовое значение. Так, для основных процессов: изохорных $n = \pm \infty$; изобарных $n = 0$; изотермических $n = 1$ и адиабатных $n = k$.

Формулы соотношения параметров газа в политропном процессе, которые являются следствием уравнений $pv^n = \text{const}$ и $pv = RT$, очевидно, будут иметь тот же вид, что и выведенные выше формулы соотношения параметров газа адиабатного процесса, являющиеся следствием уравнений $pv^k = \text{const}$ и $pv = RT$, но только в них для политропного процесса коэффициент k заменяется коэффициентом n .

При этом получим:

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^n; \quad \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^{n-1}; \quad \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}}. \quad (4-14)$$

На том же основании формулы работы в политропном процессе будут иметь вид:

$$l = \frac{1}{n-1} (p_1 v_1 - p_2 v_2); \quad l = \frac{R}{n-1} (T_1 - T_2)$$

и

$$l = \frac{p_1 v_1}{n-1} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} \right]. \quad (4-15)$$

Кроме того, работа в политропном процессе может быть вычислена по формуле $l = 427 (1 - a) q$.

Теплоемкость газа в политропном процессе. Из формулы (4-12)

$$n = \frac{c - c_p}{c - c_v},$$

находим:

$$nc - nc_v = c - kc_v$$

и

$$c = c_v \frac{n - k}{n - 1}. \quad (4-16)$$

Эта формула показывает, что для каждого политропного процесса теплоемкость идеального газа принимает определенное значение, зависящее от изохорной теплоемкости этого газа c_v и коэффициентов k и n . Теплоемкость газа в политропном процессе в зависимости от величины n может быть положительной, отрицательной, а в отдельных случаях равной нулю или бесконечности.

Так, в политропных процессах, в которых $n < 1$ или $n > k$, теплоемкость газа будет положительной, в процессах же с $1 < n < k$ — отрицательной. В процессах с $n = 1$ (изотермических) теплоемкость равняется бесконечности, а в процессах с $n = k$ (адиабатных) она будет равна нулю.

Физическая сущность отрицательной теплоемкости будет показана дальше.

Коэффициент α . Формулы (4-11') и (4-16) позволяют вычислить коэффициент α . Из этих формул имеем:

$$\alpha = c_v : c = c_v : c_v \frac{n - k}{n - 1};$$

$$\alpha = \frac{n - 1}{n - k}. \quad (4-17)$$

Как видим, особенности превращения энергии в политропном процессе, которые устанавливаются значением коэффициента α , зависят от показателя политропы n и коэффициента k .

В зависимости от величины показателя n коэффициент α может иметь любое положительное или отрицательное значение.

Формулы Δu и q . Изменение внутренней энергии газа и теплота в политропном процессе находятся по формулам:

$$\Delta u = u_2 - u_1 = c (t_2 - t_1)$$

или

$$\Delta u = \alpha q = \frac{n-1}{n-k} q$$

и

$$q = c(t_2 - t_1) = c_v \frac{n-k}{n-1} (t_2 - t_1). \quad (4-18)$$

Определение по графику процесса показателя политропы n . Определение показателя n может быть проведено несколькими способами. Рассмотрим два способа, имеющие наибольшее практическое значение.

1. Допустим, что линия $A-B$ (рис. 4-10) будет политропой. Тогда

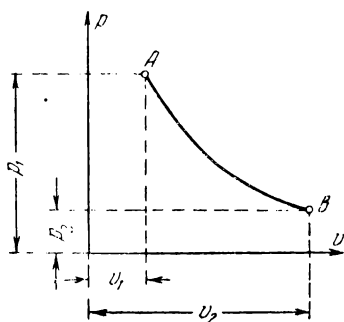


Рис. 4-10.

$$p_2 v_2^n = p_1 v_1^n \text{ и } \left(\frac{v_2}{v_1} \right)^n = \frac{p_1}{p_2};$$

из этой формулы имеем:

$$n \lg \frac{v_2}{v_1} = \lg \frac{p_1}{p_2},$$

откуда

$$n = \frac{\lg \frac{p_1}{p_2}}{\lg \frac{v_2}{v_1}}. \quad (4-19)$$

Формула (4-19) позволяет определить показатель n по координатам двух произвольных точек графика, которые в формулу могут вводиться как линейные отрезки, измеренные в миллиметрах.

2. Определим по диаграмме (рис. 4-11) значения площадей $aABb$ и $cABd$. Эти площади будут равны:

$$F_1 = \text{пл. } aABb = l = \frac{1}{n-1} (p_1 v_1 - p_2 v_2);$$

$$\begin{aligned} F_2 &= \text{пл. } cABd = \text{пл. } ocAa + \text{пл. } aABb - \text{пл. } odBb = \\ &= p_1 v_1 + \frac{1}{n-1} (p_1 v_1 - p_2 v_2) - p_2 v_2 = \frac{n}{n-1} (p_1 v_1 - p_2 v_2). \end{aligned}$$

Из сравнения значений площадей F_1 и F_2 следует, что

$$F_2 = n F_1 \text{ и } n = \frac{F_2}{F_1}. \quad (4-20)$$

Таким образом, показатель n может быть найден как отношение площади, выражающей техническую работу, к площади, выражающей работу расширения газа.

Чтобы применить тот или иной способ определения по графику показателя n , необходимо предварительно выяснить, является ли данный график политропой. Для этого по точкам график $A-B$ из системы координат $p-v$ переносят в систему координат $\lg p - \lg v$. Если в этой системе координат график AB представится прямой линией (рис. 4-12), то заданный график будет политропой. Это обу-

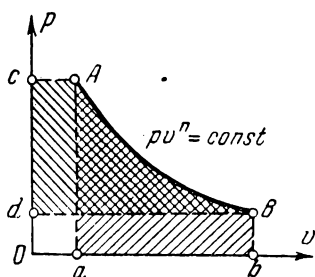


Рис. 4-11.

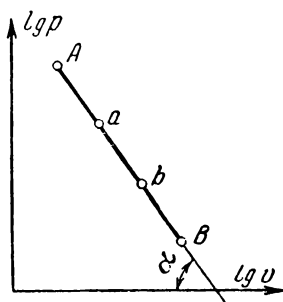


Рис. 4-12.

словливается тем, что политропа в системе координат $\lg p - \lg v$ является прямой линией. Действительно, из уравнения $p v^n = \text{const}$ имеем:

$$\lg p + n \lg v = \text{const.}$$

Это линейное уравнение (по отношению $\lg p$ и $\lg v$) является уравнением политропы в системе координат $\lg p - \lg v$. График каждого отдельного политропного процесса в системе координат $\lg p - \lg v$ будет иметь определенное значение угла α (рис. 4-12), зависящее от величины показателя n .

Очевидно, что в логарифмической системе координат $\lg p - \lg v$ изотерма ($n=1$) будет прямой линией с углом наклона $\alpha=45^\circ$, а адиабата ($n=1,4$) — прямой линией с углом $\alpha=54^\circ 28'$.

Расположение политроп в системе координат $p-v$. Форма и положение политроп в системе координат $p-v$ зависят от величины показателя n . В отдельных случаях, например при $n=\infty$ и $n=0$, политропы обращаются в прямые линии — вертикаль и горизонталь. В связи

с этим политропы, выходящие из одной точки, имеют определенное расположение, зависящее от показателя n . На рис. 4-13 дано расположение политроп, соответствующих основным термодинамическим процессам. Из рассмотрения этого рисунка следует, что *политропы при расширении газа располагаются тем ниже (становятся тем круче), чем больше будет величина их показателя n .*

При сжатии газа имеется обратная закономерность в расположении политроп. *Политропы при сжатии газа (выходящие из одной точки) располагаются в системе координат p и v тем ниже, чем меньше будет их показатель n .*

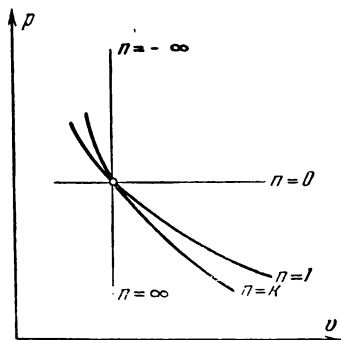


Рис. 4-13.

Особенности политропных процессов и величина показателя n . Все изложенное показывает, что особенности процесса определяют положение, вид политропы в системе координат p и v и величину ее показателя n . Эта взаимосвязь позволяет решить обратную задачу, а именно: определение по величине

показателя n физических особенностей политропных процессов. Характерные особенности процессов определяются знаками изменений внутренней энергии газа и внешней теплоты.

При этом возможны следующие соотношения:

$$\Delta u > 0; \text{ и } q > 0;$$

$$\Delta u = 0; \quad q = 0;$$

$$\Delta u < 0 \quad q < 0.$$

Остановимся на особенностях изменений в процессах внутренней энергии газа. Так как случай $\Delta u = 0$ соответствует изотермическому процессу, то это позволяет сказать, что изотерма всевозможные политропы, выходящие с ней из одной точки, разбивает на две группы. При этом *политропы как процессов расширения газа, так и сжатия, лежащие над изотермой, будут соответствовать процессам, в которых внутренняя энергия газа увеличивается. Политропы же, лежащие под изотермой, соответствуют процес-*

сам, в которых внутренняя энергия газа уменьшается (рис. 4-14). Это обуславливается тем обстоятельством, что к первой группе процессов, графики которых располагаются над изотермой, принадлежат процессы: изобарное расширение газа, адиабатное сжатие газа и др., в которых внутренняя энергия газа, как известно, увеличивается. Тогда внутренняя энергия будет увеличиваться и во всех других процессах первой группы, так как все они обладают одинаковым характером изменения внутренней энергии газа (по знаку).

Ко второй группе процессов, тоже обладающих одинаковым характером изменения внутренней энергии газа, принадлежат процессы: изобарного сжатия, адиабатного расширения и др., в которых внутренняя энергия газа уменьшается.

Переходя к процессам расширения газа и принимая во внимание общую закономерность расположения политроп в системе координат p, v , можно на основании предыдущего сказать, что во всех политропных процессах, *у которых $n < 1$, внутренняя энергия газа увеличивается, а в процессах, в которых $n > 1$, внутренняя энергия газа уменьшается.*

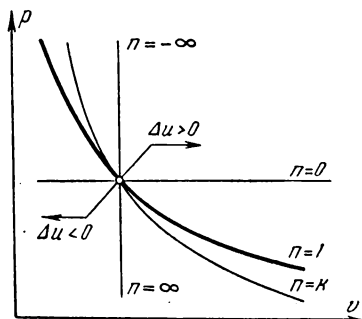


Рис. 4-14.

В процессах сжатия имеется обратная зависимость изменения внутренней энергии газа от величины n , а именно: если $n < 1$, то внутренняя энергия газа (при сжатии) уменьшается, а если $n > 1$ — то увеличивается.

Данные об изменении внутренней энергии газа в зависимости от величины n сведены в табл. 4-1.

Переходя к установлению зависимости знака теплоты от величины показателя n , можно сказать, что случай, при котором $q=0$, относится к адиабатному процессу. Тогда адиабата всевозможные политропы, выходящие с ней из одной точки, разбивает на две группы (рис. 4-15). При этом политропы, расположенные над адиабатой, будут соответствовать процессам, в которых теплота сообщается газу, политропы же, расположенные под адиабатой, — процессам, в которых теплота от газа отнимается. Переходя к процессам расширения, можно сказать, что во всех про-

процессах, в которых $n < k$, теплота к газу подводится, а в процессах с $n > k$ — отнимается. В политропных процессах сжатия имеется обратная закономерность: при $n < k$ теплота от газа отнимается, а при $n > k$ — сообщается. Эти данные сведены в табл. 4-2.

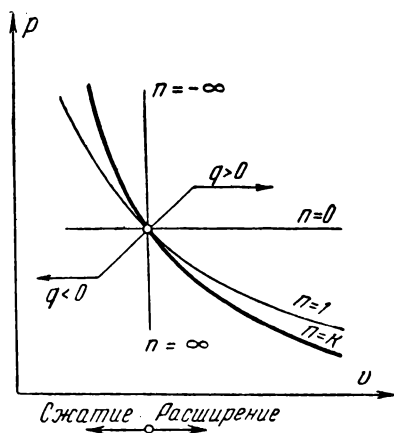


Рис. 4-15.

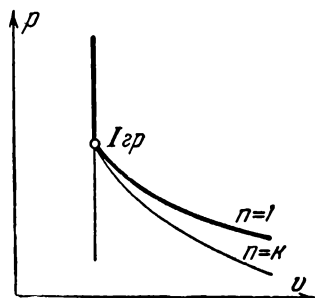


Рис. 4-16.

Три группы политропных процессов. Политропные процессы по особенностям превращения энергии можно разбить на три группы, каждая из которых обладает определенными свойствами.

Таблица 4-1

Изменение внутренней энергии	Расширение газа	Сжатие газа
$\Delta u > 0$	$n < 1$	$n > 1$
$\Delta u = 0$	$n = 0$	$n = 0$
$\Delta u < 0$	$n > 1$	$n < 1$

Таблица 4-2

Знак теплоты	Расширение газа	Сжатие газа
$q > 0$	$n < k$	$n > k$
$q = 0$	$n = k$	$n = k$
$q < 0$	$n > k$	$n < k$

Первая группа процессов. К этой группе относятся процессы, у которых $n < 1$.

Графики политропных процессов первой группы располагаются в системе координат $p-v$ между изохорой и изотермой (рис. 4-16).

Данные табл. 4-1 и 4-2 показывают, что в процессах первой группы ($n < 1$) расширение газа осуществляется с подводом теплоты, которая идет на увеличение внутренней энергии газа и на совершение работы (рис. 4-17). При

этом часть теплоты, идущая на увеличение внутренней энергии газа, определится по формуле

$$\alpha = \frac{n-1}{n-k}.$$

С увеличением показателя n у процессов первой группы закон превращения энергии сохраняется (рис. 4-17), но при этом уменьшается доля теплоты, идущая на увеличение внутренней энергии газа, и увеличивается доля теплоты, расходуемая на работу.

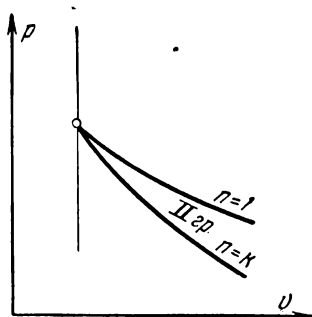


Рис. 4-18.

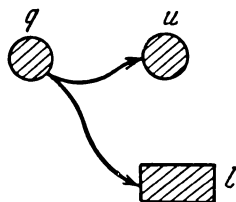


Рис. 4-17.

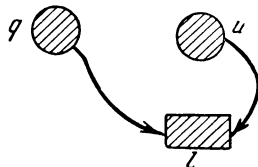


Рис. 4-19.

Теплоемкость газа в процессах этой группы, определяемая по формуле $c = c_v \frac{n-k}{n-1}$, будет положительной.

Вторая группа процессов. К этой группе относятся процессы, у которых $1 < n < k$.

График этих процессов располагается между изотермой и адиабатой (рис. 4-18). Процессы этой группы в случае расширения газа осуществляются с подводом тепла ($n < k$) и с уменьшением внутренней энергии газа ($n > 1$), т. е. согласно схеме, данной на рис. 4-19.

Коэффициент α у этой группы процессов, определяемый по формуле $\alpha = \frac{n-1}{n-k}$, будет отрицательным. Это свидетельствует о том, что q и Δu в этих процессах имеют разные знаки.

При увеличении показателя n этой группы процессов усиливается роль в процессе внутренней энергии и уменьшается роль теплоты.

Теплоемкость газа в политропных процессах второй группы, вычисляемая по формуле $c = c_v \frac{n-k}{n-1}$, будет отрицательной. Это обуславливается тем обстоятельством, что в этих процессах, несмотря на сообщение газу теплоты, его внутренняя энергия, а с ней и температура уменьшаются.

Третья группа процессов. К этой группе принадлежат процессы, в которых $n > k$. Графики этих процессов лежат между адиабатой и изохорой (рис. 4-20). Процессы этой группы в случае расширения газа осуществля-

ются с уменьшением внутренней энергии ($n > 1$), совершением работы и отдачей теплоты в холодильник ($n > k$), т. е. согласно схеме, приведенной на рис. 4-21.

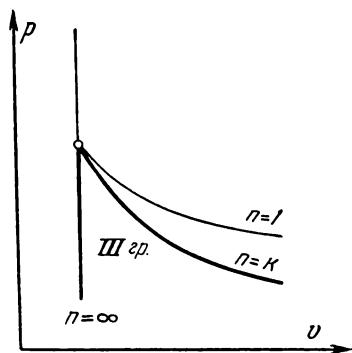


Рис. 4-20.

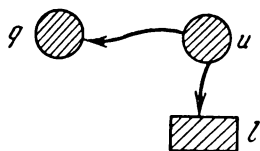


Рис. 4-21.

С увеличением показателя n третьей группы процессов закон превращения энергии сохраняется (рис. 4-21), но увеличивается доля теплоты (за счет уменьшения внутренней энергии), отдаваемая в холодильник, и уменьшается доля этой теплоты, идущая на работу.

Теплоемкость газа этой группы процессов, вычисляемая по формуле (4-16), будет положительной.

В табл. 4-3 приведены характерные особенности трех групп политропных процессов, о которых говорилось выше.

Таблица 4-3

Группы	n	Расширение газа		
		Δu	q	c
Первая	$n < 1$	$\Delta u > 0$	$q > 0$	$c > 0$
Вторая	$1 < n < k$	$\Delta u < 0$	$q > 0$	$c < 0$
Третья	$n > k$	$\Delta u < 0$	$q < 0$	$c > 0$

4.3. ПРОЦЕССЫ ОБРАТИМЫЕ И НЕОБРАТИМЫЕ

Равновесные процессы могут осуществляться в противоположных направлениях; они обладают свойством обратимости. Подобные процессы, осуществление которых возможно в прямом и обратном направлениях, притом таким образом, что в обратном процессе система проходит через те же промежуточные состояния, что и в прямом процессе, но лишь в обратной последовательности, называются обратимыми.

Следовательно, если процесс AB (рис. 4-22) будет обратимым и газ в нем последовательно проходит через состояния A, a, b, \dots, k, n, B , то возможен обратный процесс BA , в котором газ будет проходить через состояния B, n, k, \dots, b, a, A .

Тогда очевидно, что график обратного процесса BA всеми своими точками совпадает с графиком прямого процесса AB ; при этом работа, совершаемая в обратном процессе внешней средой (площадь $2BA1$), будет равна работе (пл. $1AB2$), осуществляемой газом в прямом процессе.

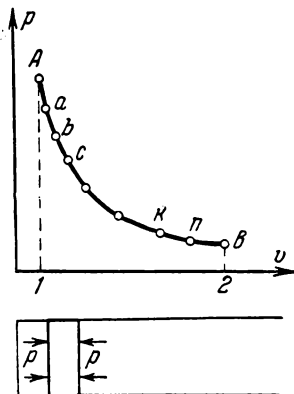


Рис. 4-22.

Из этого следует, что при осуществлении обратимого процесса в прямом направлении, а затем в обратном термодинамическая система может быть возвращена в свое начальное состояние без затраты извне энергии; это является весьма существенной особенностью обратимых процессов.

Условия, при которых осуществляются равновесные процессы, будут являться также условиями и для обратимых процессов. Их можно свести к следующим: наличие в системе механического равновесия, т. е. равенства давлений тела и внешней среды; наличие теплового равновесия в системе, т. е. равенства температур тела и внешней среды. Как было указано, эти условия обеспечиваются при бесконечно медленном процессе. Следующим условием является отсутствие необратимых явлений. К ним можно отнести внутреннее и внешнее трение.

Если эти условия при осуществлении процесса не соблюдаются, то тело будет проходить через неравновесные

состояния. При этих условиях исключается возможность обратимости процесса. Такие процессы, осуществляемые при конечных разностях в системе давлений или температур, протекающие с большими скоростями, будут являться процессами необратимыми. Тогда можно сказать, что *необратимыми называются процессы, в которых тело, изменяясь, проходит через неравновесные состояния.*

Необратимые процессы или совершенно невозможно осуществить в обратном направлении, или обратное направление возможно лишь при затрате извне энергии. Так, например, горячее тело передает теплоту менее нагретому — это процесс необратимый. Холодное тело не может отдать теплоту телу более нагретому. Но если сам по себе этот процесс невозможен, то его можно осуществить при затрате работы. Прямое и обратное течения этого процесса не в состоянии всю систему привести в начальное состояние; остается некомпенсированной затраченная в обратном процессе внешняя энергия. Не-

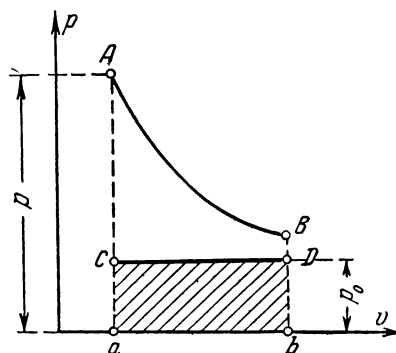


Рис. 4-23.

возвывают изменения в системе и отклоняют ее от начального состояния. Возникая при неравновесном состоянии системы, необратимые процессы при своем течении уменьшают степень неравновесности системы, приближая ее к некоторому состоянию равновесия. При необратимых изменениях тело способно развить меньшую работу, чем при обратимых, при которых осуществляется максимальная работа, определяемая по формуле

$$l = \int_{v_1}^{v_2} p dv,$$

где p — давление тела, равное давлению внешней среды. В обратимых процессах работа может быть определена по формуле

$$l = \int_{v_1}^{v_2} p' dv,$$

где p' — давление внешней среды. Например, если газ, расширяясь необратимо, без теплообмена, перемещает поршень, на который действует постоянное внешнее давление p_0 , то работа газа, равная $p_0(v_2 - v_1)$ и изображаемая площадью $aCDb$ (рис. 4-23), будет меньше работы $aABb$, которую газ способен развить при обратимом расширении AB . Уменьшение работы газа, вызываемое необратимостью процесса, может служить мерой его необратимости.

В отдельных случаях действительные процессы имеют настолько небольшую степень необратимости, что практически они могут приниматься за процессы обратимые.

Пример 4-1. В изобарном процессе температура воздуха изменяется с $t_1 = 100^\circ \text{C}$ до $t_2 = 500^\circ \text{C}$. Постоянное давление газа в процессе равно 3 ата . Начальный объем газа $V_1 = 2 \text{ м}^3$. Определить Q , L и ΔU . Теплоемкость c_p газа зависит от температуры.

Найдем вес воздуха:

$$G = \frac{pV_1}{RT_1} = \frac{3 \cdot 10^4 \cdot 2}{29,27 \cdot 373} = 5,5 \text{ кг.}$$

Определяем Q :

$$Q = G [(c_p)_{0}^{t_2} t_2 - (c_p)_{0}^{t_1} t_1] = 5,5 [0,248 \cdot 500 - 0,240 \cdot 100] = 550 \text{ ккал.}$$

Теплоемкости $[(c_p)_0]_0^{t_1}$ и $[(c_p)_0]_0^{t_2}$ взяты из табл. II (см. приложение). Вычисляем работу

$$L = GR (T_2 - T_1) = 5,5 \cdot 29,27 (500 - 100) = 643\,940 \text{ кдж.}$$

Тогда

$$\Delta U = Q - AL = 550 - \frac{643\,940}{427} = 399,1 \text{ ккал.}$$

Пример 4-2. При адиабатном сжатии воздуха его объем уменьшается в 14 раз. Определить p_2 , t_2 и L , если начальное давление и температура воздуха равны $p_1 = 1 \text{ ата}$ и $t_1 = 100^\circ \text{C}$.

Определяем T_2 :

$$T_2 = T_1 \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^{k-1} = 373 \cdot 14^{0,4} = 1\,067^\circ \text{C.}$$

Находим p_2 :

$$p_2 = p_1 \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^k = 1 \cdot 14^{1,4} = 40 \text{ ата.}$$

Вычисляем работу

$$l = \frac{R}{k-1} (T_1 - T_2) = \frac{29,27}{0,4} (1\,067 - 373) = 52\,978 \text{ кдж.}$$

Пример 4-3. Определить особенности следующих политропных процессов:

$$pv^{0,8} = \text{const}; \quad pv^{1,1} = \text{const} \text{ и } pv^{1,5} = \text{const}.$$

Коэффициент $k = 1,4$.

1. Процесс $pv^{0,8} = \text{const}$ принадлежит к первой группе политропных процессов; в нем $n < 1$.

Найдем значение коэффициента α :

$$\alpha = \frac{n-1}{n-k} = \frac{0,8-1}{0,8-1,4} = \frac{1}{3}.$$

Как видим, в рассматриваемом процессе одна треть теплоты, сообщаемой газу при его расширении, расходуется на увеличение внутренней энергии и две трети — на осуществление внешней работы.

2. Процесс $pv^{1,3} = \text{const}$ принадлежит ко второй группе политропных процессов; в нем $1 < n < k$.

Определим коэффициент α :

$$\alpha = \frac{n-1}{n-k} = \frac{1,3-1}{1,3-1,4} = -3.$$

Знак коэффициента α показывает, что в данном процессе тепло ему сообщается, а внутренняя энергия уменьшается. Следовательно, внешняя работа будет осуществляться за счет теплоты и внутренней энергии; при этом одна четверть внешней работы осуществляется за счет внешней теплоты и три четверти — за счет внутренней энергии газа.

3. Процесс $pv^{1,5} = \text{const}$ принадлежит к третьей группе политропных процессов; в нем $n > k$.

Вычислим коэффициент α :

$$\alpha = \frac{\Delta u}{q} = \frac{n-1}{n-k} = \frac{1,5-1}{1,5-1,4} = 5.$$

В этом процессе $q < 0$ и $\Delta u < 0$ (так как $n > k$). Следовательно, при расширении газа за счет его внутренней энергии осуществляется работа и отводится теплота в холодильник. При этом значение коэффициента α показывает, что в данном процессе четыре пятых той величины, на которую уменьшилась внутренняя энергия газа, расходуется на внешнюю работу и одна пятая ее часть отдается как теплота в холодильник.

Пример 4-4. При политропном расширении газа ему сообщается 10 ккал тепла. При этом его объем увеличивается в 10 раз, а давление уменьшается в 8 раз. Определить l и Δu .

Находим показатель политропы и коэффициент α :

$$n = \frac{\lg \frac{p_1}{p_2}}{\lg \frac{v_2}{v_1}} = \frac{\lg 8}{\lg 10} = 3 \lg 2 = 0,9;$$

$$\alpha = \frac{n-1}{n-k} = \frac{0,9-1}{0,9-1,4} = \frac{1}{5}.$$

Определяем Δu :

$$\Delta u = \alpha q = \frac{1}{5} \cdot 10 = 2 \text{ ккал.}$$

Вычисляем l :

$$l = 427 \left(1 - \alpha\right) q = 427 \left(1 - \frac{1}{5}\right) \cdot 10 = 3416 \text{ кдж.}$$

Пример 4-5. Воздух при политропном расширении совершает работу, равную $l = 14\,640$ кдж. Температура воздуха в этом процессе изменяется от $t_1 = 200^\circ \text{C}$ до $t_2 = 100^\circ \text{C}$. Вес воздуха 1 кг. Определить q и Δu .

Находим показатель политропы из уравнения

$$l = 14\,640 = \frac{R}{n-1} (T_1 - T_2),$$

откуда

$$n-1 = \frac{29,27 (200 - 100)}{14\,640} = 0,2;$$

тогда $n = 1,2$.

Вычисляем коэффициент α :

$$\alpha = \frac{n-1}{n-k} = \frac{1,2-1}{1,2-1,4} = -1.$$

Определяем q и Δu по формулам:

$$q = \frac{Al}{1-\alpha} = \frac{14\,640}{427 \cdot 2} = 17,1 \text{ ккал;}$$

$$\Delta u = \alpha q = -1 \cdot 17,1 = -17,1 \text{ ккал.}$$

ГЛАВА ПЯТАЯ ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

5-1. ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Первый и второй законы определяют логическое построение и развитие всей теории термодинамики. Значение второго закона, вскрывающего сущность многих процессов и явлений, далеко выходит за пределы физики и термодинамики. Этот закон имеет применение в химии, естествознании и во многих других областях науки. Для тепловых явлений первый и второй законы термодинамики устанавливают основные особенности и возможные направления их развития. В области тепловых двигателей эти законы дают основания для понимания протекающих в них процессов,

создания их теории и проведения научно обоснованных расчетов; они позволяют также в каждом отдельном случае определять те основные факторы, от которых зависит экономичность превращения теплоты в работу.

Первый закон термодинамики, устанавливающий постоянство энергии изолированной системы, эквивалентность различных форм энергии, соотношение между изменением внутренней энергии системы, подведенной теплотой и совершенной работой, не дает оснований для суждения о многих других весьма существенных особенностях процессов превращения энергии. Например, первый закон не позволяет решить вопрос о возможности осуществления того или иного процесса, о направлении его развития и о пределе его протекания, тогда как эти вопросы имеют огромное практическое значение, поскольку не все процессы одинаково возможны. Так, превращение работы в теплоту происходит всегда полностью и безусловно, превращение теплоты в работу возможно лишь при вполне определенных условиях. Переход теплоты от нагретого тела к холодному осуществляется при всех условиях сам собой, тогда как обратный процесс — переход теплоты от холодного тела к горячему — сам собой осуществляться не может.

Второй закон термодинамики устанавливает, что необратимые (самопроизвольные) процессы возможны в том случае, когда в системе нет равновесия, когда, например, в системе имеется разность температур, и что течение этих процессов осуществляется всегда в направлении, приближающем систему к состоянию равновесия, при котором они заканчиваются.

Впервые вопрос о необратимом процессе теплообмена, его механизме, направлении и условиях прекращения был поставлен М. В. Ломоносовым в 1747 г.¹

Одним из первых основные положения второго закона термодинамики высказал Сади Карно в 1824 г.²

Исследования Карно относились к разрешению сравнительно узкой задачи, выдвинутой прогрессом техники того времени. Широкое применение паровых машин поставило вопрос об их усовершенствовании, что в свою очередь вы-

¹ М. В. Ломоносов, Избранные философские произведения, 1950, статья «Размышления о причинах теплоты и холода», § 18, 19 и 25.

² Сади Карно, Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развить эту силу.

звало необходимость изучения и исследования осуществляемых в них процессов и выявления тех основных факторов, которые определяют их совершенство. Исследования Карно и их результаты далеко вышли за рамки первоначально поставленной задачи; они фактически установили положения, определившие общие особенности превращения теплоты в работу, которые в дальнейшем вошли в науку под наименованием второго закона термодинамики.

Выводы своих исследований Карно резюмировал в следующих выражениях: *«Повсюду, где имеется разность температур, может происходить возникновение движущей силы. Движущая сила тепла не зависит от агентов, взятых для ее развития: ее количество исключительно определяется температурой тел, между которыми, в конечном счете, производится перенос теплоты. Температура газа должна быть первоначально как можно выше, чтобы получить значительное развитие движущей силы. По той же причине охлаждение должно быть как можно больше. Нельзя надеяться, хотя бы когда-либо, практически использовать всю движущую силу топлива».*

Эти положения Карно определяют основную сущность второго закона термодинамики; при этом каждое из них может быть принято за формулировку этого закона.

Как видим, они устанавливают условия, при которых возможно превращение теплоты в работу, и определяют те факторы, от которых зависит эффективность этого превращения.

В 50-х годах XIX столетия второй закон термодинамики был высказан Клаузиусом и Томсоном. Клаузиус к основным положениям второго закона подошел из рассмотрения «естественных» и «неестественных» процессов. Различные процессы им относились к двум группам: положительным (естественным), которые могут происходить сами собой, и отрицательным (неестественным), которые сами собой осуществляться не могут, создание которых возможно лишь при наличии сопровождающих их некоторых положительных процессов. К положительным процессам Клаузиус относил переход тепла от горячего тела к менее нагретому, превращение работы в теплоту, к отрицательным — переход теплоты от холодного тела к нагретому, превращение теплоты в работу. Переход теплоты от холодного тела к нагретому возможен при затрате работы, превращающейся при этом в теплоту, что и является сопровождающим положительным процессом, являющимся неизбежной компен-

сацией за осуществление неестественного процесса — переноса теплоты от холодного тела к горячему.

С этой же точки зрения превращение в цикле теплоты в работу (процесс неестественный) компенсируется положительным процессом перехода теплоты от горячего тела к холодному.

Эти особенности протекания различных процессов позволили Клаузиусу (1850 г.) выразить их сущность общим законом, названным вторым законом термодинамики. Этот закон он высказал следующим постулатом: *«Теплота не может переходить от холодного тела к более нагретому сама собой, даровым процессом (без компенсации)».*

Почти одновременно с Клаузиусом второй закон термодинамики как развитие учения Карно был высказан Томсоном (1851 г.) в виде следующей аксиомы: *«Невозможно при помощи неодушевленного материального двигателя получить от какой-либо массы вещества механическую работу путем охлаждения ее ниже самого холодного из окружающих предметов».*

«Эта аксиома, — писал Томсон, — отличается от аксиомы Клаузиуса только по форме, но по существу любая из них является следствием другой».

В дальнейшем изучение тепловых явлений позволило установить другие стороны и проявления второго закона и дать иные его формулировки, отражающие те или иные его особенности, но все эти формулировки обуславливают друг друга и каждая из них есть логическое следствие другой. Так, следствием формулировки второго закона Томсона явилась его формулировка: *«Нельзя построить периодически действующую машину, все действия которой сводились бы только к производству механической работы и охлаждению одного источника тепла».*

Эта формулировка говорит о том, что в машинах не вся теплота, получаемая рабочим телом от источника тепла, может переходить в работу, а лишь некоторая ее часть, тогда как другая ее часть должна неизбежно отдаваться холодильнику. Из этого положения следует, что в циклах, во-первых, теплота, сообщаемая рабочему телу, не может полностью превращаться в работу и, во-вторых, что для их осуществления нужен не только источник тепла, но и холодильник, воспринимающий ту часть теплоты, которая не превращается в работу.

Из приведенной формулировки второго закона (Томсона) также следует, что *невозможно построить вечный дви-*

гатель второго рода, который создавал бы работу за счет теплоты тел природы (воздух, вода и т. д.), находящихся между собой в тепловом равновесии. Это положение кратко формулируется следующим образом: «Невозможно осуществить перпетуум мобиле второго рода».

Развитие основных положений второго закона термодинамики обязано многим ученым: Карно, Клаузиусу, Томсону, Больцману, Смолуховскому и др. Из русских ученых второму закону термодинамики посвятили свою работу Н. Н. Шиллер, Т. А. Афанасьева-Эренфест и др.

5-2. ОСНОВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЦИКЛОВ

Как было уже сказано, *циклами, или круговыми процессами, называются процессы, в результате которых рабочее тело возвращается в свое начальное состояние.*

В связи с этим в циклах не происходит изменения всех тех термодинамических величин и в том числе внутренней энергии, которые являются функциями состояния рабочего

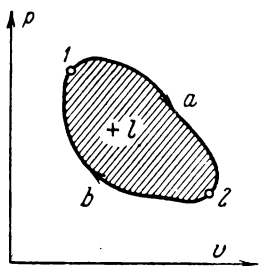


Рис. 5-1.

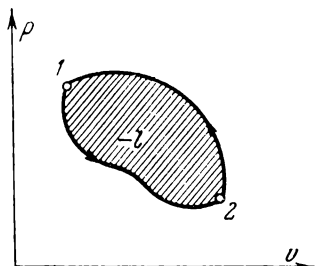


Рис. 5-2.

тела. Циклы в различных системах координат изображаются замкнутыми линиями. Циклы бывают прямыми и обратными. *Прямыми циклами называются циклы, в которых теплота превращается в работу;* в них линия расширения располагается над линией сжатия (рис. 5-1). Прямыми циклами работают тепловые машины (паровые, двигатели внутреннего сгорания, газотурбинные установки, реактивные двигатели и т. п.). *Обратными циклами называются циклы, на осуществление которых расходуется работа;* в них линия расширения лежит под линией сжатия (рис. 5-2). Обратными циклами работают, например, холодильные и теплонасосные установки. Циклы бывают также обратимыми и необратимыми. Они будут обратимыми,

если состоят из обратимых процессов, и необратимыми при наличии в них необратимых процессов.

Термический к. п. д. цикла. В связи с тем, что в циклах не происходит изменения внутренней энергии рабочего тела (возвращающегося в свое начальное состояние), уравнение первого закона термодинамики примет для них следующий вид:

$$q_1 - q_2 = Al,$$

где q_1 — тепло, получаемое рабочим телом от источника тепла; q_2 — тепло, отдаваемое им холодильнику; $q_1 - q_2$ — теплота, превращенная в работу; l — работа газа за цикл. Нетрудно видеть, что степень совершенства цикла в части превращения в нем теплоты в работу будет выражаться отношением теплоты $q_1 - q_2$, превращенной в работу, к полной теплоте q_1 , сообщаемой рабочему телу. Это отношение называется термическим к. п. д. цикла и обозначается через η_t . Тогда

$$\eta_t = \frac{Al}{q_1} = \frac{q_1 - q_2}{q_1} = 1 - \frac{q_2}{q_1}. \quad (5-1)$$

Работа цикла, которая в системе координат $p - v$ изображается площадью $1-a-2-b-1$, расположенной внутри контура цикла (см. рис. 5-1), может быть вычислена по формуле

$$l = l_{\text{расш}} - l_{\text{сжат}} = 427(q_1 - q_2) = 427\eta_t q_1. \quad (5-2)$$

В прямом цикле (рис. 5-1) работа l будет положительной, в обратном (рис. 5-2) — отрицательной.

Теплота q_2 , отдаваемая в цикле в холодильник, может быть найдена из соотношения

$$q_2 = (1 - \eta_t) q_1.$$

5-3. ЦИКЛ КАРНО

Прямой цикл Карно. Цикл Карно имеет огромное значение в развитии общей теории термодинамики и особенно в установлении основных положений второго закона и его аналитического выражения. В прямом цикле Карно, представленном на рис. 5-3, газ сначала расширяется изотермически, а затем адиабатически. При расширении по изотерме AB газ получает от источника теплоту q_1 при тем-

температуре T_1 , при расширении же по адиабате BC температура газа уменьшается от T_1 до T_2 . От состояния C газ сжимается сначала по изотерме CD , отдавая при этом холодильнику теплоту q_2 при температуре T_2 , а затем — по адиабате DA с увеличением температуры от T_2 до T_1 .

Как видим, в прямом цикле Карно теплота q_1 частично превращается в работу, измеряемую площадью $ABCD$, частично отдается холодильнику. При этом

$$q_1 = q_2 + Al.$$

В обратимом цикле Карно температуры газа T_1 и T_2 в изотермических процессах соответственно будут равны температурам источника и холодильника, поэтому

$$T_A = T_B = T_{\text{ист}} = T_{\text{макс}} = T_1 \text{ и } T_C = T_D = T_{\text{хол}} = T_{\text{мин}} = T_2.$$

В цикле Карно степень расширения в адиабатном процессе BC — $\frac{v_C}{v_B}$ равна степени сжатия в адиабатном процессе DA — $\frac{v_D}{v_A}$. Действительно, для этих процессов будем иметь:

процесс BC

$$\frac{v_C}{v_B} = \left(\frac{T_B}{T_C} \right)^{\frac{1}{k-1}} = \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{\frac{1}{k-1}};$$

процесс DA

$$\frac{v_D}{v_A} = \left(\frac{T_A}{T_D} \right)^{\frac{1}{k-1}} = \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{\frac{1}{k-1}},$$

откуда

$$\frac{v_C}{v_B} = \frac{v_D}{v_A}, \text{ или } \frac{v_B}{v_A} = \frac{v_C}{v_D}.$$

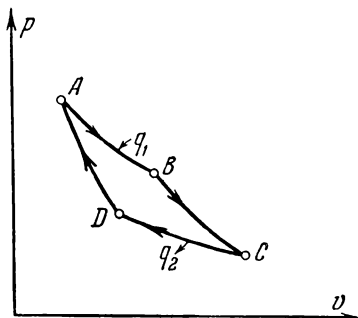


Рис. 5-3.

Термический к. п. д. цикла Карно найдется по общей формуле (5-1):

$$\eta_t = 1 - \frac{q_2}{q_1}.$$

Теплота q_1 , сообщаемая газу от источника в изотермическом процессе AB , и теплота q_2 , отдаваемая газом холодильнику в изотермическом процессе CD , найдутся по формулам:

$$q_1 = A l_1 = A R T_1 \ln \frac{v_B}{v_A}$$

и

$$q_2 = A l_2 = A R T_2 \ln \frac{v_C}{v_D}.$$

Подставив значения q_1 и q_2 в общую формулу термического к. п. д. цикла, получим:

$$\eta_t = 1 - \frac{A R T_2 \ln \frac{v_C}{v_D}}{A R T_1 \ln \frac{v_B}{v_A}},$$

или после сокращения на AR и на $\ln \frac{v_C}{v_D} = \ln \frac{v_B}{v_A}$:

$$\eta_t = 1 - \frac{T_2}{T_1}, \text{ иначе } \eta_t = 1 - \frac{T_{\text{мин}}}{T_{\text{макс}}}. \quad (5-3)$$

Из этой формулы следует:

1. Термический к. п. д. обратимого цикла Карно зависит исключительно от температуры источника и от температуры холодильника.

2. Термический к. п. д. цикла Карно увеличивается при возрастании температуры источника и при уменьшении температуры холодильника.

3. Термический к. п. д. цикла Карно всегда меньше единицы и не может быть равен ей, так как это могло бы быть при $T_1 = \infty$ или при $T_2 = 0$, но как первое, так и второе практически неосуществимы.

Из этого положения следует, что теплоту, получаемую газом в цикле, невозможно полностью превратить в работу; при этом некоторое количество теплоты отдается в хо-

лодильник. Именно следствием этого положения и является постулат Томсона:

4. Термический к. п. д. цикла Карно при $T_1 = T_2$ равен нулю.

Это указывает на невозможность превращения теплоты в работу, если все тела системы имеют одинаковую температуру, т. е. находятся между собой в тепловом равновесии.

В табл. 5-1 даны числовые значения термического к. п. д. цикла Карно при различных температурах источника и при температуре холодильника, равной 20°C .

Таблица 5-1

$t_1, ^\circ\text{C}$	100	400	800	1 000	2 000
η_t	0,21	0,56	0,73	0,77	0,81

Обратный цикл Карно. На рис. 5-4 представлен обратный цикл Карно. В этом цикле газ сначала расширяется по адиабате AD с уменьшением температуры от T_1 до T_2 , затем — по изотерме DC . При изотермическом расширении газ получает от холодильника теплоту q_2 при температуре T_2 . От состояния C газ сначала сжимается по адиабате CB с увеличением температуры от T_2 до T_1 , а затем — по изотерме BA . При изотермическом сжатии BA газ отдает источнику теплоту q_1 при температуре T_1 .

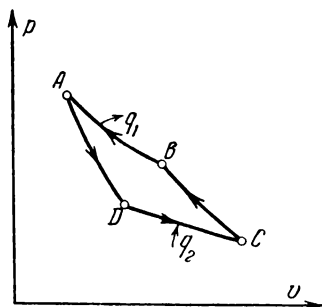


Рис. 5-4.

Таким образом, в обратном цикле Карно изменяется роль тел, которые в прямом цикле являлись источником и холодильником. Холодное тело, имеющее температуру T_2 при осуществлении обратного цикла, становится источником, сообщаящим газу теплоту q_2 , а более нагретое тело, имеющее температуру T_1 , обращается в холодильник, воспринимающий от газа теплоту q_1 . В общем в результате обратного цикла Карно происходят переход работы в теплоту и перенос тепла от холодного тела

к телу, более нагретому. При этом тепло, получаемое горячим телом, будет равно:

$$q_1 = q_2 + Al,$$

т. е. будет равно теплоте, отданной газу холодильником, сложенной с теплотой, эквивалентной работе, затраченной на осуществление обратного цикла.

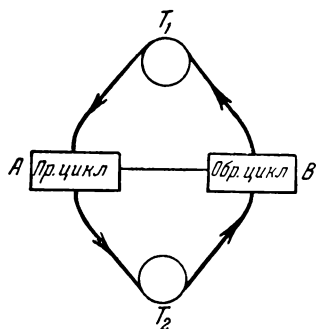


Рис. 5-5.

Таким образом, в обратном цикле Карно в результате затраты работы теплота от холодного тела передается телу, более нагретому. Поэтому постулат Клаузиуса может рассматриваться как следствие этого положения, устанавливаемого обратным циклом Карно. Обратный цикл Карно является идеальным циклом холодильных и теплонасосных установок. Эффективность работы холодильной установки оценивается холодильным коэффициентом ϵ , равным отношению теплоты q_2 к затраченной на цикл работе:

$$\epsilon = \frac{q_2}{Al}, \quad (5-4)$$

который для обратного цикла Карно примет вид:

$$\epsilon = \frac{T_2}{T_1 - T_2}. \quad (5-4')$$

Если при расчете обратного цикла определяется работа, которая расходуется на отнятие от холодного тела теплоты q_2 , то из формулы холодильного коэффициента будем иметь:

$$l = 427 \frac{q_2}{\epsilon} = 427 q_2 \frac{T_1 - T_2}{T_2}. \quad (5-5)$$

Теорема Карно. Термодинамический к. п. д. обратимого цикла Карно не зависит от природы рабочего тела и является функцией лишь температур источника и холодильника.

Допустим, что машины A и B (рис. 5-5) работают по циклу Карно посредством различных рабочих тел (газ и

пар). Предположим также, что рабочие тела машин A и B , имея общий источник тепла и общий холодильник, получают от источника теплоты q_1 и q'_1 и отдают холодильнику q_2 и q'_2 . Тогда термические к. п. д. циклов Карно этих машин будут:

машины A

$$\eta_t = \frac{q_1 - q_2}{q_1};$$

машины B

$$\eta'_t = \frac{q'_1 - q'_2}{q'_1}.$$

Допустим, что машины A и B развивают одинаковую работу; при этом и теплоты, превращаемые в этих машинах в работу, тоже будут равны

$$q_1 - q_2 = q'_1 - q'_2.$$

Теорема Карно доказывается методом от противного. Предположим, что к. п. д. цикла Карно зависит от рода вещества рабочего тела. Тогда термические к. п. д. циклов машин A и B , работающих посредством различных рабочих тел, будут различны, т. е.

$$\eta_t \neq \eta'_t.$$

Допустим, что η_t будет больше η'_t . При этом будем иметь:

$$\frac{q_1 - q_2}{q_1} > \frac{q'_1 - q'_2}{q'_1}.$$

Из этого неравенства при условии $q_1 - q_2 = q'_1 - q'_2$ следует, что

$$q_1 < q'_1.$$

Но тогда при

$$q_1 - q_2 = q'_1 - q'_2$$

и $q_2 < q'_2$.

Соединим машины A и B , осуществив работу машины A по прямому циклу, а машины B — по обратному.

Тогда, очевидно, работа соединенных машин при условии

$$q_1 - q_2 = q'_1 - q'_2,$$

а следовательно, и при

$$l = l_1$$

будет происходить без затраты извне механической работы, так как работа, развиваемая машиной A , будет потребляться машиной B .

При работе соединенных машин (рис. 5-5) источник тепла отдает теплоту q_1 машине A , работающей по прямому циклу, и получает теплоту q'_1 от машины B , работающей по обратному циклу. При этом холодильник получает от машины A теплоту q_2 и отдает машине B теплоту q'_2 . Но так как $q'_1 > q_1$ и $q'_2 > q_2$, то в результате работы машин источник получает теплоту $q'_1 - q_1$, а холодильник отдает теплоту $q'_2 - q_2$.

Таким образом, при работе машин в предположении, что $\eta_t > \eta'_t$, теплота без затраты механической работы будет передаваться от холодного тела к более нагретому. Но это противоречит второму закону термодинамики (постулат Клаузиуса).

Следовательно, предположение, что $\eta_t > \eta'_t$, отпадает. К такому же результату приведет предположение, что $\eta_t < \eta'_t$. Тогда остается единственно возможное положение, что $\eta_t = \eta'_t$, т. е. что термический к. п. д. цикла Карно не зависит от рода вещества рабочего тела, являясь функцией лишь температур источника и холодильника.

Этим же методом можно доказать, что ни один из обратимых циклов не может иметь термический к. п. д. больше термического к. п. д. цикла Карно, осуществляемого с ним при одних и тех же температурных условиях.

Из этого следует, что при заданных температурных условиях невозможны циклы с более высоким термическим к. п. д., чем у обратимого цикла Карно. Дальше это положение будет доказано (см. § 6-5).

Тогда формула

$$\eta_t = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

будет выражать максимально возможную степень использования в цикле теплоты при заданных температурных условиях.

Таким образом, цикл Карно дает основание для установления степени совершенства (термодинамического) превращения теплоты в работу в тепловых машинах.

Заметим, что цикл Карно практически в машинах не осуществляется. Это обуславливается многими обстоятельствами, в том числе тем, что в системе координат p - v изотермы и адиабаты располагаются очень близко друг к другу, а при этом получается незначительная внутренняя площадь цикла, а следовательно, и полученная в нем работа. Это имеет место даже при применении очень высоких начальных давлений и больших объемов цилиндров машин. При этих условиях машины становятся громоздкими, тяжелыми, с большими потерями работы на преодоление трения.

5-4. РЕГЕНЕРАТИВНЫЙ ЦИКЛ

Наивысшим термическим к. п. д. при заданных температурных условиях обладает цикл Карно, но можно представить себе другие циклы, которые при некоторых дополнительных условиях имеют термический к. п. д., равный к. п. д. цикла Карно. Такими циклами являются регенеративные.

Рассмотрим цикл $ABCD$, состоящий из двух изотерм и двух изохор (рис. 5-6).

В этом цикле

$$\begin{aligned} q_1 &= q'_1 + q''_1 = \\ &= c_v(T_1 - T_2) + ART_1 \ln \frac{v_1}{v_2}; \end{aligned}$$

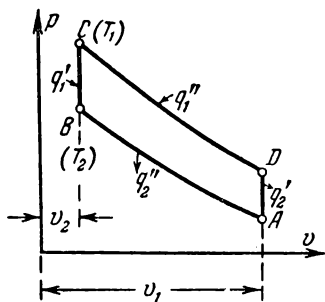


Рис. 5-6.

$$q_2 = q'_2 + q''_2 = c_v(T_1 - T_2) + ART_2 \ln \frac{v_1}{v_2};$$

$$q'_1 = q'_2 = c_v(T_1 - T_2).$$

Тогда термический к. п. д. цикла будет равен:

$$\eta_t = \frac{q_1 - q_2}{q_1} = \frac{c_v(T_1 - T_2) + ART_1 \ln \frac{v_1}{v_2} - c_v(T_1 - T_2) - ART_2 \ln \frac{v_1}{v_2}}{c_v(T_1 - T_2) + ART_1 \ln \frac{v_1}{v_2}},$$

или

$$\eta_t = \frac{AR \ln \frac{v_1}{v_2} (T_1 - T_2)}{c_v(T_1 - T_2) + ART_1 \ln \frac{v_1}{v_2}},$$

откуда

$$\eta_t = \frac{T_1 - T_2}{T_1 + \frac{c_v(T_1 - T_2)}{AR \ln \frac{v_1}{v_2}}}.$$

Как видим, термический к. п. д. рассматриваемого цикла будет меньше к. п. д. соответствующего цикла Карно, но при некоторых определенных дополнительных условиях он может быть ему равен. Действительно, если было бы возможно теплоту q'_2 , отдаваемую в изохорном процессе DA холодильнику, использовать в следующем цикле на нагревание газа в изохорном процессе BC , на которое расходуется теплота $q'_1 = q'_2$, то циклы $ABCD$ и Карно имели бы одинаковые термические к. п. д. При этих условиях теплота $q'_1 = q'_2$ будет то сообщаться газу, то от него отниматься.

Следовательно, при этих условиях внешним источником тепла будет источник, имеющий температуру T_1 , сообщающий газу теплоту q''_1 в изотермическом процессе CD , а холодильником — холодильник, имеющий температуру T_2 и воспринимающий от газа теплоту q''_2 в изотермическом процессе AB .

Теплота, превращаемая в цикле в работу, будет равна:

$$Al = (q'_1 + q''_1) - (q'_2 + q''_2),$$

но так как $q'_1 = q'_2$, то

$$Al = q''_1 - q''_2;$$

при этом формула термического к. п. д. примет вид:

$$\eta_t = \frac{Al}{q_1} = \frac{q''_1 - q''_2}{q''_1} = 1 - \frac{ART_2 \ln \frac{v_1}{v_2}}{ART_1 \ln \frac{v_1}{v_2}},$$

откуда

$$\eta_t = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

Как видим, при принятых добавочных условиях (возврат теплоты q'_2) термический к. п. д. рассматриваемого цикла равен термическому к. п. д. цикла Карно, осуществляемого при тех же температурных условиях.

Тот же самый результат может быть достигнут и для циклов, состоящих из двух изотермических и двух произвольных, но тождественных между собой процессов, например двух изобарных или политропных процессов, графики которых являлись бы эквидистантными линиями. В этих процессах теплоты q'_1 и q'_2 тоже будут равны между собой, что и позволяет осуществить возврат теплоты q'_2 .

Особенно большое применение регенеративные циклы получили в современных паросиловых установках. Ниже будет показано, как эти циклы практически осуществляются и каковы их особенности. Заметим, что обратимый регенеративный цикл, состоящий из двух изотерм и двух произвольных эквидистантных линий, называется также обобщенным циклом Карно.

Одним из первых общую теорию регенеративных циклов дал И. А. Вышнеградский (1871 г.).

Пример 5-1. В цикле газу сообщается 40 ккал тепла. Термический к. п. д. цикла равен 0,60. Определить тепло, отданное газом в холодильник, и работу, полученную за цикл. Находим теплоту q_2 и l :

$$q_2 = (1 - \eta_t) q_1 = (1 - 0,60) \cdot 40 = 16 \text{ ккал};$$

$$l = 427 (q_1 - q_2) = 427 (40 - 16) = 10\,248 \text{ кгм.}$$

Пример 5-2. Определить параметры воздуха в типичных точках цикла Карно, работу и термический к. п. д., если максимальная температура воздуха и давление будут равны 900°K и 60 атм , а минимальные 300°K и 1 атм . Вес воздуха 1 кг . Обозначим типичные точки цикла, начиная с верхней, через 1, 2, 3, 4.

Тогда

$$T_1 = 900^\circ \text{ К и } p_1 = 60 \text{ атa};$$
$$v_1 = \frac{RT_1}{p_1} = \frac{29,27 \cdot 900}{60 \cdot 10^4} = 0,0439 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

Температура $T_2 = T_1 = 900^\circ \text{ К}$.

Из уравнения адиабатного процесса 2—3 определяем давление p_2 :

$$\frac{p_2}{p_3} = \left(\frac{T_2}{T_3} \right)^{\frac{k}{k-1}}, \text{ или } \frac{p_2}{p_{\text{мин}}} = \left(\frac{T_1}{T_{\text{мин}}} \right)^{\frac{k}{k-1}},$$

откуда

$$p_2 = 1 \left(\frac{900}{300} \right)^{\frac{1,4}{0,4}} = 46,76 \text{ атa};$$

для изотермы 1—2 будем иметь:

$$p_2 v_2 = p_1 v_1,$$

откуда

$$v_2 = \frac{p_1 v_1}{p_2} = 0,05633 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

Температура $T_3 = T_{\text{мин}} = 300^\circ \text{ К}$; давление $p_4 = p_{\text{мин}} = 1 \text{ атa}$;
тогда

$$v_3 = \frac{RT_3}{p_3} = \frac{29,27 \cdot 300}{1 \cdot 10^4} = 0,8781 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

Из уравнения адиабаты 4—1 определяем p_4 :

$$\frac{p_4}{p_1} = \left(\frac{T_4}{T_1} \right)^{\frac{k}{k-1}} = \left(\frac{T_{\text{мин}}}{T_1} \right)^{\frac{k}{k-1}},$$

откуда

$$p_4 = 1 \left(\frac{300}{900} \right)^{\frac{1,4}{0,4}} = 1,283 \text{ атa}.$$

Объем v_4 определим из уравнения изотермы 3—4. Будем иметь

$$p_4 v_4 = p_3 v_3,$$

откуда

$$v_4 = \frac{p_3 v_3}{p_4} = \frac{1 \cdot 0,8781}{1,283} = 0,684 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

Вычисляем термический к. п. д. цикла по формуле

$$\eta_t = 1 - \frac{T_{\text{мин}}}{T_{\text{макс}}} = 1 - \frac{300}{900} = 0,66.$$

Определяем q_1 и q_2 :

$$q_1 = 2,303ART_1 \lg \frac{v_2}{v_1} = 2,303 \frac{29,27}{427} 900 \lg \frac{0,05633}{0,04390} = 15,37 \text{ ккал};$$

$$q_2 = 2,303ART_2 \lg \frac{v_3}{v_4} = 2,303 \frac{29,27}{427} 300 \lg \frac{0,8781}{0,6840} = 5,12 \text{ ккал}.$$

Находим работу цикла:

$$l = 427 (q_1 - q_2) = 427 (15,37 - 5,12) = 4\,376 \text{ кдж}.$$

Пример 5-3. От холодильника с температурой $t_2 = -10^\circ \text{C}$ требуется отнять 200 ккал тепла и передать его посредством обратного цикла Карно источнику тепла с температурой 37°C . Определить расход на осуществление этого цикла работы, а также полное тепло, получаемое источником тепла.

Согласно формуле (5-5) будем иметь:

$$l = 427q_2 \frac{T_1 - T_2}{T_2} = 427 \cdot 200 \frac{310 - 263}{263} = 15\,260 \text{ кдж}.$$

При этом полное тепло q_1 , получаемое источником, будет равно

$$q_1 = q_2 + Al = 200 + \frac{15\,260}{427} = 235,7 \text{ ккал}.$$

5-5. ОБЩЕЕ СВОЙСТВО ОБРАТИМЫХ И НЕОБРАТИМЫХ ЦИКЛОВ. ИНТЕГРАЛ КЛАУЗИУСА

Обратимые циклы. Для элементарного цикла Карно будем иметь:

$$\eta_t = 1 - \frac{dq_2}{dq_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1},$$

откуда

$$\frac{dq_2}{dq_1} = \frac{T_2}{T_1}; \quad \frac{dq_1}{T_1} = \frac{dq_2}{T_2}; \quad \frac{dq_1}{T_1} - \frac{dq_2}{T_2} = 0,$$

или

$$\sum \frac{dq}{T} = 0.$$

Отношение $\frac{dq}{T}$ называется *приведенной теплотой*. Тогда последнее равенство показывает, что в цикле Карно алгебраическая сумма приведенных теплот равна нулю. Это положение сохраняется для любого обратимого цикла. Действительно, допустим, что $1a2b1$ (рис. 5-7) является произвольным обратимым циклом. Разобьем этот цикл адиабата-

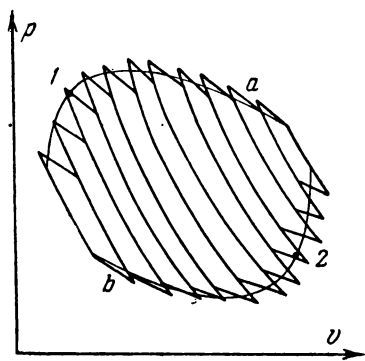


Рис. 5-7.

тами на ряд промежуточных циклов. Заменяв верхние и нижние линии этих промежуточных циклов изотермами, получим соответствующие циклы Карно. Для этих циклов Карно будем иметь:

1-й цикл

$$\frac{\Delta q_1'}{T_1'} + \frac{\Delta q_2'}{T_2'} = 0;$$

2-й цикл

$$\frac{\Delta q_1''}{T_1''} + \frac{\Delta q_2''}{T_2''} = 0;$$

$$\dots \dots \dots$$

n -й цикл

$$\frac{\Delta q_1^n}{T_1^n} + \frac{\Delta q_2^n}{T_2^n} = 0.$$

В этих формулах индексы при q и T обозначают порядковый номер цикла. Просуммировав эти равенства, получим:

$$\sum_1^n \frac{\Delta q_1}{T_1} + \sum_1^n \frac{\Delta q_2}{T_2} = 0,$$

или

$$\sum \frac{\Delta q}{T} = 0.$$

Выведенное соотношение относится к циклу, очерченному зубчатым контуром. В пределе, при $n \rightarrow \infty$, это равенство будет справедливо для взятого произвольного обратимого цикла $1a2b1$, так как при обратимых условиях каждый из промежуточных маленьких циклов будет отличаться от соответствующего цикла Карно (при $n \rightarrow \infty$) лишь площадочками, являющимися бесконечно малыми величинами второго порядка.

Тогда для рассматриваемого произвольного обратимого цикла будем иметь:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \sum \frac{\Delta q}{T} = 0,$$

или

$$\oint \frac{dq}{T} = 0. \quad (5-6)$$

Таким образом, *интегральная сумма приведенных теплот для любого обратимого цикла равна нулю*¹. Эта формула в 1854 г. была выведена Клаузиусом.

Необратимые циклы. Если взять необратимый элементарный цикл, осуществляемый посредством источников тепла с температурой T_1 и холодильника с температурой T_2 , то термический к. п. д. этого цикла будет меньше термического к. п. д. цикла Карно, осуществляемого посредством того же источника тепла и того же холодильника.

Тогда

$$\eta_{\text{необр}} < \eta_{\text{Карно}},$$

или

$$1 - \frac{dq_2}{dq_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1},$$

откуда

$$\frac{dq_2}{dq_1} > \frac{T_2}{T_1} \text{ и } \frac{dq_1}{T_1} - \frac{dq_2}{T_2} < 0;$$

тогда

$$\sum \frac{dq}{T} < 0.$$

Это соотношение показывает, что в элементарном необратимом цикле алгебраическая сумма приведенных теплот будет отрицательной. Переходя к произвольному необратимому циклу и применяя при его исследовании тот же метод, который был применен при рассмотрении обратимого цикла, получим:

$$\oint \frac{dq}{T} < 0. \quad (5-7)$$

Таким образом, *в произвольном необратимом цикле интегральная сумма приведенных теплот будет отрицательной*.

¹ Или иначе: интеграл от $\frac{dq}{T}$, взятый по всему контуру цикла, равен нулю.

Обобщая формулы (5-6) и (5-7), находим:

$$\oint \frac{dq}{T} \leq 0,$$

где знак равенства относится к обратимым, а знак неравенства — к необратимым циклам.

5-6. ЭНТРОПИЯ

Соотношение $\oint \frac{dq}{T} = 0$, полученное для обратимых циклов (см. § 5-5), устанавливает весьма важные положения термодинамики. Действительно, поскольку интеграл по замкнутому контуру от выражения $\frac{dq}{T}$ равен нулю, то (как известно из математики) подинтегральное выражение представляет собой полный дифференциал некоторой функции, в данном случае — функции состояния тела.

Эта функция состояния называется энтропией, обозначается для 1 кг газа через s и измеряется в ккал/кг·град. Для произвольного количества газа энтропия, обозначаемая через S , будет равна $S = Gs$, где G — вес газа, кг.

Тогда

$$ds = \frac{dq}{T} \text{ и } dS = \frac{dQ}{T}. \quad (5-8)$$

Следовательно, энтропия представляет собой некоторую однозначную функцию состояния тела, принимающую для каждого его состояния определенное значение. Это свойство энтропии аналитически может быть выражено соотношениями

$$s = \varphi(p, v); \quad s = \varphi_1(v, T); \quad s = \varphi_2(p, T),$$

где p, v, v, T и p, T — независимые параметры, определяющие состояние тела. Тогда полный дифференциал энтропии может быть выражен уравнениями:

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_v dp + \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_p dv;$$

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T dv;$$

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T dp.$$

Частные производные энтропии, входящие в эти уравнения, вычисляются по формулам, которые будут выведены в § 8-4.

Как видим, энтропия принадлежит к той же группе термодинамических величин, к которой относятся внутренняя энергия, энтальпия и др. Тогда энтропия, так же как и все термодинамические величины этой группы, будет обладать определенными общими для этой группы величин свойствами, состоящими в том, что изменения этих величин в процессе не зависят от его характера и полностью определяются крайними состояниями тела в процессе и что, наконец, изменения этих величин в циклах равны нулю. В связи с этим энтропия газа в процессах $1a2$, $1b2$, $1c2$ и т. д. (рис. 5-8), которые могут быть как обратимыми, так и необратимыми будет изменяться одинаково. Тогда

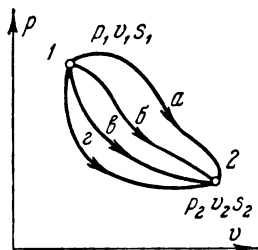


Рис. 5-8.

$$\Delta s_{1a2} = \Delta s_{1b2} = \Delta s_{1c2} = \dots = s_2 - s_1 = f(p_2, v_2) - f(p_1, v_1),$$

где s_1 и s_2 — энтропии при состояниях газа 1 и 2.

Изменение энтропии термодинамической системы будет равно алгебраической сумме изменений энтропии отдельных тел, составляющих систему. Так, например, изменение энтропии системы, состоящей из тел A , B и C , будет равно:

$$\Delta s_{\text{системы}} = \Delta s_A + \Delta s_B + \Delta s_C,$$

где Δs_A , Δs_B и Δs_C могут быть в зависимости от характера изменений в процессе тел A , B и C как положительными, так и отрицательными.

5-7. ОБРАТИМЫЕ И НЕОБРАТИМЫЕ ПРОЦЕССЫ

Обратимые процессы. Для обратимых процессов на основании соотношения (5-8) будем иметь:

$$ds = \frac{dq}{T} \text{ и } \Delta s = s_2 - s_1 = \int_1^2 \frac{dq}{T}. \quad (5-9)$$

Подставляя в соотношение (5-8) значение dq , находим:

$$ds = \frac{du + Adl}{T},$$

откуда

$$\left. \begin{aligned} T \cdot ds &= du + Adl; \\ du &= T \cdot ds - Adl; \\ Adl &= T \cdot ds - du. \end{aligned} \right\} \quad (5-10)$$

Полученные уравнения, являющиеся основными, аналитически выражают для обратимых процессов первый и второй законы термодинамики.

Необратимые процессы. Допустим, что газ после осуществления некоторого необратимого процесса $1a2$ (рис. 5-9) возвращается из конечного состояния 2 в начальное состояние 1 обратимым процессом $2b1$.

В результате этих двух процессов будет осуществлен необратимый цикл $1a2b1$, для которого согласно § 5-5 будем иметь:

$$\oint \frac{dq}{T} < 0,$$

или

$$\int_{1a2} \frac{dq}{T} + \int_{2b1} \frac{dq}{T} < 0,$$

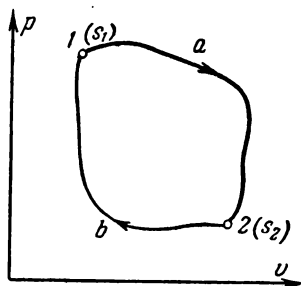


Рис. 5-9.

но так как интеграл $\int_{2b1} \frac{dq}{T}$, относящийся к обратимому процессу $2b1$, равен [см. формулу (5-9)] $s_1 - s_2$, то предыдущее неравенство примет вид:

$$\int_{1a2} \frac{dq}{T} + (s_1 - s_2) < 0,$$

или

$$s_2 - s_1 > \int_{1a2} \frac{dq}{T}$$

и

$$ds > \frac{dq}{T}. \quad (5-11)$$

Обобщая соотношения (5-8) и (5-11), находим:

$$ds \geq \frac{dq}{T},$$

где знак равенства относится к обратимым, а знак неравенства — к необратимым процессам.

Из основного соотношения (5-11) для необратимого процесса имеем:

$$ds > \frac{du + Adl}{T},$$

откуда

$$\left. \begin{aligned} T \cdot ds &> du + Adl; \\ du &< Tds - Adl; \\ A \cdot dl &< Tds - du. \end{aligned} \right\} \quad (5-12)$$

Неравенства (5-12) аналитически выражают для необратимых процессов первый и второй законы термодинамики.

Соотношение (5-11) может быть получено другим методом, путем рассмотрения сущности явлений, которые обуславливают необратимость процесса.

Рассмотрим, например, процесс движения газа, сопровождающийся внешним и внутренним трением, состоящим в трении частичек газа о стенки канала и между собой. Работа трения в этом необратимом процессе превратится в теплоту, которая воспринимается газом. Эту теплоту, по величине зависящую от степени необратимости процесса, обозначим через dq_n .

Тогда полная теплота, получаемая газом в рассматриваемом процессе, будет равна $dq + dq_n$, где dq — внешняя теплота, сообщаемая газу от источника тепла.

При этих условиях изменение энтропии газа определится по формуле

$$ds = \frac{dq + dq_n}{T}. \quad (a)$$

Эта формула для обратимого процесса (течение без трения), для которого $dq_n = 0$, примет вид:

$$ds = \frac{dq}{T}.$$

Из формулы (a) следует, что для необратимого процесса, для которого $dq_n > 0$,

$$ds > \frac{dq}{T}.$$

5-8. ИНТЕГРИРУЮЩИЙ ДЕЛИТЕЛЬ

Из уравнения

$$ds = \frac{dq}{T} = \frac{du + Adl}{T}$$

следует, что абсолютная температура является интегрирующим делителем элемента теплоты, т. е. уравнения

$$dq = du + Adl.$$

Действительно, теплота q не является функцией состояния и dq не будет полным дифференциалом; dq представляет собой некоторую бесконечно малую величину. Частное же от деления элемента теплоты dq на абсолютную температуру, т. е. величина ds , обладает совсем иным свойством: она является полным дифференциалом, так как s — функция состояния тела. Тогда уравнение $ds = \frac{dq}{T}$ может быть проинтегрировано, что и подтверждается выводом формул (6-1), (6-1') и (6-1''), приведенным в § 6-1.

5-9. ОБРАТИМЫЙ И НЕОБРАТИМЫЙ АДИАБАТНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Общее соотношение для обратимых и необратимых процессов $ds \geq \frac{dq}{T}$ в применении к адиабатным обратимым процессам ($dq = 0$) примет вид:

$$ds = 0; s = \text{const} \text{ и } s_2 = s_1 \quad (5-13)$$

и для адиабатных необратимых процессов

$$ds > 0 \text{ и } s_2 > s_1. \quad (5-14)$$

Соотношения (5-13) и (5-14) показывают, что в обратимых адиабатных процессах энтропия газа остается без изменения, а в необратимых адиабатных процессах она увеличивается.

В связи с этим обратимые адиабатные процессы как процессы, осуществляемые при постоянной энтропии газа, называются *изоэнтропными*.

5-10. ВЛИЯНИЕ НА ИЗОЛИРОВАННУЮ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКУЮ СИСТЕМУ ОБРАТИМЫХ И НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ

Соотношения (5-13) и (5-14), выведенные для обратимых и необратимых адиабатных процессов, применимы для изолированных термодинамических систем, т. е. систем, которые не имеют теплообмена с внешней средой. Тогда для подобных систем $dq = 0$ и $ds \geq 0$.

Из этого соотношения следует, что *энтропия изолированной системы остается постоянной при ее обратимых изменениях и возрастает при необратимых изменениях. Следовательно, энтропия изолированной системы может увеличиваться, оставаться без изменения, но ни при каких условиях не может уменьшаться.*

Заметим, что в отличие от энтропии изолированных систем энтропия отдельных тел может не только увеличиваться или оставаться без изменения, но может и уменьшаться, что имеет место при отдаче телом тепла.

Из сказанного следует также, что самопроизвольные, т. е. необратимые, изменения изолированных систем могут происходить лишь в тех направлениях, которым соответствует увеличение их энтропии.

Таким образом, если изолированная система в некотором состоянии B имеет большую энтропию, чем в состоянии A , то ее необратимое изменение может осуществляться лишь от состояния A к состоянию B .

5-11. РАВНОВЕСИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Общие условия равновесия термодинамических систем¹. Если система находится в некотором неравновесном состоянии (имеется разность давлений, температур и пр.), то в ней возникают самопроизвольные необратимые процессы. По мере протекания этих процессов степень неравновесности системы будет уменьшаться и, наконец, когда она совершенно исчезнет и система придет в состояние равновесия, то ее необратимые изменения, сопровождавшиеся возрастанием энтропии, прекратятся. Очевидно, что в состоянии равновесия система будет обладать максимальным значением энтропии. Тогда условия равновесия термодинамических систем аналитически будут выражаться условиями максимума их энтропии, т. е. соотношениями

$$ds = 0 \text{ и } d^2s < 0. \quad (5-15)$$

В отдельных частных случаях условия равновесия систем могут выражаться не только через изменение энтропии, но и через изменение некоторых других термодинамических функций состояния. Это, например, относится к изо-

¹ Этот вопрос имеет настолько большое значение, что иногда термодинамику определяют как науку об условиях равновесия систем и о процессах, протекающих в состояниях, мало отличающихся от состояния равновесия.

хорно-изотермическим и изобарно-изотермическим системам, в которых постоянными являются v и T или p и T .

Равновесие изохорно-изотермических систем. Свободная энергия. Для изохорно-изотермических систем будем иметь:

$$ds \geq \frac{du + A p dv}{T},$$

или

$$du - T ds + A p dv \leq 0.$$

Из этих соотношений при $v = \text{const}$ и $T = \text{const}$ получим:

$$u_2 - u_1 - T(s_2 - s_1) \leq 0, \text{ или } (u_2 - T s_2) - (u_1 - T s_1) \leq 0.$$

Выражение $u - Ts$, являющееся функцией состояния (так как все входящие в него величины зависят от состояния системы), называется свободной энергией и обозначается буквой F . Тогда

$$F = u - Ts. \quad (5-16)$$

Подставляя в предыдущее соотношение значение выражения $u - Ts$, находим:

$$F_2 - F_1 \leq 0, \quad (5-17)$$

где знак равенства относится к обратимым, а знак неравенства — к необратимым изменениям системы.

Соотношение (5-17) показывает, что при обратимых изменениях изохорно-изотермических систем их свободная энергия остается постоянной, а при необратимых изменениях — уменьшается.

Тогда равновесие этих систем, создающееся в результате необратимых изменений, наступает при минимальном значении их свободной энергии.

При этом условия равновесия изохорно-изотермических систем аналитически будут выражаться условиями минимума свободной энергии, т. е. соотношениями

$$dF = 0 \text{ и } d^2F > 0. \quad (5-18)$$

Равновесие изобарно-изотермических систем. Изобарный потенциал. Из выведенного соотношения

$$du - T ds + A p dv \leq 0$$

для изобарно-изотермических систем ($p=\text{const}$ и $T=\text{const}$) найдем:

$$u_2 - u_1 - T(s_2 - s_1) + Ap(v_2 - v_1) \leq 0$$

и

$$(u_2 + Apv_2 - Ts_2) - (u_1 + Apv_1 - Ts_1) \leq 0$$

или

$$(i_2 - Ts_2) - (i_1 - Ts_1) \leq 0.$$

Выражение $i - Ts$, являющееся функцией состояния, называется изобарным термодинамическим потенциалом и обозначается буквой Z . Тогда

$$Z = i - Ts. \quad (5-19)$$

Подставляя в предыдущее соотношение значение выражения $i - Ts$, находим:

$$Z_2 - Z_1 \leq 0. \quad (5-20)$$

Таким образом, при обратимых изменениях изобарно-изотермических систем их изобарный термодинамический потенциал остается постоянным, а при необратимых изменениях — уменьшается.

Тогда равновесие этих систем, наступающее в результате необратимых изменений, будем иметь место при минимальном значении изобарного потенциала. При этом условия равновесия изобарно-изотермических систем аналитически будут выражаться условиями минимума их изобарного потенциала, т. е. соотношениями

$$dZ = 0 \text{ и } d^2Z > 0. \quad (5-21)$$

На рис. 5-10 представлено соотношение между основными термодинамическими функциями: внутренней энергией u , энтальпией i , свободной энергией F и изобарным потенциалом Z .

Величина Ts , тоже являющаяся функцией состояния, называется связанной энергией. Название этой величины обусловливается тем, что максимальная работа в изотермических системах получается лишь за счет свободной энергии.

Действительно, для изотермических систем на основании уравнения (5-10) $Adl = Tds - du$ найдем:

$$Al = (u_1 - Ts_1) - (u_2 - Ts_2),$$

или

$$Al = F_1 - F_2.$$

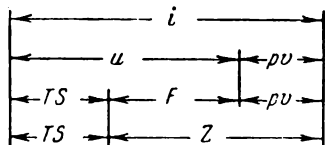


Рис. 5-10.

Таким образом, связанная энергия представляет собой ту часть внутренней энергии, которая при рассматриваемых изменениях системы не переходит в работу.

5-12. АБСОЛЮТНАЯ ШКАЛА ТЕМПЕРАТУР

Шкала температур, введенная в § 1-1 на основании закона Гей-Люссака и названная абсолютной шкалой, фактически является шкалой идеального газового термометра. Отсчеты по этой шкале идентичны с отсчетами по шкале температур, введенной на основании второго закона, называемой термодинамической, имеющей постоянную точку,

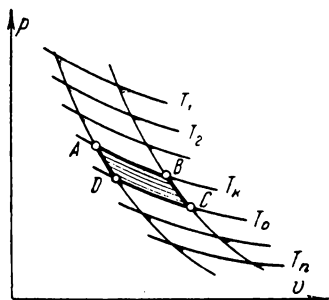


Рис. 5-11.

которая не зависит от каких-либо условий. Построение термодинамической (абсолютной) шкалы основывается на свойствах цикла Карно, позволяющего измерение температур производить по теплотам, превращаемым в нем в работу. Допустим, что в различных температурных интервалах посредством какого-либо вещества осуществляются циклы Карно (рис. 5-11). Обозначим температуры изотерм

отдельных циклов через $T_1, T_2, T_3 \dots T_i$ и соответственно теплоты, получаемые и отдаваемые по изотермам в этих циклах, — через $q_1, q_2, q_3 \dots q_n$.

На основании общего выражения термического к. п. д. цикла Карно для рассматриваемых циклов будем иметь:

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{q_1}{q_2}; \quad \frac{T_2}{T_3} = \frac{q_2}{q_3}; \quad \frac{T_3}{T_4} = \frac{q_3}{q_4} \text{ и т. д.} \quad (a)$$

Из этих равенств следует, что

$$\frac{T_1 - T_2}{T_2} = \frac{q_1 - q_2}{q_2}; \quad \frac{T_2 - T_3}{T_3} = \frac{q_2 - q_3}{q_3}; \quad \frac{T_3 - T_4}{T_4} = \frac{q_3 - q_4}{q_4} \text{ и т. д.};$$

после почленного деления этих равенств и использования соотношений (a) получим:

$$\frac{T_1 - T_2}{T_2 - T_3} = \frac{q_1 - q_2}{q_2 - q_3}; \quad \frac{T_2 - T_3}{T_3 - T_4} = \frac{q_2 - q_3}{q_3 - q_4} \text{ и т. д.}$$

Допуская в этом равенстве, что

$$T_1 - T_2 = T_2 - T_3 = T_3 - T_4 = \dots, \quad (б)$$

находим:

$$q_1 - q_2 = q_2 - q_3 = q_3 - q_4 \dots \quad (в)$$

Соотношения (б) и (в) показывают, что если циклы Карно образованы посредством равноотстоящих изотерм (имеющих один и тот же температурный интервал), то в этих циклах в работу превращаются одинаковые количества тепла. Так как во всех этих циклах получается одинаковая работа, то одинаковыми будут и площади циклов.

Это свойство циклов Карно положено в основу построения термодинамической (абсолютной) шкалы температур.

Допустим, что изотермы температур T_0 и T_k цикла Карно $ABCD$ (см. рис. 5-11) соответствуют температурам таяния льда и кипения воды. Полагая, что в этом цикле в работу превращена теплота q , разобьем сеткой изотерм площадь цикла $ABCD$ на 100 равных частей. В каждом из полученных при этом циклов Карно в работу будет превращаться теплота, равная $0,01 q$, а разность температур изотерм, которые ограничивают эти циклы, будет равна 1°C (при условии, что $t_0 = 0^\circ \text{C}$ и $t_k = 100^\circ \text{C}$). Этим же методом можно построить изотермы, лежащие ниже изотермы температуры T_0 .

Предельная изотерма соответствует наименьшей возможной температуре, при которой термический к. п. д. цикла Карно будет равен единице. Тогда из выражения

$$\eta_t = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

найдем, что $\eta_t = 1$ при $T_2 = 0$.

Более низкая температура ($-T_2'$), чем T_2 , существовать не может, так как термический к. п. д. цикла Карно, у которого нижняя изотерма соответствовала бы температуре ($-T_2'$), был бы больше единицы:

$$\eta_t = \frac{T_1 - (-T_2')}{T_1} > 1,$$

что противоречило бы основным законам термодинамики.

Наименьшая предельная температура T_2 , при которой термический к. п. д. цикла Карно равен единице, принимается за начальную точку термодинамической температурной шкалы.

5-13. К ВОПРОСУ О НЕКОТОРЫХ ОБОБЩЕНИЯХ ПРИНЦИПА ВОЗРАСТАНИЯ ЭНТРОПИИ

Многосторонность второго закона термодинамики, имеющего применение во многих областях науки, привела к разнообразным его формулировкам, обобщениям и выводам. Однако некоторые из выводов Клаузиуса, Томсона и др. являются научно необоснованными и ошибочными.

«Работа, — писал Клаузиус, — могущая быть произведенной силами природы и содержащаяся в существующих движениях небесных тел, будет постепенно все больше и больше превращаться в теплоту. Теплота, переходя постепенно от более теплого к более холодному телу и стремясь при этом выравнять существующие различия в температуре, будет получать все более и более равномерное распределение. И, наконец, в отношении своего молекулярного расположения тела приблизятся к некоторому состоянию, в котором, что касается господствующей температуры, совокупное рассеяние будет возможно наибольшим. Я старался выразить весь этот процесс одним простым положением, определенно характеризующим состояние, к которому постепенно приближается вселенная. Я образовал величину... Эту величину я назвал энтропией. Мы должны, следовательно, вывести заключение, что во всех явлениях природы совокупная величина энтропии всегда может лишь возрастать, а не уменьшаться, и мы получаем как краткое выражение всегда и всюду совершающегося процесса превращения следующее положение: энтропия вселенной стремится к некоторому максимуму. Чем больше вселенная приближается к этому предельному состоянию, в котором энтропия достигает своего максимума, тем больше исчезают поводы к дальнейшим изменениям, и если бы это состояние было, наконец, достигнуто, то не происходило бы больше никаких изменений и вселенная находилась бы в некотором мертвом состоянии инерции. Найден закон природы, который позволяет уверенно заключить, что во вселенной не все является круговоротом и что она все дальше и дальше меняет свое состояние и стремится таким образом к некоторому предельному состоянию...»¹

Выводы Клаузиуса, а затем Томсона, Тэта и др. привели к утверждениям, что вселенная в своих изменениях движется неукоснительно в определенном направлении, приближающем ее к некоторому предельному состоянию — «тепловой смерти».

Эти утверждения о неизбежности конца вселенной являлись, очевидно, также и признанием ее начала — сотворения.

Томсон писал: «В настоящее время в материальном мире существует всеобщая тенденция к рассеянию механической энергии».

Теплота, повсюду распространенная, равномерно разлитая, — утверждал Тэт, — есть теплота выродившаяся, деградированная. Она не имеет никакой ценности. А эту деградированную форму должны будут принять все энергии миров».

Для Клаузиуса, первого высказавшего подобные взгляды, основанием для обобщения следствий второго закона термодинамики и утверждений, что «энтропия мира стремится к максимуму», явились неправильные представления о мировом процессе вселенной. Клаузиус принимал за абсолютную истину, что все явления природы, несмотря на исключительное их многообразие, являются односторонними, необрати-

¹ Клаузиус, О втором основном законе термодинамики, 1867.

мыми, неукоснительно приближающими вселенную к состоянию полного равновесия.

Клаузиус, допуская высказанные им обобщения, не имел представлений о многих процессах природы, известных в настоящее время. Характерно, что, говоря о процессах вселенной и утверждая, что им «найден закон природы, который позволяет уверенно заключить, что во вселенной не все является круговоротом...», Клаузиус упоминает лишь о теплоте и работе.

Глубокой ошибкой Клаузиуса является также распространение им на бесконечную вселенную как абсолютной истины выводов, относящихся к исследованию сугубо частного случая — изолированных конечных термодинамических систем.

Интересным является тот факт, что Томсон не имел полной уверенности в абсолютной достоверности своих выводов и предвидел возможность в дальнейшем при развитии знаний о природе их опровержений. Так, свои предсказания о судьбе вселенной, он снабдил следующей оговоркой: «Если только в великой кладовой мироздания не окажутся наготове неизвестные нам источники».

Естественно, что дальнейшее развитие науки и новые открытия природы опровергли утверждения Клаузиуса и его единомышленников.

Одним из первых против учения Клаузиуса выступил Больцман. Основываясь на статистическом толковании энтропии и второго закона термодинамики, он показал их действительную сущность и особенности. Больцманом было доказано, что понятие о необратимости процессов является относительным, что принцип возрастания энтропии не представляет собой абсолютного закона и что из него несколько не следует, что невозможны процессы, осуществляемые с уменьшением энтропии. Больцман показал, что в принципе системы не могут находиться в состоянии полного равновесия, что около него существуют некоторые незначительные их изменения — флуктуации, протекающие как в прямом, так и в обратном направлениях, сопровождающиеся поэтому различными по знаку изменениями энтропии.

Смолуховский продолжил и развил учение Больцмана. Им было доказано, что второй закон термодинамики имеет ограничение в своем применении, что возможны микроскопические явления, которые от него отступают.

В работе «Границы применимости второго начала теории теплоты», опубликованной в 1913 г., Смолуховский писал: «В настоящее время уже доказано, что в действительности существует целый ряд микроявлений, экспериментально легко наблюдаемых (как, например, Броуновское молекулярное движение, явление опалесценции, автоматические флуктуации, концентрации в эмульсиях), основанных как раз на том, что истинное состояние заметно отличается от термодинамически ожидаемого «нормального равновесия».

«В небольшом масштабе это можно наблюдать непосредственно на опыте — проще всего, если следить, например, как автоматически изменяется число взвешенных частичек, находящихся в заданном объеме эмульсии. Подобного рода опыт, произведенный, например, Сведбергом, можно рассматривать прямо как демонстрацию обратимости процессов диффузии».

В работе «Молекулярно-теоретические исследования по вопросу об обращении теоретически необратимых процессов и о возврате аномальных состояний» (1915 г.) Смолуховский писал: «...в силу молекулярной кинетики все процессы принципиально обратимы». Вводя в этой работе понятие «время возврата», Смолуховский приходит

к выводу: «Точно сформулированные в предшествующих разделах понятия времени возврата дают подлинные критерии для границ применимости закона энтропии. Представляется ли нам какой-либо (зависящий от одного параметра) процесс обратимым или необратимым — а ведь это центральный пункт вопроса — зависит не от характера процесса, а от начального его состояния и от продолжительности наблюдения, причем все сказанное можно выразить в форме простого правила; процесс представляется нам (необратимым, обратимым), когда рассматриваемому состоянию присуще (продолжительное, краткое) время возврата по сравнению с продолжительностью наблюдения».

Исследования Больцмана и Смолуховского, показавшие, что принцип возрастания энтропии не представляет собой абсолютного закона природы, и поставившие вопрос о границах применимости второго закона термодинамики, опровергли тем самым утверждения Клаузиуса, Томсона и Тэта, базировавшиеся на абсолютности второго закона.

Планк, известный немецкий термодинамик конца XIX и начала XX столетий, возражая против обобщений Клаузиуса, писал:

«Не имеет смысла вводить понятие об энтропии вселенной, ибо такая величина не поддается точному определению».

Физик Хвольсон назвал обобщения Клаузиуса «незаконной экстраполяцией из опыта».

Интересными являются высказывания по этому вопросу проф. А. В. Раковского. В учебнике «Введение в физическую химию» он писал: «Концепция Клаузиуса неизбежно приводит к утверждению существования чего-то или кого-то, для которого законы природы не писаны; очевидно, что эта концепция глубоко ненаучная...».

К такому же выводу приходит Нерст. «Представление, — писал Нерст, — что все происходящее на свете началось, так сказать, в один определенный день и к определенному же дню окончательно прекратится, является до такой степени невероятным, что всякую теорию, которая с необходимостью ведет к этому следствию, мы должны считать в высшей степени невероятной и поэтому необоснованной».

С исключительной убедительностью, исходя из позиций общего материалистического мировоззрения и марксистской философии, против учения Клаузиуса выступал Энгельс.

Энгельс, отрицая односторонность превращений во вселенной энергии, следствием чего явилась «теория» тепловой смерти природы, говорит (в старом введении к «Диалектике природы») о вечном круговороте превращений природы, являющемся следствием общих свойств и особенностей материи. Для Энгельса в противоположности превращений, поддерживающих равновесное состояние вселенной, заложено диалектическое их единство. Энгельс писал: «Но, когда подобная солнечная система завершит свой неизменный круг и подвергнется судьбе всего конечного — смерти, то что будет дальше. Будет ли труп солнца продолжать катиться вечно в виде трупа в беспредельном пространстве, и неужели все бесконечно разнообразные, прежде дифференцированные силы природы превратятся навсегда в единственную форму движения, в притяжение?»

«Современное естествознание вынуждено было заимствовать у философии положение о неуничтожимости движения; без этого положения естествознание теперь не может уже существовать. Но движение материи — это не одно только грубое механическое движение, не одно только перемещение; это — теплота и свет, электричество и магнитное напряжение, химическое соединение и разложение, жизнь и, наконец, сознание. Неуничтожимость движения надо понимать не

только в количественном, но и в качественном смысле. Раскаленное сырье для солнечных систем нашего мирового острова возникло естественным путем, путем превращений движения, которые присущи от природы движущейся материи и условия которых должны, следовательно, быть снова воспроизведены материей, хотя бы спустя миллионы лет, более или менее случайным образом, но с необходимостью, присущей также и случаю».

«Мы приходим, таким образом, к выводу, что излученная в мировое пространство теплота должна иметь возможность каким-то путем, — путем, установление которого будет когда-то в будущем задачей естествознания, — превратиться в другую форму движения, в которой она может снова сосредоточиться и начать активно функционировать».

Основной задачей дальнейших исследований процессов вселенной является открытие путей восстановления концентрации энергии.

Миллекен по этому вопросу высказал следующую гипотезу. В мировом пространстве, в которое излучают энергию горячие звезды, происходит при низких давлениях и температурах процесс синтеза атомов, порождающих космические лучи. Этот процесс происходит при условиях, противоположных условиям процесса излучения материи звезд, совершающегося при колоссальных температурах и давлениях. Эти два противоположных процесса поддерживают вселенную в состоянии равновесия.

Теория Миллекена, как и другие теории, относящиеся к этому вопросу, неубедительна. Выявление процессов восстановления концентрации энергии продолжает оставаться задачей будущего, и уже имеются основания, чтобы сказать — ближайшего будущего.

ГЛАВА ШЕСТАЯ

ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТРОПИИ В ПРОЦЕССАХ. ДИАГРАММА Ts

6-1. ОСНОВНЫЕ ФОРМУЛЫ ЭНТРОПИИ

Обратимые процессы. Изменение энтропии газа в обратимых процессах может быть вычислено по формуле

$$ds = \frac{dq}{T} = \frac{c_v dT + A p dv}{T} = c_v \frac{dT}{T} + A \frac{p}{T} dv,$$

или (так как $\frac{p}{T} = \frac{R}{v}$)

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + AR \frac{dv}{v}, \quad (a)$$

откуда

$$\Delta s = s_2 - s_1 = c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + AR \ln \frac{v_2}{v_1} \quad (6-1)$$

и

$$\Delta s = 2,303 \left(c_v \lg \frac{T_2}{T_1} + AR \lg \frac{v_2}{v_1} \right).$$

Для вывода формул, устанавливающих зависимость изменения энтропии газа от изменения в процессе его параметров v и p или p и T , составим вспомогательное уравнение (б), являющееся следствием уравнений

$$pv = RT \text{ и } p dv + v dp = R dT.$$

Из этих уравнений имеем:

$$\frac{dv}{v} + \frac{dp}{p} = \frac{dT}{T}. \quad (б)$$

Подставив значение $\frac{dT}{T}$ в уравнение (а), получим:

$$ds = c_v \left(\frac{dv}{v} + \frac{dp}{p} \right) + AR \frac{dv}{v},$$

или

$$ds = c_v \frac{dp}{p} + c_p \frac{dv}{v};$$

тогда

$$\Delta s = s_2 - s_1 = c_v \ln \frac{p_2}{p_1} + c_p \ln \frac{v_2}{v_1}. \quad (6-1')$$

Если же в уравнение (а) подставить согласно уравнению (б) значение

$$\frac{dv}{v} = \frac{dT}{T} - \frac{dp}{p},$$

то будем иметь:

$$ds = c_p \frac{dT}{T} - AR \ln \frac{dp}{p};$$

тогда

$$\Delta s = s_2 - s_1 = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - AR \ln \frac{p_2}{p_1}. \quad (6-1'')$$

Общие формулы (6-1), (6-1') и (6-1'') для отдельных процессов принимают более простой вид. Так, например, формулы (6-1) и (6-1'') для процесса $T = \text{const}$ (когда $\ln \frac{T_2}{T_1} = 0$) примут вид:

$$\Delta s_T = AR \ln \frac{v_2}{v_1} \quad (6-2)$$

и

$$\Delta s_T = -AR \ln \frac{p_2}{p_1} = AR \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (6-2')$$

Если при интегрировании уравнения (а) принять, что теплоемкость

$$c = a + bT,$$

то будем иметь:

$$\Delta s = s_2 - s_1 = a \ln \frac{T_2}{T_1} + b(T_2 - T_1) + AR \ln \frac{v_2}{v_1}.$$

Необратимые процессы. Изменение энтропии газа в необратимом процессе *1a2* (рис. 6-1), равное $\Delta s_{\text{необр}} = s_2 - s_1$, может быть вычислено по формулам (6-1), (6-1') и (6-1'') обратимого процесса, в которые вводятся параметры $p_1 v_1 T_1$ и $p_2 v_2 T_2$ крайних состояний газа в необратимом процессе. Действительно, всегда можно представить, что между крайними состояниями газа 1 и 2 осуществляется некоторый обратимый процесс *1b2*.

Тогда на основании свойств энтропии (независимость ее изменения от характера процесса) будем иметь:

$$\Delta s_{\text{необр}} = \Delta s_{\text{обр}} = s_2 - s_1;$$

но так как [см. формулы (6-1)]

$$\Delta s_{\text{обр}} = s_2 - s_1 = c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + AR \ln \frac{v_2}{v_1},$$

то и

$$\Delta s_{\text{необр}} = s_2 - s_1 = c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + AR \ln \frac{v_2}{v_1}.$$

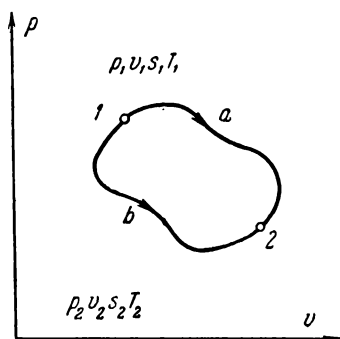


Рис. 6-1.

6-2. СИСТЕМА КООРДИНАТ Ts

Система координат Ts или, иначе, диаграмма Ts имеет широкое применение при исследовании и расчете термодинамических процессов¹.

¹ Диаграмма Ts была введена Бельпером и Гиббсом. Одной из первых статей на русском языке, в которой говорилось о диаграмме Ts , была статья С. Балдина «Энтропическая диаграмма в процессах термических машин», опубликованная в «Инженерном журнале» № 3 (1899 г.).

В системе координат Ts ось ординат является осью абсолютных температур, а ось абсцисс — осью энтропий. В этой системе координат, так же как и в системе координат pV , равновесное состояние газа изображается точкой, обратимый процесс — некоторым графиком, а цикл — зам-

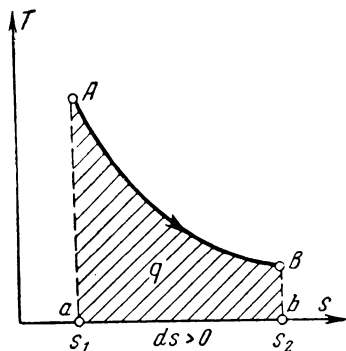


Рис. 6-2.

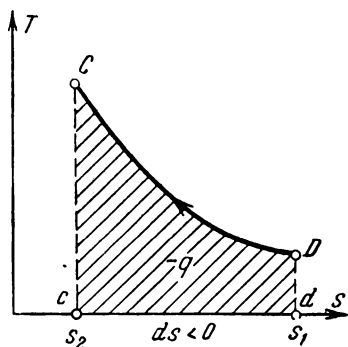


Рис. 6-3.

кнутой линией. Из основных соотношений обратимых процессов

$$ds = \frac{dq}{T}; \quad dq = Tds \quad \text{и} \quad q = \int_1^2 Tds$$

следует, что *теплота, сообщаемая или отнимаемая от газа в обратимом процессе, изображается в системе координат Ts площадью $aABb$, ограниченной линией процесса AB , ординатами крайних точек и осью абсцисс* (рис. 6-2).

Формула $dq = Tds$ показывает, что знаки теплоты и изменения энтропии всегда будут одинаковыми. Поэтому в процессе AB ($ds > 0$) (рис. 6-2) газу *теплота сообщается*, а в процессе DC ($ds < 0$) (рис. 6-3) *теплота от газа отводится*.

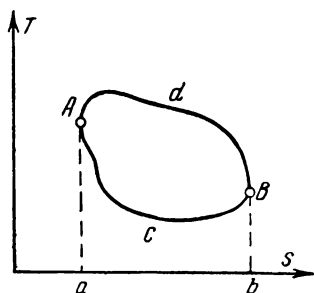


Рис. 6-4.

На основании изложенного площадь $aAdBb$ цикла $AdBcA$ (рис. 6-4) будет изображать *теплоту q_1 , получаемую газом от источника тепла*, а площадь $bBcAa$ — *теплоту q_2 , отдаваемую газом в холодильник*. Тогда, оче-

Видно, что площадь $AdBcA$, ограниченная линией цикла, будет определять теплоту $q_1 - q_2$, превращенную в цикле в работу. При этом термический к. п. д. цикла может быть найден по формуле

$$\eta_t = \frac{q_1 - q_2}{q_1} = \frac{\text{пл. } AdBcA}{\text{пл. } aAdBb}.$$

Таким образом, термический к. п. д. обратимого цикла определяется по диаграмме Ts как отношение площади, замкнутой линией цикла, к площади, ограниченной линией подвода к газу тепла, ординатами ее крайних точек и осью абсцисс.

В русских учебниках по термодинамике диаграмма Ts впервые была приведена в учебнике проф. А. А. Радцига (1900 г.). В нем были показаны ее особенности, общее значение и метод применения. Диаграмма Ts использовалась в этом учебнике при изучении многих как газовых, так и паровых процессов и циклов, например при рассмотрении цикла Карно и выводе формулы его термического к. п. д. [для которого записано, что $Q_1 = (s_2 - s_1)T_1$ и $Q_2 = (s_2 - s_1)T_2$], при установлении сущности и особенностей регенеративного цикла и т. п.

6-3. ГРАФИКИ ОСНОВНЫХ ПРОЦЕССОВ В СИСТЕМЕ КООРДИНАТ Ts

Адиабатный процесс. Для обратимого адиабатного процесса

$$ds = \frac{dq}{T} = 0 \text{ и } s = \text{const.}$$

Обратимый адиабатный процесс, являющийся изэнтропным, изображается в системе координат Ts вертикальной линией (рис. 6-5); при этом линия 1—2 будет соответствовать процессу адиабатного расширения газа ($dT < 0$). Так как в необратимом адиабатном процессе энтропия газа возрастает ($s_2 > s_1$), то конечное состояние газа в этом процессе в системе координат Ts будет изображаться некоторой точкой 2' (рис. 6-6), отклоненной вправо по отношению к точке 2. Отклонение точки 2' вправо будет увеличиваться с возрастанием степени необратимости процесса. Очевидно, что к необратимому адиабатному процессу термин изэнтропный уже относиться не будет.

Изотермический процесс. Изотерма в системе координат Ts изображается горизонтальной линией (рис. 6-7). При

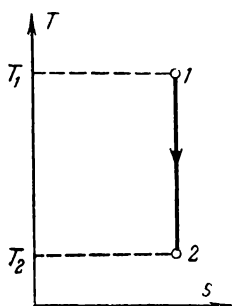


Рис. 6-5.

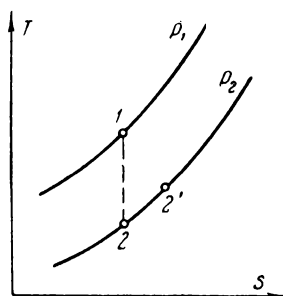


Рис. 6-6.

этом линия 1—2 будет соответствовать процессу изотермического расширения газа, так как в этом процессе $dq > 0$, а следовательно, и $ds > 0$.

Изменение энтропии газа в изотермическом процессе определяется по формулам (6-2) и (6-2'):

$$\Delta s_T = AR \ln \frac{v_2}{v_1}$$

и

$$\Delta s_T = AR \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

Изменение энтропии газа в этом процессе можно также определить по формуле

$$\Delta s_T = \frac{q}{T}, \quad (6-3)$$

где q изображается площадью соответствующего прямоугольника (рис. 6-7), T — его высотой, а Δs — основанием. Из формулы (6-3) следует, что

$$q = T \cdot \Delta s_T, \quad (6-3')$$

т. е. что тепло, сообщаемое газу в изотермическом процессе, равно произведению абсолютной температуры на изменение его энтропии.

Изохорный процесс. Для изохорного процесса будем иметь:

$$ds = \frac{dq}{T} = \frac{c_v dT}{T} \quad \text{и} \quad \Delta s = \int_1^2 c_v \frac{dT}{T} = c_v \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (6-4)$$

(при $c_v = \text{const}$). Эта формула показывает, что изохора в системе координат Ts изображается некоторой линией 1—2 (рис. 6-8), вид и особенности которой могут быть установлены при рассмотрении ее углового коэффициента

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v = \operatorname{tg} \alpha.$$

Угловой коэффициент $\operatorname{tg} \alpha = \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v$ определяется из соотношения

$$ds_v = \frac{c_v dT_v}{T},$$

из которого имеем:

$$\frac{ds_v}{dT_v} = \frac{c_v}{T}, \text{ или } \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \frac{c_v}{T};$$

тогда

$$\operatorname{tg} \alpha = \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v = \frac{T}{c_v}. \quad (6-5)$$

Как видим, угловой коэффициент изохоры возрастает по мере увеличения температуры газа; это показывает, что изохора своей выпуклостью обращена в сторону оси абс-

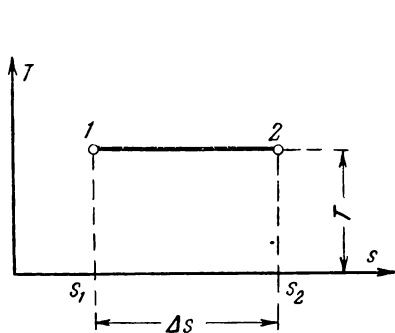


Рис. 6-7.

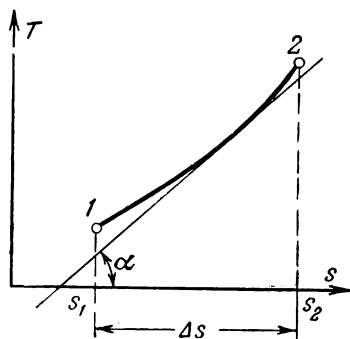


Рис. 6-8.

цисс, так как только при этой ее форме угловой коэффициент, а следовательно, и угол α будут возрастать при увеличении температуры газа.

Как показывает формула (6-5), вид изохоры зависит и от величины теплоемкости c_v . Очевидно, что изохоры газов, которые обладают большей теплоемкостью (многоатомные), являются более пологими кривыми.

Изохору в системе координат Ts можно построить по точкам. Положим, строится изохора, проходящая через точку A (рис. 6-9), в которой газ имеет температуру T_1 . Тогда, задавшись произвольными температурами $T_2, T_3, T_4 \dots$, вычисляют соответствующие изменения энтропии по формулам:

$$\Delta s_1 = c_v \ln \frac{T_2}{T_1}; \quad \Delta s_2 = c_v \ln \frac{T_3}{T_1}; \quad \Delta s_3 = c_v \ln \frac{T_4}{T_1} \dots$$

Отложив в системе координат Ts температуры T_2, T_3, T_4 и отрезки $\Delta s_1, \Delta s_2, \Delta s_3 \dots$, проводят через полученные при этом точки $A, a_1, a_2, a_3 \dots$ изохору.

Изохоры различных объемов являются эквидистантными кривыми линиями (рис. 6-10), имеющими при одной

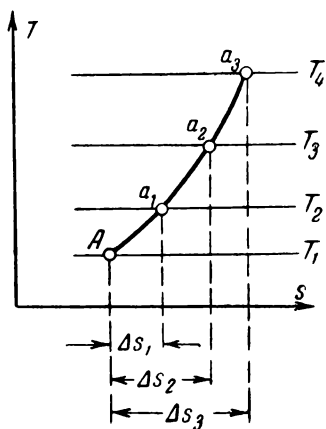


Рис. 6-9.

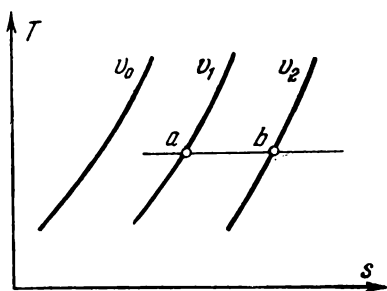


Рис. 6-10.

и той же температуре одинаковые угловые коэффициенты. Расстояние по горизонтали между изохирами различных объемов определяется по формуле

$$ab = \Delta s_T = AR \ln \frac{v_2}{v_1}. \quad (6-6)$$

Эта формула показывает, что расстояние между изохирами зависит от величин объемов, которым они соответствуют, и от природы газа.

Из формулы (6-6) следует, что в системе координат Ts сетка изоход легких газов является более редкой, чем сетка изоход тяжелых газов.

Рассматриваемая формула показывает также, что чем больше объем, которому соответствует изохора, тем она

в системе координат Ts будет дальше располагаться от оси ординат.

Изобарный процесс. Изменение энтропии газа в обратимых изобарных процессах находится по формуле

$$ds = \frac{dq}{T} = c_p \frac{dT}{T} \quad \text{и} \quad \Delta s = s_2 - s_1 = \int_1^2 c_p \frac{dT}{T} = c_p \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (6-7)$$

Эта формула показывает, что изобара в системе Ts изображается некоторой кривой линией (рис. 6-11), угловой коэффициент которой будет равен:

$$\operatorname{tg} \beta = \left(\frac{\partial T}{\partial s} \right)_p = \frac{T}{c_p}. \quad (6-8)$$

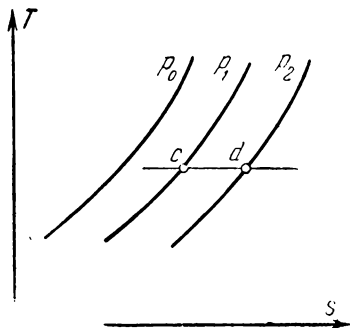


Рис. 6-11.

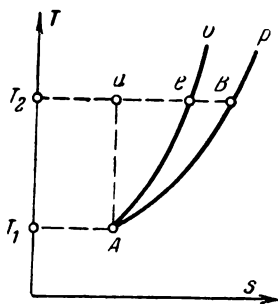


Рис. 6-12.

Из формулы следует, что изобары обращены своей выпуклостью к оси абсцисс.

Сравнение угловых коэффициентов изохор и изобар

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{T}{c_v} \quad \text{и} \quad \operatorname{tg} \beta = \frac{T}{c_p}$$

показывает, что изобары являются более пологими кривыми, чем изохоры (рис. 6-12).

Изобара в системе координат Ts может быть построена по точкам тем же методом, что и изохора.

Расстояние по горизонтали между изобарами различных давлений (рис. 6-11) определяется по формуле

$$cd = \Delta s_T = AR \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

Как видим, расстояние между изобарами зависит от величины давлений, которым они соответствуют, и от природы газа.

Эта формула показывает также, что изобары больших давлений располагаются в системе координат Ts ближе к оси ординат.

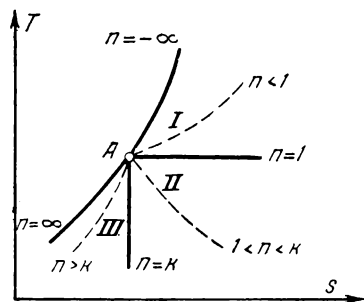


Рис. 6-13.

Если из точки A (рис. 6-12) проведены изохора и изобара, то расстояние ek между точками этих линий, имеющими одинаковую температуру T_2 , найдется по формуле

$$eB = \Delta s_p - \Delta s_v = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - c_v \ln \frac{T_2}{T_1} = AR \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (6-9)$$

Эта формула позволяет по изобаре построить изохору или, наоборот, по изохоре — изобару. Действительно, уменьшив на величину $eB = AR \ln \frac{T_2}{T_1}$ абсциссы aB отдельных точек изобары, найдем точки e , принадлежащие изохоре.

Политропный процесс. Изменения энтропии газа в политропном процессе определяется по формулам

$$ds = \frac{dq}{T} = \frac{cdT}{T} = c_v \frac{n-k}{n-1} \frac{dT}{T} \quad (6-10)$$

и

$$\Delta s = s_2 - s_1 = c_v \frac{n-k}{n-1} \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (6-10')$$

Эти формулы показывают, что в общем случае политропа в системе координат Ts будет некоторой кривой линией, вид и положение которой зависит от величины показателя n . В отдельных случаях, например при $n=1$ и $n=k$, политропы будут являться прямыми линиями.

На рис. 6-13 дано расположение в системе координат Ts трех типичных групп политроп.

6-4. ДИАГРАММА Ts

Масштабные диаграммы Ts отдельных газов, имеющие применение при исследовании и расчете процессов и циклов, состоят из сетки изохор различных объемов и сетки

изобар. На изохорах и изобарах отмечаются значения объемов и давлений, которым они соответствуют.

Построение диаграммы Ts осуществляется следующим образом. По точкам методом, о котором говорилось выше, строится изобара для давления p_1 . Смещение этой изобары влево и вправо на определенные, зависящие от давления расстояния (отрезки cd на рис. 6-11) позволяет нанести на диаграмму сетку изобар различных давлений. По первичной изобаре (методом, описанным в § 6-3) строится первичная изохора. Смещение первичной изохоры на определенные расстояния (отрезки ab на рис. 6-10), зависящие от величин объемов, позволяет нанести на диаграмму сетку изохор различных объемов.

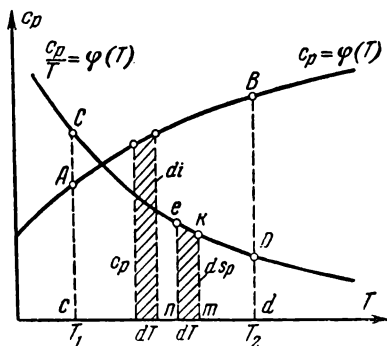


Рис. 6-14.

При построении первичной изобары определение изменения энтропии при переменной теплоемкости c_p газа проводится графическим методом с использованием диаграммы $c_p T$, устанавливающей зависимость теплоемкости c_p от температуры (линия AB на рис. 6-14). По кривой AB по точкам строится кривая CD — кривая $\frac{c_p}{T} = f(T)$.

Ординаты отдельных точек этой кривой определяются как частные от деления ординат на абсциссы соответствующих точек кривой AB . Тогда нетрудно видеть, что площадь диаграммы Ts , расположенная под кривой CD , будет равна изменению энтропии газа при переменной теплоемкости c_p . Действительно, площадь бесконечно малого прямоугольника $nekm$ будет равна:

$$\text{пл. } nekm = \frac{c_p}{T} dT = ds_p,$$

а

$$\text{пл. } cCDd = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p}{T} dT = \int_{T_1}^{T_2} ds_p = \Delta s_p.$$

Метод применения диаграммы Ts . Общий метод применения при расчетах процессов диаграммы Ts рассмотрим на частных примерах.

1. Определим по диаграмме Ts конечные параметры газа после адиабатного расширения, если начальные его давление и температура будут p_1 и T_1 , а конечное давление p_2 . На масштабной диаграмме Ts выбираем изобару давления p_1 и изотерму температуры T_1 . Точка 1 пересечения этих линий соответствует начальному состоянию газа (рис. 6-15). Через точку 1 проводим вертикаль (адиабату) до пересечения с изобарой давления p_2 . Точка 2 будет соответствовать состоянию газа после адиабатного расширения. По изохоре и изотерме, проходящим через точку 2, определяем объем v_2 и температуру t_2 конечного состояния газа.

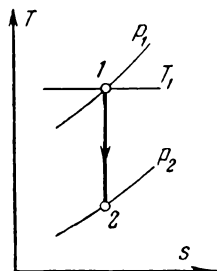


Рис. 6-15.

2. Допустим, что требуется определить в процессе изобарного расширения газа объемы v_1 и v_2 , если начальное давление и температура газа будут p и T_1 , а конечная температура T_2 .

Точка 1 пересечения изобары давления p и температуры T_1 соответствует начальному состоянию газа, точка же 2 пересечения этой изобары с изотермой T_2 соответствует конечному состоянию газа. Тогда изохоры, проходящие через точки 1 и 2, позволят определить объемы v_1 и v_2 .

6-5. СРЕДНЕИНТЕГРАЛЬНАЯ ТЕМПЕРАТУРА

Среднеинтегральная температура. Введение среднеинтегральной температуры упрощает постановку и проведение некоторых термодинамических исследований. Для установления сущности этой величины рассмотрим произвольный политропный процесс 1—2, в котором газу сообщается теплота q . Под средней интегральной температурой газа в процессе 1—2 (рис. 6-16) подразумевается температура, которая в системе координат Ts изображается высотой прямоугольника $cabd$ с площадью, равной площади фигуры $c12d$, расположенной под линией процесса 1—2. Очевидно, что среднеинтегральная температура будет являться ординатой некоторой точки (k) графика процесса, расположенной близко к его средней точке. Из определения

среднеинтегральной температуры следует, что она может быть вычислена по формуле

$$T_{\text{ср}} = \frac{\text{пл. } cabd}{cd} = \frac{\text{пл. } c12d}{cd},$$

но так как пл. $c12d = q$, а отрезок $cd = \Delta s$, то

$$T_{\text{ср}} = \frac{q}{\Delta s}. \quad (6-11)$$

Следовательно, *среднеинтегральная температура газа в любом процессе равна отношению теплоты, сообщаемой газу в процессе (или отнимаемой), к приращению (или уменьшению) его энтропии.*

Из формулы (6-11) следует, что

$$q = T_{\text{ср}} \cdot \Delta s. \quad (6-12)$$

Формула (6-12) устанавливает, что *теплота, сообщаемая газу в любом процессе, равна произведению среднеинтегральной температуры газа в этом процессе на приращение его энтропии.*

Для рассматриваемого политропного процесса будем иметь:

$$q = c(T_2 - T_1) = c_v \frac{n-k}{n-1} (T_2 - T_1)$$

и

$$\Delta s = \int_{T_1}^{T_2} c \frac{dT}{T} = c \ln \frac{T_2}{T_1} = c_v \frac{n-k}{n-1} \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

Тогда

$$T_{\text{ср}} = \frac{q}{\Delta s} = \frac{c_v \frac{n-k}{n-1} (T_2 - T_1)}{c_v \frac{n-k}{n-1} \ln \frac{T_2}{T_1}},$$

или

$$T_{\text{ср}} = \frac{T_2 - T_1}{\ln \frac{T_2}{T_1}}. \quad (6-13)$$

Из формулы (6-13) следует, что *среднеинтегральная температура газа в любом политропном процессе зависит лишь от его начальной и конечной температур и что характер процесса на величину среднеинтегральной температуры не влияет.*

Поэтому во всех политропных процессах (AB , AB_1 , AB_2 и т. д., рис. 6-17), осуществляемых с одним и тем же изменением температуры газа от T_1 до T_2 , среднеинтегральная температура будет иметь одно и то же значение.

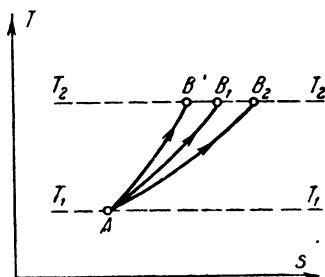


Рис. 6-17.

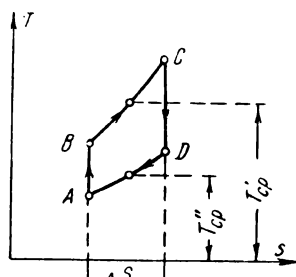


Рис. 6-18.

Термический к. п. д. цикла. Рассмотрим произвольный цикл $ABCD$ (рис. 6-18), в котором сжатие и расширение газа будут адиабатными, и выведем формулу его термического к. п. д.

Допустим, что в процессе BC газу сообщается теплота q_1 , а в процессе DA от него отнимается теплота q_2 . Согласно формуле (6-12) будем иметь:

$$q_1 = T'_{cp} \cdot \Delta s \text{ и } q_2 = T''_{cp} \cdot \Delta s,$$

где T'_{cp} и T''_{cp} являются средними интегральными температурами газа в процессах BC и DA .

Тогда термический к. п. д. рассматриваемого произвольного цикла определится по формуле

$$\eta_t = 1 - \frac{q_2}{q_1} = 1 - \frac{T''_{cp} \cdot \Delta s}{T'_{cp} \cdot \Delta s},$$

или

$$\eta_t = 1 - \frac{T''_{cp}}{T'_{cp}}. \quad (6-14)$$

Из соотношения (6-14) следует, что, во-первых, выведенная формула является общей для всех циклов и, во-вторых, что *термический к. п. д. любого цикла (с адиабатным сжатием и расширением газа) равен термическому к. п. д. цикла Карно, взятому при соответствующих среднеинтегральных температурах.*

Итак, термический к. п. д. циклов зависит лишь от среднеинтегральных температур процессов подвода и отнятия от газа тепла.

Цикл Карно при среднеинтегральных температурах является циклом, обобщающим циклы, имеющие адиабат-

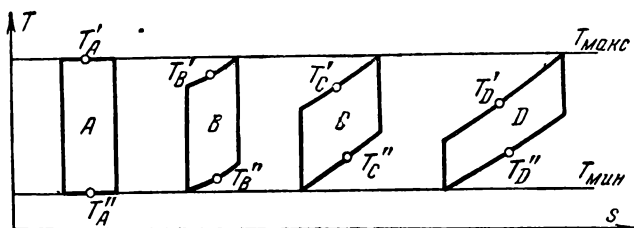


Рис. 6-19.

ные сжатие и расширение газа. Очевидно, что *чем выше будет среднеинтегральная температура $T'_{\text{ср}}$ процесса подвода к газу тепла и чем ниже будет среднеинтегральная температура $T''_{\text{ср}}$ процесса отнятия от газа тепла, тем больше будет термический к. п. д. цикла.* Тогда из циклов A, B, C, D и т. д. (рис. 6-19), имеющих одинаковую максимальную и одинаковую минимальную температуры (т. е. имеющих одинаковые температурные условия), цикл A будет обладать наибольшим термическим к. п. д., а цикл D — наименьшим.

Действительно, в рассматриваемых циклах

$$T'_A > T'_B > T'_C > T'_D$$

и

$$T''_A < T''_B < T''_C < T''_D,$$

а при этом согласно формуле (6-14)

$$\eta_A > \eta_B > \eta_C > \eta_D.$$

Рассмотренное позволяет установить также одно из основных положений термодинамики, а именно, что при одинаковых температурных условиях *цикл Карно* (в нашем случае цикл *A*) *обладает в заданном интервале температур наибольшим термическим к. п. д.*

В нем $T'_{cp} = T_{\max}$ и $T''_{cp} = T_{\min}$.

Пример 6-1. В процессе постоянного объема температура 1 кг воздуха изменяется с 15 до 500° С.

Теплоемкость воздуха

$$[c_v]_0^t = 0,1692 + 0,00002233t.$$

Определить изменение энтропии воздуха.

Определим истинную теплоемкость газа c_v :

$$c_v = 0,1692 + 0,00004466t,$$

или

$$c_v = 0,1692 + 0,00004466 (T - 273)$$

и

$$c_v = 0,1570 + 0,00004466T.$$

Тогда

$$ds_v = c_v \frac{dT}{T} = 0,1570 \frac{dT}{T} + 0,00004466dT;$$

$$\Delta s_v = 0,1570 \ln \frac{T_2}{T_1} + 0,00004466 (T_2 - T_1);$$

$$\begin{aligned} \Delta s_v &= 0,1570 \cdot 2,3031g \frac{773}{238} + 0,00004466 (773 - 288) = \\ &= 0,1767 \text{ ккал/кг} \cdot \text{град}. \end{aligned}$$

Пример 6-2. В политропном процессе температура воздуха уменьшается с $t_1 = 25^\circ \text{С}$ до $t_2 = -37^\circ \text{С}$. Вес воздуха 2 кг. Начальное давление воздуха $p_1 = 4 \text{ атм}$.

Определить изменение энтропии воздуха, если воздуху в рассматриваемом процессе сообщается 21,3 ккал тепла. Теплоемкость воздуха $c_v = 0,17 \text{ ккал/кг} \cdot \text{град}$.

Определяем показатель политропы n из уравнения

$$Q = Gc_v \frac{n-k}{n-1} (t_2 - t_1),$$

откуда

$$\frac{n-1,4}{n-1} = \frac{Q}{Gc_v(t_2 - t_1)} = \frac{21,3}{2 \cdot 0,17 \cdot 62} = -0,995;$$

тогда $n = 1,2$.

Определяем p_2 :

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\frac{n}{n-1}}; \quad p_2 = p_1 \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\frac{n}{n-1}} = 4 \cdot \left(\frac{236}{298}\right)^6 = 1 \text{ атм};$$

находим ΔS :

$$\Delta S = 2,303G \left[c_p \lg \frac{T_2}{T_1} - AR \lg \frac{p_2}{p_1} \right],$$

или

$$\Delta S = 2,303 \left[0,17 \cdot 1,4 \lg \frac{236}{298} - \frac{1}{427} \cdot 29,3 \lg \frac{1}{4} \right] = 0,3 \text{ ккал/г рад.}$$

Пример 6-3. Температура газа в некотором процессе изменяется с $T_1 = 400^\circ \text{К}$ до $T_2 = 1600^\circ \text{К}$.

Определить среднеарифметическую и среднеинтегральные температуры газа в процессе:

$$T_{\text{ср. ариф}} = \frac{T_1 + T_2}{2} = \frac{400 + 1600}{2} = 1000^\circ \text{К.}$$

$$T_{\text{ср. инт}} = \frac{T_2 - T_1}{\ln \frac{T_2}{T_1}} = \frac{1600 - 400}{\ln \frac{1600}{400}} = 870^\circ \text{К.}$$

Пример 6-4. Температура и давление воздуха изменяются в процессе с $T_1 = 300^\circ \text{К}$ до $T_2 = 600^\circ \text{К}$ и с $p_1 = 2 \text{ атм}$ до $p_2 = 4 \text{ атм}$. Теплоемкость газа $c_p = 0,24 \text{ ккал/кг} \cdot \text{град}$. Вес воздуха 3 кг.

Определить тепло, сообщаемое газу в процессе.

Определим среднеинтегральную температуру воздуха в процессе:

$$T_{\text{ср}} = \frac{T_2 - T_1}{\ln \frac{T_2}{T_1}} = \frac{600 - 300}{\ln \frac{600}{300}} = 428^\circ \text{К.}$$

Находим изменение энтропии 1 кг воздуха:

$$\Delta s = 2,303 \left(c_p \lg \frac{T_2}{T_1} - AR \lg \frac{p_2}{p_1} \right)$$

и

$$\Delta s = 2,303 \left(0,24 \lg \frac{600}{300} - \frac{29,27}{427} \lg \frac{4}{2} \right) = 0,1173 \text{ ккал/кг} \cdot \text{град.}$$

Тогда

$$Q = GT_{\text{ср}} \cdot \Delta s = 3 \cdot 428 \cdot 0,1173 = 128,4 \text{ ккал.}$$

ГЛАВА СЕДЬМАЯ

МАКСИМАЛЬНАЯ РАБОТА. ПОТЕРЯ РАБОТЫ ВСЛЕДСТВИЕ НЕОБРАТИМОСТИ ПРОЦЕССОВ

7-1. МАКСИМАЛЬНАЯ РАБОТА

Уравнение максимальной работы. В этом параграфе рассматривается вопрос о максимальной работе, которую способен произвести газ, не находящийся в равновесном состоянии с окружающей средой (атмосферой), когда его давление p_1 и температура t_1 будут больше давления p_0 и температуры t_0 среды.

Максимальная работа получается от газа в том случае, если его изменение будет обратимым и осуществленным до равновесного состояния с внешней средой, когда его параметры p_1 и t_1 станут одинаковыми с параметрами p_0 и t_0 среды.

При выводе уравнения максимальной работы газ (источник работы) и внешнюю среду будем рассматривать как единую изолированную систему (адиабатную), не получающую и не отдающую теплоты, для которой $Q=0$. Тогда для расширенной системы (газ, среда) согласно первому закону термодинамики будем иметь:

$$U'' - U' + AL_{\text{макс}} = Q = 0,$$

откуда

$$AL_{\text{макс}} = U'' - U', \quad (\text{a})$$

где U' — внутренняя энергия расширенной системы в начальном и U'' — в конечном состояниях.

Очевидно, что

$$U' = U_1 + U_{01} \text{ и } U'' = U_2 + U_{02},$$

где U_1 и U_2 — внутренние энергии газа в начальном и конечном состояниях; U_{01} и U_{02} — внутренние энергии внешней среды в начальном и конечном состояниях.

Тогда соотношение (a) примет вид:

$$AL_{\text{макс}} = (U_1 - U_2) + U_{01} - U_{02}. \quad (\text{б})$$

Определим значение изменения внутренней энергии внешней среды $(U_{01} - U_{02})$, происходящее в результате сообщения ей от рабочего тела при его изменениях

тепла Q_0 и производимой над ней работы L_0 . Будем иметь:

$$U_{02} - U_{01} = Q_0 + AL_0,$$

или

$$U_{01} - U_{02} = -Q_0 - AL_0. \quad (в)$$

Тепло Q_0 воспринимается внешней средой при постоянной температуре T_0 , а поэтому $Q_0 = T_0 \cdot \Delta S_0$, или

$$Q_0 = T_0 (S_{02} - S_{01}).$$

Изменение энтропии ($S_{02} - S_{01}$) внешней среды может быть определено из соотношения $(S_{02} - S_{01}) + (S_2 - S_1) = 0$, отмечающего, что при обратимом изменении расширенной системы (адиабатной) ее энтропия не изменяется. Из этого соотношения найдем:

$$\Delta S_0 = S_{02} - S_{01} = S_1 - S_2.$$

Тогда

$$Q_0 = T_0 \cdot \Delta S_0 = T_0 (S_{02} - S_{01}) = T_0 (S_1 - S_2).$$

Определим работу L_0 , представляющую собой работу газа над внешней средой при увеличении его объема с V_1 до V_2 . Газ, расширяясь и вытесняя при этом воздух (внешней среды) при постоянном давлении p_0 из объема $V_2 - V_1$, совершит работу, равную:

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

Подставляя в уравнение (в) значения Q_0 и L_0 , получаем:

$$U_{01} - U_{02} = -T_0 (S_1 - S_2) - Ap_0 (V_2 - V_1),$$

или

$$U_{01} - U_{02} = -T_0 (S_1 - S_2) + Ap_0 (V_1 - V_2).$$

При подстановке в уравнение (а) найденного значения изменения внутренней энергии внешней среды $U_{01} - U_{02}$, будем иметь:

$$AL_{\text{макс}} = U_1 - U_2 - T_0 (S_1 - S_2) + Ap_0 (V_1 - V_2). \quad (7-1)$$

В этом уравнении: параметры со значком 1 и 2 — относящиеся соответственно к начальному и конечному состояниям газа (источника работы), со значком 0 — к внешней среде.

Уравнение (7-1) показывает, что при заданном состоянии внешней среды *максимальная работа, которую можно получить от рассматриваемой системы, определяется только начальным состоянием газа (источника работы) и не зависит от характера процесса его изменения.*

Так как $\frac{1}{A}(U_1 - U_2)$ и $\frac{1}{A}T_0(S_1 - S_2)$ соответственно выражают работу газа в адиабатном и изотермическом процессах, то уравнение (7-1) может быть записано в следующем виде:

$$L_{\text{макс}} = L_{\text{адиаб}} - L_{\text{изот}} + p_0(V_1 - V_2). \quad (7-2)$$

Переход газа от начального состояния 1 с параметрами p_1 и t_1 к равновесному состоянию с внешней средой (точка 2) с параметрами $p_2 = p_0$ и $t_2 = t_0$ можно представить осуществляющимся посредством двух обратимых процессов: сначала адиабатического расширения с уменьшением температуры с t_1 до t_0 (среды) и давления с p_1 до $p_a < p_0$ (точка a), а затем изотермического сжатия при t_0 (от точки a до точки 2) с изменением давления с p_a до $p_2 = p_0$ (рис. 7-1).

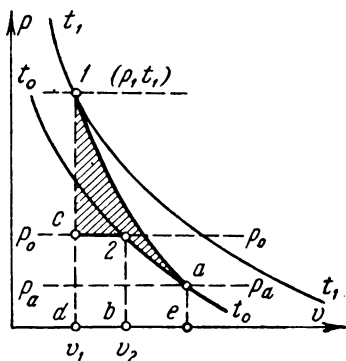


Рис. 7-1.

При этом максимальная работа $L_{\text{макс}}$ в системе координат p - v изобразится заштрихованной площадью $1-a-2-c$, так как работа адиабатного

расширения газа будет площадь $dlae$, изотермического сжатия — площадь $ae2b$ и работа вытеснения воздуха — площадь $dc2b$.

Рассмотрим частные случаи получения работы, когда неравновесность источника работы и внешней среды определяется наличием разности их давлений или разности температур, т. е. когда параметры газа и среды будут:

1-й случай: $p_1 > p_0$ и $t_1 = t_0$;

2-й случай: $p_1 = p_0$ и $t_1 > t_0$.

Работа газа при выравнивании давлений, т. е. максимальная работа сжатого газа. Начальные параметры сжатого газа обозначим через p_1 и t_1 , а внеш-

ней среды — через p_0 и t_0 . При рассматриваемых условиях $p_1 > p_0$ и $t_1 = t_0$.

Сжатый газ может осуществить максимальную работу в том случае, если его расширение будет обратимым, изотермическим ($t_1 = t_0$) и полным, при котором его давление уменьшится от p_1 до давления внешней среды p_0 .

Максимальная работа газа может быть определена по уравнению (7-1) или непосредственно из рассмотрения особенностей процесса расширения сжатого газа. В данном случае второй способ расчета является наиболее простым; он состоит в следующем.

Работа газа при его изотермическом расширении изобразится площадью $b12c$ (рис. 7-2). Часть этой работы (пл. $ba2c$) будет расходоваться при расширении газа на вытеснение воздуха (внешняя среда) при постоянном давлении p_0 при увеличении объема газа от v_1 до v_2 .

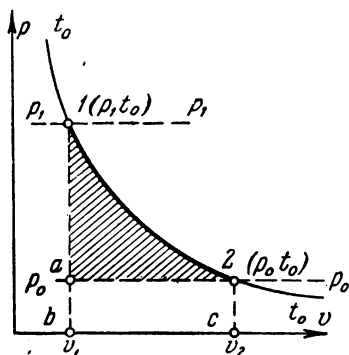


Рис. 7-2.

Тогда определяемая работа сжатого газа будет равна:

$$L_{\text{макс}} = \text{пл. } b12c - \text{пл. } ba2c = \text{пл. } a-1-2,$$

или

$$L_{\text{макс}} = p_1 v_1 \ln \frac{p_1}{p_0} - p_0 (v_2 - v_1) = p_1 v_1 \ln \frac{p_1}{p_0} - p_0 v_2 \left(1 - \frac{v_1}{v_2}\right),$$

но при изотермическом расширении газа (полном)

$$p_0 v_2 = p_1 v_1 \text{ и } \frac{v_1}{v_2} = \frac{p_2}{p_1} = \frac{p_0}{p_1};$$

тогда

$$L_{\text{макс}} = p_1 v_1 \left[\ln \frac{p_1}{p_0} + \frac{p_0}{p_1} - 1 \right]. \quad (7-3)$$

Работа газа при выравнивании температуры, т. е. максимальная работа горячего газа. Для данного случая ($p_1 = p_0$ и $t_1 > t_0$) обратимое изменение источника работы (горячего газа) от состояния с параметрами

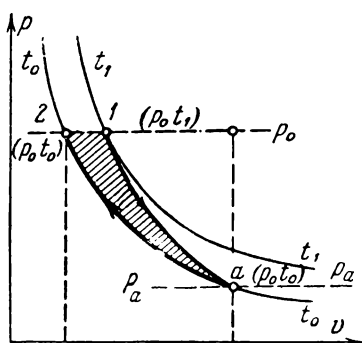


Рис. 7-3.

рами p_0, t_1 до состояния с параметрами p_0, t_0 может быть обеспечено сначала адиабатным расширением (процесс 1—а, рис. 7-3) до температуры t_0 , а затем изотермическим сжатием (процесс а—2) с повышением давления до p_0 . В результате этих процессов газ будет иметь состояние при параметрах p_0 и t_0 , равновесное с внешней средой. Полученная при этом максимальная работа изобразится заштрихованной площадью 1—а—2.

В данном случае уравнение максимальной работы (7-1)

$$AL_{\text{макс}} = U_1 - U_2 - T_0(S_1 - S_2) + Ap_0(V_1 - V_2)$$

примет следующий вид:

$$AL_{\text{макс}} = c_v G(T_1 - T_0) - GT_0 \left(c_p \ln \frac{T_1}{T_0} - AR \ln \frac{p_1}{p_0} \right) + + Ap_0 V_2 \left(\frac{V_1}{V_2} - 1 \right),$$

но при $p_1 = p_0$;

$$AR \ln \frac{p_1}{p_0} = 0$$

и

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_0}.$$

Тогда

$$AL_{\text{макс}} = c_v G(T_1 - T_0) - T_0 G c_p \ln \frac{T_1}{T_0} + AGRT_0 \left(\frac{T_1}{T_0} - 1 \right).$$

Если в последнем слагаемом правой части этого уравнения выражение AR заменить через $c_p - c_v$, то получим:

$$AL_{\text{макс}} = c_v GT_0 \left(\frac{T_1}{T_0} - 1 \right) - Gc_p T_0 \ln \frac{T_1}{T_0} + c_p GT_0 \left(\frac{T_1}{T_0} - 1 \right) - - c_v GT_0 \left(\frac{T_1}{T_0} - 1 \right),$$

или

$$AL_{\text{макс}} = -c_p GT_0 \ln \frac{T_1}{T_0} + c_p GT_0 \left(\frac{T_1}{T_0} - 1 \right)$$

и

$$AL_{\text{макс}} = c_p GT_0 \left(\frac{T_1}{T_0} - 1 - \ln \frac{T_1}{T_0} \right). \quad (7-4)$$

7-2. ПОТЕРЯ ПОЛЕЗНОЙ РАБОТЫ СИСТЕМЫ ВСЛЕДСТВИЕ НЕОБРАТИМОСТИ ПРОЦЕССА

Работа, производимая системой в заданных пределах ее изменений, зависит от особенностей процесса. Работа при необратимом изменении системы будет меньше, чем при обратимом. С увеличением степени необратимости процесса уменьшение работы и увеличение энтропии системы происходят в большей мере. В связи с этим как уменьшение работы, так и увеличение энтропии системы могут служить мерой необратимости процесса. Между уменьшением работы и увеличением энтропии системы имеется определенная зависимость, для установления которой рассмотрим некоторую расширенную систему, состоящую из рабочих тел (рабочей системы) и окружающей среды, действующей на рабочую систему. Подобная расширенная система, как уже говорилось в § 7-1, будет свободна от каких-либо внешних воздействий.

Допустим, что рабочая система, изменяясь, переходит из начального состояния 1 в конечное 2 в одном случае обратимым, а в другом — необратимым процессами. В обоих этих процессах одинаково будут изменяться энтропия рабочей системы ($\Delta S = S_2 - S_1$) и ее внутренняя энергия ($\Delta U = U_2 - U_1$).

Обозначим изменение энтропии окружающей среды через $\Delta S_{\text{ок}}$ при обратимом изменении рабочей системы и через $\Delta S_{\text{н}}$ при ее необратимом изменении.

Тогда при обратимом изменении рабочей системы для всей расширенной системы в целом будем иметь:

$$\Delta S_{\text{раб.сист}} + \Delta S_{\text{окр.среды}} = 0,$$

или

$$(S_2 - S_1) + \Delta S_{\text{ок}} = 0, \quad (a)$$

и при необратимом изменении рабочей системы

$$(S_2 - S_1) + \Delta S_{\text{н}} > 0. \quad (б)$$

Из соотношений (а) и (б) следует, что

$$\Delta S_{\text{н}} - \Delta S_{\text{об}} > 0$$

и

$$\Delta S_{\text{н}} - \Delta S_{\text{об}} = \Delta S, \quad (\text{в})$$

где ΔS представляет собой увеличение энтропии расширенной системы, вызванное необратимостью процесса.

Допустим, что при осуществлении обратимого и необратимого процессов рабочая система отдает окружающей среде в первом случае теплоту $Q_{\text{об}}$ и во втором теплоту $Q_{\text{н}}$. Так как температура T_0 окружающей среды остается постоянной, то

$$Q_{\text{об}} = T_0 \Delta S_{\text{об}} \text{ и } Q_{\text{н}} = T_0 \Delta S_{\text{н}}.$$

При этом $Q_{\text{н}}$ будет больше $Q_{\text{об}}$, так как $\Delta S_{\text{н}} > \Delta S_{\text{об}}$. Из предыдущих соотношений имеем:

$$Q_{\text{н}} - Q_{\text{об}} = T_0 (\Delta S_{\text{н}} - \Delta S_{\text{об}})$$

и на основании равенства (в)

$$Q_{\text{н}} - Q_{\text{об}} = T_0 \Delta S. \quad (\text{г})$$

Напишем для рассматриваемой рабочей системы уравнение первого закона термодинамики.

Для обратимого изменения рабочей системы будем иметь:

$$U_1 - U_2 = Q_{\text{об}} + AL_{\text{об}}$$

и для необратимого изменения

$$U_1 - U_2 = Q_{\text{н}} + AL_{\text{н}}.$$

Из этих уравнений следует:

$$A\Delta L = AL_{\text{об}} - AL_{\text{н}} = Q_{\text{н}} - Q_{\text{об}},$$

или согласно уравнению (2)

$$A\Delta L = T_0 \cdot \Delta S. \quad (7-5)$$

Равенство (7-5) показывает, что *потеря работы системы, вызванная необратимостью процесса ее изменения, равна произведению приращения энтропии системы на температуру окружающей среды.*

Соотношение (7-5) можно представить в следующем виде:

$$AL_H = AL_{об} - T_0 \cdot \Delta S,$$

или

$$AL_H = AL_{\max} - T_{\min} \cdot \Delta S. \quad (7-6)$$

Тогда работоспособность системы при необратимом ее изменении по отношению к ее работоспособности при обратимом изменении может быть выражена отношением

$$\eta = \frac{L_H}{L_{об}},$$

или

$$\eta = 1 - \frac{T_0 \cdot \Delta S}{AL_{об}}. \quad (7-7)$$

Пример 7-1. Определить максимальную работу 1 кг воздуха при давлении $p_1 = 20$ атм и температуре $T_1 = 800^\circ \text{K}$, если параметры внешней среды $p_0 = 1$ атм и $T_0 = 300^\circ \text{K}$. Теплоемкость c_p воздуха равна $0,24$ ккал/кг·град. Максимальная работа на основании уравнения (7-1) будет:

$$Al_{\max} = u_1 - u_0 - T_0 (s_1 - s_0) + Ap_0 (v_1 - v_0),$$

или

$$Al_{\max} = c_v (T_1 - T_0) - T_0 \left[c_p \ln \frac{T_1}{T_0} - AR \ln \frac{p_1}{p_0} \right] + AR p_0 \left(\frac{T_1}{p_1} - \frac{T_0}{p_0} \right)$$

и

$$Al_{\max} = c_p \left[\frac{1}{k} (T_1 - T_0) - T_0 \left(\ln \frac{T_1}{T_0} - \frac{AR}{c_p} \ln \frac{p_1}{p_0} + \frac{AR}{c_p} p_0 \left(\frac{T_1}{p_1} - \frac{T_0}{p_0} \right) \right) \right],$$

но так как

$$\frac{AR}{c_p} = \frac{k-1}{k},$$

то

$$Al_{\max} = c_p \left[\frac{1}{k} (T_1 - T_0) - T_0 \left(\ln \frac{T_1}{T_0} - \frac{k-1}{k} \ln \frac{p_1}{p_0} \right) + \frac{k-1}{k} p_0 \left(\frac{T_1}{p_1} - \frac{T_0}{p_0} \right) \right].$$

Тогда в рассматриваемом случае

$$Al_{\max} = 0,24 \left[\frac{800 - 300}{1,4} - 300 \cdot 2,303 \left(1 \lg \frac{800}{300} - 0,4 \lg \frac{20}{1} \right) + \frac{0,4}{1,4} \left(\frac{800}{20} - \frac{300}{1} \right) \right] = 59,1 \text{ ккал/кг}.$$

Пример 7-2. Определить максимальную работу 500 л воздуха при давлении $p_1 = 50$ ата и температуре $T_1 = 300^\circ \text{K}$, если параметры внешней среды $p_0 = 1$ ата и $T_0 = 300^\circ \text{K}$. В рассматриваемом примере имеется случай выравнивания давления источника работы (сжатый воздух), так как $p_1 > p_0$ и $T_1 = T_0 = 300^\circ \text{K}$.

Максимальная работа определится по формуле (7-3):

$$L_{\text{макс}} = GRT_0 \left[\ln \frac{p_1}{p_0} + \frac{p_0}{p_1} - 1 \right];$$

определим вес сжатого воздуха

$$G = \frac{p_1 v_1}{RT_1} = \frac{50 \cdot 10^4 \cdot \frac{500}{1000}}{29,27 \cdot 300} = 28,4 \text{ кг};$$

тогда

$$L_{\text{макс}} = 23,4 \cdot 29,27 \cdot 300 \left[2,303 \lg \frac{50}{1} + \frac{1}{50} - 1 \right] = 748 \text{ 900 кдж}.$$

Пример 7-3. Определить максимальную работу 1 кг воздуха при давлении $p_1 = 1$ ата и температуре $T_1 = 600^\circ \text{K}$, если параметры внешней среды $p_0 = 1$ ата и $T_0 = 300^\circ \text{K}$. Теплоемкость c_p воздуха равна $0,24 \text{ ккал/кг} \cdot \text{град}$. В рассматриваемом примере имеется случай выравнивания температуры источника работы, так как $p_1 = p_0 = 1$ ата и $T_1 > T_0$. По формуле (7-4) получим:

$$\begin{aligned} Al_{\text{макс}} &= c_p T_0 \left(\frac{T_1}{T_0} - 1 - \ln \frac{T_1}{T_0} \right) = \\ &= 0,24 \cdot 300 \left(\frac{600}{300} - 1 - 2,303 \lg \frac{600}{300} \right) = 21,6 \text{ ккал/кг}. \end{aligned}$$

Тогда

$$l_{\text{макс}} = 427 \cdot 21,6 = 9 \text{ 223 кдж/кг}.$$

ГЛАВА ВОСЬМАЯ

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ

8-1. ОБЩЕЕ ЗНАЧЕНИЕ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ ТЕРМОДИНАМИКИ. ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ДОКАЗАТЕЛЬСТВ

Физические величины — внутренняя энергия, энтальпия, энтропия и др., являясь функциями состояния газа, принимают для каждого состояния определенные значения, находящиеся между собой в строгом соответствии. Основные законы термодинамики позволяют вывести уравнения, определяющие значения этих величин для отдельных состояний газа.

Эти соотношения имеют широкое применение при теоретических и экспериментальных исследованиях физических свойств реальных газов и при исследовании многих процессов.

Дифференциальные уравнения термодинамики позволяют по данным экспериментальных исследований тех или иных функций состояния вывести уравнение состояния реальных газов или решить обратную задачу — вычислить по уравнению состояния значения этих функций. Дифференциальные уравнения позволяют также вывести соотношения, устанавливающие зависимость между теплоемкостями c_p и c_v реального газа и зависимость теплоемкостей c_v и c_p от объема и давления. Формула зависимости c_p от давления позволяет вычислить поправки к теплоемкости газа при высоких давлениях, что имеет существенное значение. Отмеченное далеко не полно показывает общее значение дифференциальных уравнений термодинамики; оно настолько велико, что вполне можно сказать, что без применения дифференциальных уравнений невозможно изложить термодинамику на современном научном уровне.

Заслуживает внимания тот факт, что в первых русских учебниках по термодинамике (начало 70-х годов прошлого столетия) дифференциальные уравнения термодинамики имели применение, хотя в то время эта теория была еще в зачаточном состоянии.

Принятая постановка и построение теории настоящего раздела термодинамики коренным образом отличаются от общепринятых. За основу построения этой теории выбраны не независимые параметры, а внутренняя энергия газа, которая благодаря своим термодинамическим свойствам позволяет всю теорию дифференциальных уравнений термодинамики построить как прямое и последовательное развитие некоторых основных положений. В результате получается стройно развивающаяся теория с простыми и короткими выводами и доказательствами основных уравнений и формул.

Все выводы в настоящей главе проводятся в основном двумя методами. Обобщение методов доказательств тоже способствует как упрощению всей теории в целом, так и отдельным ее положений.

Основные методы доказательств. При применении первого метода доказательств составляется уравнение полного

дифференциала одной из функций состояния (обычно — энтропии). Поскольку состояние газа определяется двумя независимыми параметрами, то эти уравнения будут двухчленными, имеющими следующий общий вид:

$$dz = Xdx + Ydy.$$

Из этого уравнения на основании свойств коэффициентов полного дифференциала получим:

$$\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y.$$

Это уравнение имеет широкое применение при исследовании физических свойств реальных газов. Так, например, посредством этого уравнения выводятся формулы частных производных внутренней энергии $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T$ и $\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T$, формулы для $\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T$ и $\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T$ и многие другие.

При применении второго метода доказательств составляются, исходя из различных положений, тождественные уравнения полного дифференциала одной и той же термодинамической функции состояния при одних и тех же независимых переменных.

Положим, что эти уравнения имеют вид:

$$dz = X_1 dx + Y_1 dy$$

и

$$dz = X_2 dx + Y_2 dy.$$

Следствием этих уравнений будут уравнения:

$$X_1 = X_2 \text{ и } Y_1 = Y_2.$$

Этот метод тоже часто применяется при исследовании физических свойств реальных газов. В настоящей главе он будет использован при выводе формул частных производных энтропии, энтальпии, свободной энергии, термодинамического изобарного потенциала и многих других.

8-2. ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ ПЕРВОГО ЗАКОНА ТЕРМОДИНАМИКИ

Основное уравнение первого закона термодинамики

$$dq = du + A p dv$$

в зависимости от выбранных независимых параметров pv , vT и pT принимает различный вид. Вывод этих урав-

нений состоит в том, что в основное уравнение первого закона подставляются значения полного дифференциала внутренней энергии при соответствующих независимых параметрах согласно уравнениям:

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial p} \right)_v dp + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_p dv;$$

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

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial u}{\partial p} \right)_T dp.$$

Дифференциальное уравнение первого закона термодинамики при независимых параметрах p и v . Подставив в основное уравнение первого закона термодинамики значение полного дифференциала внутренней энергии при независимых параметрах p и v , получим:

$$dq = \left(\frac{\partial u}{\partial p} \right)_v dp + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_p dv + A p dv,$$

или

$$dq = \left(\frac{\partial u}{\partial p} \right)_v dp + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_p + A p \right] dv. \quad (8-1)$$

Дифференциальное уравнение первого закона при независимых параметрах v и T . Подставив в основное уравнение dq значение du при независимых параметрах v и T , найдем:

$$dq = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + A p \right] dv. \quad (8-1')$$

Дифференциальное уравнение первого закона термодинамики при независимых параметрах p и T . Подставив в основное уравнение dq значение du при независимых параметрах p , T и значение dv при тех же параметрах, получим:

$$dq = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial u}{\partial p} \right)_T dp + A p \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T dp \right]$$

и

$$dq = \left[\left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_p + A p \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dT + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial p} \right)_T + A p \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \right] dp. \quad (8-1'')$$

Уравнения (8-1), (8-1') и (8-1'') будут являться исходными во многих исследованиях. В частности, эти уравнения позволяют показать, что теплота не представляет собой функции состояния или, иначе, что dq не полный дифференциал, а бесконечно малое количество теплоты, сообщаемое газу в элементарном процессе, зависящее от его особенностей.

Действительно, если dq был бы полным дифференциалом, то как следствие уравнения (8-1) существовало бы (на основании свойств коэффициентов уравнения полного дифференциала) соотношение

$$\frac{\partial}{\partial v} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial p} \right)_v \right]_p = \frac{\partial}{\partial p} \left\{ \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_p + Ap \right] \right\}_v,$$

но оно не имеет места, так как $A \neq 0$.

8-3. ФОРМУЛЫ ЧАСТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ВНУТРЕННЕЙ ЭНЕРГИИ

Формулы, выводимые в настоящем параграфе, дают основание для построения всей теории дифференциальных уравнений термодинамики. Уравнения, которые будут установлены в дальнейшем, по существу являются следствиями формул частных производных внутренней энергии.

При выводе этих формул целесообразно сначала определить $\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T$ и $\left(\frac{\partial u}{\partial p} \right)_T$, а затем уже остальные формулы, так как в некоторые из них входят значения этих производных.

Частная производная внутренней энергии $\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T$. В общем выражение полного дифференциала энтропии $ds = \frac{dq}{T}$ подставим значение dq при независимых параметрах v и T [уравнение (8-1')]. При этом найдем:

$$ds = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + Ap \right] dv.$$

Так как ds — полный дифференциал, то

$$\frac{\partial}{\partial v} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v \right]_T = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + Ap \right] \right\}_v,$$

или

$$\frac{1}{T} \cdot \frac{\partial^2 u}{\partial v \cdot \partial T} = -\frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + Ap \right] + \frac{1}{T} \left[\frac{\partial^2 u}{\partial T \cdot \partial v} + A \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \right],$$

откуда после умножения на T^2 и сокращения на вторую производную внутренней энергии находим:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = A \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right]. \quad (8-2)$$

Частная производная внутренней энергии $\left(\frac{\partial u}{\partial p} \right)_T$. Подставив в выражение полного дифференциала энтропии $ds = \frac{dq}{T}$ значение dq при независимых параметрах p и T [см. уравнение (8-1'')], найдем:

$$\begin{aligned} ds = & \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_p + Ap \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dT + \\ & + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial p} \right)_T + Ap \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \right] dp. \end{aligned}$$

Из этого уравнения на основании свойств коэффициентов полного дифференциала получим:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial p} \left\{ \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_p + Ap \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] \right\}_T = \\ = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial p} \right)_T + Ap \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \right] \right\}_p, \end{aligned}$$

откуда

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} \left[\frac{\partial^2 u}{\partial p \cdot \partial T} + A \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p + Ap \frac{\partial^2 v}{\partial p \cdot \partial T} \right] = \\ = -\frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial p} \right)_T + Ap \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \right] + \frac{1}{T} \left[\frac{\partial^2 u}{\partial T \cdot \partial p} + Ap \frac{\partial^2 v}{\partial T \cdot \partial p} \right]. \end{aligned}$$

Умножив обе части этого уравнения на T^2 и сократив вторые производные внутренней энергии и объема, получим:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p} \right)_T = -A \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \right]. \quad (8-3)$$

Частная производная внутренней энергии $\left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v$. Так как эта частная производная внут-

ренной энергии представляет собой изохорную теплоемкость, то

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = c_v. \quad (8-4)$$

Частная производная внутренней энергии $\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p$. Уравнение (8-1'') для изобарного процесса примет вид:

$$dq_p = \left[\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p + Ap\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right]dT_p,$$

откуда

$$\frac{\partial q_p}{\partial T_p} = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p + Ap\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p,$$

или

$$c_p = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p + Ap\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p;$$

из этого уравнения имеем:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p = c_p - Ap\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \quad (8-5)$$

В табл. 8-1 приведены формулы частных производных внутренней энергии.

Таблица 8-1

Частные производные внутренней энергии

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T &= A \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p \right] \\ \left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T &= -A \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \right] \\ \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p &= c_v \\ \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p &= c_p - Ap \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \end{aligned}$$

8-4. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ ТЕПЛОТЫ, ЭНТРОПИИ, ЭНТАЛЬПИИ, СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ И ИЗОБАРНОГО ПОТЕНЦИАЛА

Дифференциальные уравнения теплоты. Подставив в уравнения (8-1') и (8-1'') значения входящих в них частных производных внутренней энергии, получим диф-

дифференциальные уравнения теплоты при различных независимых параметрах.

При независимых параметрах v и T

$$dq = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + Ap \right] dv;$$

но

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

и

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = A \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right];$$

тогда

$$dq = c_v dT + \left\{ A \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] + Ap \right\} dv,$$

или

$$dq = c_v dT + AT \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv. \quad (8-6)$$

При независимых параметрах T и p

$$dq = \left[\left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_p + Ap \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dT + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial p} \right)_T + Ap \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \right] dp;$$

но

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_p = c_p - Ap \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

и

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p} \right)_T = -A \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \right];$$

тогда

$$dq = \left[c_p - Ap \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p + Ap \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dT + \left[-AT \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - Ap \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T + Ap \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \right] dp,$$

или

$$dq = c_p dT - AT \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp. \quad (8-6')$$

Дифференциальные уравнения энтропии. Дифференциальные уравнения энтропии находятся при подстановке в формулу $ds = \frac{dq}{T}$ значений dq при различных независимых параметрах согласно уравнениям (8-6) и (8-6'),

При этом получим:

$$ds = \frac{c_v}{T} dT + A \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv \quad (8-7)$$

и

$$ds = \frac{c_p}{T} dT - A \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp. \quad (8-7')$$

Частные производные энтропии определяются вторым методом — методом сравнения коэффициентов тождественных уравнений.

Сравнивая уравнение (8-7) с тождественным уравнением $ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T dv$, находим:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = \frac{c_v}{T} \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = A \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v. \quad (8-8)$$

При сравнении же уравнения (8-7') с тождественным уравнением $ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T dp$ будем иметь:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = \frac{c_p}{T} \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T = -A \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p. \quad (8-8')$$

Дифференциальные уравнения энтальпии. Выведем дифференциальное уравнение энтальпии при независимых параметрах p и T , используемое при исследовании процесса дросселирования реальных газов и эффекта Джоуля — Томсона. Это уравнение выводится путем подстановки в общее соотношение $di = dq + A v dp$ значения dq при независимых параметрах p и T [см. уравнение (8-6')]. При этом получим:

$$di = c_p dT - AT \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp + A v dp,$$

или

$$di = c_p dT + A \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp. \quad (8-9)$$

Частные производные энтальпии определяются при сравнении уравнения (8-9) с тождественным уравнением $di = \left(\frac{\partial i}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial i}{\partial p} \right)_T dp$. При этом найдем:

$$\left(\frac{\partial i}{\partial T} \right)_p = c_p \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial i}{\partial p} \right)_T = A \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right]. \quad (8-10)$$

Дифференциальные уравнения свободной энергии
Из общего выражения свободной энергии $F = u - Ts$ [см. формулу (5-16)] имеем:

$$dF = du - Tds - sdT,$$

но так как

$$du = dq - A p dv = Tds - A p dv,$$

то

$$dF = -A p dv - sdT. \quad (8-11)$$

Частные производные свободной энергии находятся путем сравнения этого уравнения с тождественным уравнением

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial v} \right)_T dv + \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_v dT.$$

При этом будем иметь:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial v} \right)_T = -A p \text{ и } \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_v = -s. \quad (8-12)$$

Дифференциальные уравнения изобарного потенциала. Из общего выражения изобарного потенциала $Z = i - Ts$ [см. формулу (5-19)] находим:

$$dZ = di - Tds - sdT;$$

но

$$di = dq + A v dp = Tds + A v dp;$$

тогда

$$dZ = Tds + A v dp - Tds - sdT,$$

или

$$dZ = A v dp - sdT. \quad (8-13)$$

Частные производные изобарного потенциала определяются путем сравнения этого уравнения с тождественным уравнением $dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_p dT$. При этом получим:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial p} \right)_T = A v \text{ и } \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_p = -s. \quad (8-14)$$

Дифференциальные уравнения свободной энергии и термодинамического изобарного потенциала используются в термохимии.

8-5. НЕКОТОРЫЕ ФОРМУЛЫ ТЕПЛОЕМКОСТИ ГАЗА

Некоторые общие формулы теплоемкостей c_v и c_p могут быть получены из соотношений (8-8) и (8-8'). Будем иметь:

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

Зависимость между теплоемкостями c_p и c_v реального газа. Зависимость между теплоемкостями c_p и c_v может быть установлена из уравнения (8-6): $dq = c_v dT + AT \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv$. Это уравнение для изобарного процесса примет вид:

$$dq_p = c_v dT_p + AT \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv_p,$$

или

$$\frac{dq_p}{dT_p} = c_v + AT \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \frac{dv_p}{dT_p},$$

откуда

$$c_p = c_v + AT \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p. \quad (8-15)$$

Формула (8-15) может быть представлена в другом виде.

Из общей формулы (1-21):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v = -1$$

находим:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v = - \frac{1}{\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T}$$

и

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v} = - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T.$$

Подставив значение $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$ в формулу (8-15), получим:

$$c_p - c_v = - AT \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p^2. \quad (8-15')$$

Зависимость теплоемкостей газа c_p и c_v от давления и объема. Для установления зависимости теплоемкости c_p от давления и теплоемкости c_v от объема возьмем дифференциальные уравнения энтропии (8-7') и (8-7):

$$ds = \frac{c_p}{T} dT - A \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp$$

и

$$ds = \frac{c_v}{T} dT + A \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv.$$

Так как ds — полный дифференциал, то из первого уравнения найдем:

$$\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{c_p}{T} \right)_T = \frac{\partial}{\partial T} \left[-A \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right]_p$$

или

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_T = -A \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p,$$

откуда

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_T = -AT \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p. \quad (8-16)$$

Из второго уравнения будем иметь:

$$\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{c_v}{T} \right)_T = \frac{\partial}{\partial T} \left[A \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \right]_v$$

или

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial c_v}{\partial v} \right)_T = A \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v,$$

откуда

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v} \right)_T = AT \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v. \quad (8-17)$$

Поскольку в формулы (8-16) и (8-17) входят частные производные параметров, то характер зависимости теплоемкости c_p от давления и теплоемкости c_v от объема в каждом отдельном случае будет определяться выбранным при исследовании и подсчетах уравнением состояния реального газа.

Теплоемкости реальных газов при высоких давлениях довольно значительно зависят от давления. При этом в большей мере зависит от давления теплоемкость c_p .

С увеличением температуры влияние давления на теплоемкость уменьшается.

Формула (8-16) позволяет вычислить при высоких давлениях теплоемкость c_p реального газа. Из этой формулы имеем:

$$c_p = c_{p_0} - AT \int_0^p \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p dp,$$

или иначе:

$$c_p = c_{p_0} + \Delta c_p,$$

где c_{p_0} относится к низким давлениям, при которых теплоемкость от давления не зависит. Теплоемкость c_{p_0} вычисляется как теплоемкость идеального газа; Δc_p — поправка к теплоемкости при высоких давлениях.

Формула (8-16) применяется также при составлении по экспериментальным исследованиям теплоемкости c_p уравнения состояния реальных газов.

8-6. ПРИЛОЖЕНИЕ ОБЩИХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ К ИДЕАЛЬНОМУ ГАЗУ

Общие дифференциальные уравнения в применении к идеальному газу позволяют установить физические особенности этого газа и относящиеся к нему расчетные уравнения.

1. Применение к идеальному газу формул (8-2) и (8-3) позволяет установить закон Джоуля. Согласно этому закону внутренняя энергия идеального газа не зависит от объема и давления, т. е. для этого газа

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

Формулы (8-2) и (8-3) для идеального газа, для которого

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{v}; \quad \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p}; \quad \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = -\frac{RT}{p^2},$$

примут вид:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = A \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] = A \left[T \frac{R}{v} - p \right] = 0$$

и

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T = -A \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \right] = -A \left[T \frac{R}{p} - p \frac{RT}{p^2} \right] = 0.$$

2. Покажем, что общее дифференциальное уравнение энтропии (8-7) в применении к идеальному газу перейдет в уравнение (6-1).

Действительно, уравнение (8-7):

$$ds = \frac{c_v}{T} dT + A \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv$$

для идеального газа, для которого $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v}$, примет вид:

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + AR \frac{dv}{v},$$

откуда

$$\Delta s = c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + AR \ln \frac{v_2}{v_1}.$$

3. Покажем, что общее дифференциальное уравнение (8-6):

$$dq = c_v dT + AT \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv$$

для идеального газа перейдет в уравнение (3-3'''):

$$dq = c_v dT + A p dv.$$

Действительно, для идеального газа $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v}$, а при этом уравнение (8-6) примет вид:

$$dq = c_v dT + AT \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv = c_v dT + AT \frac{R}{v} dv,$$

или

$$dq = c_v dT + A p dv.$$

Нетрудно также показать, что общее дифференциальное уравнение (8-6'):

$$dq = c_p dT - AT \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp$$

при применении его к идеальному газу переходит в уравнение (3-1^{IV}):

$$dq = c_p dT - A v dp.$$

4. Докажем, что теплоемкости c_p и c_v идеального газа не зависят от давления и объема.

Нетрудно видеть, что согласно уравнению Клапейрона вторые производные

$$\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p = 0 \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v = 0,$$

но тогда формулы (8-16) и (8-17) примут вид:

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

Эти соотношения показывают, что

$$c_p \neq f(p) \quad \text{и} \quad c_v \neq f(v).$$

5. Покажем, что общая формула (8-15):

$$c_p - c_v = AT \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$

для идеального газа переходит в формулу Майера: $c_p - c_v = AR$. Для идеального газа

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v}.$$

Тогда

$$c_p - c_v = AT \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = AT \frac{R}{p} \cdot \frac{R}{v} = AR.$$

8-7. НЕКОТОРЫЕ ПРИЛОЖЕНИЯ ОБЩИХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Взаимосвязь между функциями состояния и параметрами обуславливается физическими особенностями реальных газов. Уравнение состояния, отображая физические свойства газов, должно поэтому позволять проводить вычисление всех физических величин. Это обстоятельство обеспечивает и обратную постановку вопроса, а именно: составление уравнения состояния по данным экспериментальных исследований одной из функций состояния.

Решение этих задач основывается на применении дифференциальных уравнений термодинамики.

Общий метод вычисления физических величин реального газа по уравнению состояния.

1. Внутренняя энергия газа определяется по формуле (8-2): $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = A \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p \right]$, в которую подставляется значение производной $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$, вычисленной по взятому уравнению состояния реального газа. После интегрирования полученного при этом уравнения находят значение внутренней энергии газа. Константа интегрирования определяется по краевым условиям.

2. По найденному уравнению внутренней энергии газа определяется его изохорная теплоемкость по формуле

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

3. По изохорной теплоемкости находится изобарная теплоемкость газа по формуле (8-15):

$$c_p - c_v = AT \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v.$$

Производные $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ и $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$, входящие в эту формулу, вычисляются по уравнению состояния.

4. Определяется энтальпия газа по формуле (8-8)

$$i = u + A p v.$$

5. Вычисляется энтропия газа по формуле

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

в которую подставляют значение частной производной $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$, определенной по уравнению состояния. После интегрирования полученного уравнения находят энтропию газа. Константа интегрирования определяется при некоторых краевых условиях.

Метод составления уравнения состояния реального газа по данным экспериментальных исследований изобарной теплоемкости. На основании экспериментальных данных составляется уравнение

$$c_p = f(p, T).$$

Согласно этому уравнению вычисляется значение производной $\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T$, которое подставляется в уравнение (8-16):

$$AT\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p = -\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T,$$

откуда

$$\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p = -\frac{1}{AT}\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T.$$

После двукратного интегрирования этого уравнения и вычисления констант интегрирования находят уравнение вида:

$$f(p, v, T) = 0.$$

Пример 8-1. Показать, что теплоемкость c_v вандерваальсовского газа не зависит от объема.

Зависимость теплоемкости c_v от объема устанавливается формулой (8-17):

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

По уравнению Ван-дер-Ваальса

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) = \frac{RT}{v-b},$$

и тогда

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b} \text{ и } \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v = 0.$$

Но при этом

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = 0 \text{ и, следовательно, } c_v \neq f(v).$$

Пример 8-2. Показать, что изохора идеального газа в системе координат Tp является прямой линией, проходящей через начало координат с наклоном (угол α) к оси абсцисс (ось p), зависящим от величины объема.

Тангенс угла α будет равен:

$$\operatorname{tg} \alpha = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v,$$

но так как для идеального газа $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v = \frac{v}{R}$, то

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{v}{R} = \text{const.}$$

Это соотношение показывает, что изохора в рассматриваемой системе координат является прямой линией с наклоном к оси абсцисс, зависящим от величины объема v .

Пример 8-3. Вывести уравнение полного дифференциала внутренней энергии вандерваальсовского газа при независимых параметрах T и v .

При независимых параметрах T и v будем иметь:

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

но

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

и

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = A \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right].$$

Из уравнения Ван-дер-Ваальса находим:

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

и

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{v-b};$$

тогда

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = A \left[T \frac{R}{v-b} - \frac{RT}{v-b} + \frac{a}{v^2} \right] = A \frac{a}{v^2}.$$

Подставляя в выражение полного дифференциала du найденные значения $\left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v$ и $\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T$, получаем:

$$du = c_v dT + A \frac{a}{v^2} dv.$$

Пример 8-4. Вывести уравнение адиабаты вандерваальсовского газа.

Уравнение (8-7):

$$ds = \frac{c_v}{T} dT + A \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv$$

для адиабатного процесса примет вид:

$$c_v \frac{dT}{T} + A \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv = 0.$$

Но так как согласно уравнению Ван-дер-Ваальса

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

то предыдущее уравнение примет вид:

$$c_v \frac{dT}{T} + AR \frac{dv}{v-b} = 0.$$

Принимая для вандерваальсовского газа $c_v = \text{const}$, из предыдущего уравнения имеем:

$$c_v \ln T + AR \ln (v-b) = \text{const},$$

или

$$\ln T^{c_v} (v-b)^{AR} = \text{const}$$

и

$$T^{c_v} (v-b)^{AR} = \text{const}.$$

Пример 8-5. Определить разность теплоемкостей для газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса.

Подставим в уравнение (8-15):

$$c_p - c_v = AT \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$$

значения производных $\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$ и $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$.

По уравнению Ван-дер-Ваальса будем иметь:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{v-b} \text{ и } \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p - \frac{a}{v^2} + \frac{2ab}{v^3}}.$$

Тогда

$$c_p - c_v = AT R \frac{R}{(v-b) \left(p - \frac{a}{v^2} + \frac{2ab}{v^3} \right)};$$

но так как

$$TR = \left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v-b),$$

то

$$c_p - c_v = AR \frac{\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v-b)}{(v-b) \left(p - \frac{a}{v^2} + \frac{2ab}{v^3} \right)}$$

и

$$c_p - c_v = AR \frac{p + \frac{a}{v^2}}{p - \frac{a}{v^2} + \frac{2ab}{v^3}}.$$

Пример 8-6. Вывести формулу

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

По формуле (8-11): $dF = -s dT - A p dv$. Так как dF — полный дифференциал, то

$$\frac{\partial}{\partial v} (-s)_T = \frac{\partial}{\partial T} (-A p)_v,$$

откуда

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

Пример 8-7. Вывести формулу

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

Полный дифференциал внутренней энергии можно определить по формуле $du = dq - A p dv$ или $du = T ds - A p dv$, откуда

$$\frac{\partial}{\partial v} (T)_s = \frac{\partial}{\partial s} (-A p)_v,$$

или

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

Пример 8-8. Вывести формулу

$$\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_p = \frac{T}{c_p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_p.$$

Эта формула используется в разделе истечения газа:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_p &= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_p \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_p T \left(\frac{\partial T}{T \cdot \partial s}\right)_p = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_p T \left(\frac{\partial T}{\partial Q}\right)_p = \\ &= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_p T \frac{1}{\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p} = \frac{T}{c_p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_p. \end{aligned}$$

Итак,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_p = \frac{T}{c_p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_p.$$

Пример 8-9. Вывести соотношение

$$\left(\frac{\partial p}{\partial p}\right)_s \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_p \cdot \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_p = -1.$$

Напишем общее выражение полного дифференциала давления при независимых параметрах s и p :

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

Применив это соотношение к изобарному процессу, найдем:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial p} \right)_s dp_p + \left(\frac{\partial p}{\partial s} \right)_p ds_p = 0,$$

откуда

$$\left(\frac{\partial p}{\partial p} \right)_s \frac{dp_p}{ds_p} + \left(\frac{\partial p}{\partial s} \right)_p = 0,$$

или

$$\left(\frac{\partial p}{\partial p} \right)_s \left(\frac{\partial p}{\partial s} \right)_p = - \left(\frac{\partial p}{\partial s} \right)_p$$

и

$$\left(\frac{\partial p}{\partial p} \right)_s \left(\frac{\partial p}{\partial s} \right)_p = - \frac{1}{\left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_p}.$$

Тогда

$$\left(\frac{\partial p}{\partial p} \right)_s \left(\frac{\partial p}{\partial s} \right)_p \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_p = -1.$$

Эта формула используется при выводе некоторых соотношений в главе об истечении газа.

Подобные соотношения могут быть выведены этим же методом и для других любых трех параметров газа.

Пример 8-10. Определить коэффициент термического расширения идеального газа.

В формулу $\alpha = \frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$ подставим значения для идеального газа частной производной $\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p_0}$ и объема $v_0 = \frac{R \cdot 273}{p_0}$. При этом найдем:

$$\alpha = \frac{p_0}{R \cdot 273} \cdot \frac{R}{p_0} = \frac{1}{273}.$$

Пример 8-11. Вывести уравнение состояния водяного пара, для которого на основании экспериментальных исследований зависимость теплоемкости c_p от давления и температуры дается уравнением

$$c_p = \alpha + \beta T + \frac{\gamma}{T^2} + \frac{c_1 p}{T^4} + \frac{c_2 (p + 2 \cdot 10^4)^{3,2} - c_3}{T^{15}},$$

где $\alpha = 0,345$; $\beta = 0,000197$; $\gamma = 550$; $c_1 = 3,2 \cdot 10^4$; $c_2 = 2,83 \cdot 10^{22}$; $c_3 = 1,64 \cdot 10^{36}$.

Определяем согласно этому уравнению частную производную $\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T$. Будем иметь:

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = \frac{c_1}{T^4} + \frac{3,2c_2(p + 2 \cdot 10^4)^{2,2}}{T^{15}}.$$

Подставив это значение в формулу (8-16):

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = -AT \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p,$$

получим:

$$A \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p = -\frac{c_1}{T^5} - \frac{3,2c_2(p + 2 \cdot 10^4)^{2,2}}{T^{16}}.$$

После двукратного интегрирования этого уравнения будем иметь:

$$A \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{c_1}{4T^4} + \frac{3,2c_2(p + 2 \cdot 10^4)^{2,2}}{15T^{15}} + \varphi(p) \quad (a)$$

и

$$Av = -\frac{c_1}{3 \cdot 4T^3} - \frac{3,2c_2(p + 2 \cdot 10^4)^{2,2}}{14 \cdot 15T^{14}} + T\varphi(p) + \psi(p). \quad (б)$$

Определим значения величин $\psi(p)$ и $\varphi(p)$. При высоких температурах первые два члена уравнений (a) и (б), являются величинами достаточно малыми. Кроме этого, при этих условиях уравнение (б) будет приближаться к уравнению состояния идеального газа, а при этом в нем $\psi(p) = 0$.

Тогда уравнение (a) примет вид:

$$A \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \varphi(p);$$

но для идеального газа $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p}$; тогда

$$\varphi(p) = \frac{AR}{p}.$$

Подставив значения $\varphi(p)$ и $\psi(p)$ в уравнение (б), найдем:

$$v = \frac{RT}{p} - \frac{c_1}{3 \cdot 4AT^3} - \frac{3,2c_2(p + 2 \cdot 10^4)^{2,2}}{14 \cdot 15AT^{14}}.$$

Подставляя в это уравнение значения коэффициентов c_1 и c_2 , а также значения $R = 47,06$ и $A = 1/427$, получаем:

$$pv = 47,06T - \frac{1,139p}{\left(\frac{T}{100}\right)^3} - \frac{11\,615p \left(\frac{p}{10^4} + 2\right)^{2,2}}{\left(\frac{T}{100}\right)^4}.$$

Это уравнение было выведено Эйхельбергом в 1917 г.

ГЛАВА ДЕВЯТАЯ ТЕЧЕНИЕ ГАЗОВ

9-1. ВВЕДЕНИЕ

Изучение процессов движения газов по каналам имеет большое практическое значение. Эти процессы осуществляются во многих машинах, аппаратах и приборах. На общих данных и положениях теории истечения строятся теория и расчеты лопаточных, реактивных и других машин. Значение быстро развивающейся общей теории газового потока особенно возросло в настоящее время в связи с исключительно высокими темпами развития реактивных двигателей, паровых и газовых турбин и нагнетателей.

Общая теория газового потока не только дает основание для изучения многих процессов и их расчетов, но и устанавливает условия, которые влияют на эти процессы и их эффективность. Так, применительно к процессу истечения газа общая теория позволяет решить основную задачу термодинамического исследования, состоящую в определении скорости истечения газа и его секундного расхода; она позволяет решить также вопрос о выборе в зависимости от заданных условий типа сопла.

Развитие теории газового потока многим обязано работам русских ученых и прежде всего работам проф. Жуковского, акад. Чаплыгина и их учеников.

Термодинамическая теория газового потока строится при определенных принятых условиях и на ряде основных термодинамических положений.

При исследовании газового потока принимается, что его течение осуществляется без теплообмена (адиабатное) и что оно является установившимся, когда через каждое поперечное сечение канала протекает в единицу времени одно и то же весовое количество газа. При таком течении в каждой точке канала газ имеет определенные, не изменяющиеся во времени параметры. Кроме того, допускается, что во всех точках поперечного сечения канала имеется одна и та же скорость газа. Тогда условия неразрывности струи или, иначе, условия установившегося движения газа можно выразить следующим соотношением:

$$G = \frac{f w}{v} = \frac{f_1 w_1}{v_1} = \frac{f_2 w_2}{v_2} = \dots = \text{const.} \quad (9-1)$$

В этих формулах: G — расход газа, кг/сек ; f , f_1 , f_2 — площади поперечных сечений канала, м^2 ; v , v_1 , v_2 —

удельные объемы, $\text{м}^3/\text{кг}$, соответствующие состояниям газа в отдельных сечениях; $\omega, \omega_1, \omega_2 \dots$ — скорости газа в отдельных сечениях канала, $\text{м}/\text{сек}$.

Исходными уравнениями при построении теории газового потока являются также основные уравнения первого закона термодинамики (3-10) и (3-3):

$$dq = di + A \frac{d\omega^2}{2g} \quad \text{и} \quad dq = di - A v dp.$$

9-2. СКОРОСТЬ ЗВУКА

В установлении характерных особенностей газового потока большое значение имеет скорость звука. Это обуславливается тем, что некоторые особенности течения газа определяются степенью его сжимаемости, а скорость звука зависит от сжимаемости газа. Напомним основные понятия, относящиеся к звуку и скорости его распространения, устанавливаемые в физике.

Изменение состояния отдельной части газовой среды, вызванное какими-либо причинами, распространяется с некоторой скоростью в остальной ее части. Скорость распространения упругих деформаций, т. е. скорость звука, зависит от состояния и природы газа. Скорость звука в газе, обладающем меньшей сжимаемостью, больше, чем в газе с большей сжимаемостью. Следовательно, скорость звука является некоторой характеристикой сжимаемости газа; она показывает, как велико изменение плотности газа при изменении давления. В связи с этим при возрастании температуры, а следовательно, при уменьшении сжимаемости газа скорость звука увеличивается. Скорость звука определяется по формуле¹

$$a = \sqrt{gkpv} = \sqrt{gkRT}. \quad (9-2)$$

Формула (9-2) показывает, что *скорость звука зависит от природы газа и является прямой функцией температуры.*

Для воздуха ($k=1,4$; $R=29,27$) эта формула принимает вид:

$$a = 20 \sqrt{T}. \quad (9-3)$$

¹ Эта формула выводится в курсе физики.

9-3. ОСНОВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ИСТЕЧЕНИЯ ГАЗА ЧЕРЕЗ СОПЛА И ДИФФУЗОРЫ

Общие соотношения. Уравнения первого закона термодинамики (3-10) и (3-3) позволяют установить основные особенности течения газа по каналам.

Предварительно заметим, что приращение кинетической энергии газа $\frac{dw^2}{2g}$ при его движении по каналу, которое может быть использовано в машинах и превращено в другие виды энергии, называется располагаемой работой и обозначается dl .

Тогда

$$\frac{dw^2}{2g} = dl. \quad (9-4)$$

При этом основное уравнение энергии газового потока (3-10) примет вид:

$$dq = di + Adl. \quad (9-5)$$

Из сравнения уравнений (3-10) и (9-5) следует, что

$$dl = -vdp$$

и

$$dl = \frac{dw^2}{2g} = -vdp, \quad (9-6)$$

или

$$\frac{wdw}{g} = -vdp. \quad (9-6')$$

Это равенство показывает, что *при движении газа знаки dw и dp всегда противоположны*, т. е. если при движении газа по каналу его давление уменьшается (газ расширяется), то его кинетическая энергия, а следовательно, и скорость будут увеличиваться, если же давление газа будет возрастать (газ сжимается), то его кинетическая энергия и скорость будут уменьшаться.

Если принять, что движение газа происходит при адиабатных условиях, то увеличение или уменьшение давления газа будет сопровождаться увеличением в первом случае и уменьшением во втором его температуры, а следовательно, и увеличением или уменьшением местной¹ скорости

¹ Местной называется скорость звука, соответствующая состоянию газа в отдельных сечениях канала.

звука. Эти особенности движения газа можно выразить следующими соотношениями:

первый случай: $dp < 0$; $dT < 0$; $d\omega > 0$; $da < 0$;
 второй случай: $dp > 0$; $dT > 0$; $d\omega < 0$; $da > 0$.

Как видим, при движении газа знаки изменения его скорости и скорости звука всегда противоположны.

Сопло и диффузор. Соплами называются каналы, в которых происходят расширение газа и увеличение скорости его движения. Диффузорами называются каналы, в которых происходят сжатие газа и уменьшение скорости движения.

Основные закономерности течения газа через сопла и диффузоры. При установившемся движении газа, когда не происходит разрыва струи и когда через каждое поперечное сечение канала в единицу времени протекает одно и то же весовое количество газа, будем иметь:

$$G = \frac{f\omega}{v} = \text{const},$$

или

$$Gv = f\omega. \quad (a)$$

Из этого уравнения находим;

$$Gdv = f d\omega + \omega df. \quad (б)$$

При почленном делении уравнений (б) и (а) получим:

$$\frac{dv}{v} = \frac{d\omega}{\omega} + \frac{df}{f},$$

или

$$\frac{df}{f} = \frac{dv}{v} - \frac{d\omega}{\omega}. \quad (9-7)$$

Анализ уравнения (9-7) позволяет установить основные закономерности течения газа через каналы. Так, для случая движения газа через сопло (когда $\frac{dv}{v} > 0$ и $\frac{d\omega}{\omega} > 0$) это уравнение показывает, что профиль сопла (знак df) зависит от знака выражения $\frac{dv}{v} - \frac{d\omega}{\omega}$. При этом если $\frac{dv}{v} - \frac{d\omega}{\omega} < 0$, то $df < 0$ — сопло суживающееся, и если $\frac{dv}{v} - \frac{d\omega}{\omega} > 0$, то $df > 0$ — сопло расширяющееся.

Таким образом, на участке движения газа, на котором степень увеличения его объема $\frac{dv}{v}$ меньше степени возрастания скорости $\frac{dw}{w}$, сопло должно быть суживающимся, а на участке, на котором степень увеличения объема больше степени увеличения скорости, — расширяющимся. Эти соотношения вытекают и из непосредственного рассмотрения условий течения газа. Действительно, если объем газа увеличивается в меньшей степени, чем скорость, то чтобы не было разрыва струи, сопло должно быть суживающимся и, наоборот, если объем газа увеличивается в большей степени, чем скорость, то чтобы не было торможения газа, сопло должно быть расширяющимся. Следовательно, *сопла могут быть как суживающимися, так и расширяющимися (это относится и к диффузорам); при этом профиль сопла определяется соотношением степеней возрастания объема газа и его скорости.*

Эти выводы можно выразить иначе, а именно: в суживающихся соплах степень увеличения объема газа всегда меньше степени возрастания его скорости; в расширяющихся соплах имеет место обратное соотношение.

Преобразуем уравнение (9-7), подставив в него значения $\frac{dv}{v}$ и $\frac{dw}{w}$. Значение $\frac{dv}{v}$ определим из уравнения адиабаты:

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

Из этого уравнения будем иметь:

$$v^k dp + kv^{k-1} pdv = 0, \text{ или } v dp + k pdv = 0,$$

откуда

$$\frac{dv}{v} = -\frac{dp}{kp}.$$

Значение $\frac{dw}{w}$ найдем из формулы (9-6'):

$$\frac{w \cdot dw}{g} = -v \cdot dp,$$

или

$$w \cdot dw = -gv \cdot dp,$$

откуда

$$\frac{dw}{w} = -\frac{gv \cdot dp}{w^2}.$$

Подставляя в основное уравнение значения $\frac{dv}{v}$ и $\frac{dw}{w}$ получаем:

$$\frac{df}{f} = \frac{g^2 pv - w^2}{w^2 kp} dp,$$

или

$$\frac{df}{f} = \frac{a^2 - w^2}{w^2 kp} dp. \quad (9-8)$$

Рассмотрим уравнение (9-8) для случаев движения газа через сопла и диффузоры.

Течение газа через сопла. Уравнение (9-8) показывает, что знак df для сопел ($dp < 0$) противоположен знаку выражения $a^2 - w^2$.

При этом возможны следующие случаи:

1. $a^2 - w^2 > 0$, или $w < a$; тогда $df < 0$.
2. $a^2 - w^2 < 0$, или $w > a$; тогда $df > 0$.

Таким образом, если скорость газа w на входе в сопло меньше соответствующей местной скорости звука, то сопло должно быть суживающимся, а если скорость газа на входе в сопло больше местной скорости звука, то сопло должно быть расширяющимся. Это показывает, что в дозвуковом течении газа (суживающиеся сопла) его объем увеличивается в меньшей степени, чем возрастает его скорость, и в сверхзвуковом течении газа (расширяющиеся сопла) его объем возрастает в большей степени, чем скорость. Из формулы (9-8) следует также, что в суживающемся сопле нельзя достигнуть скорости газа, большей соответствующей местной скорости звука.

Действительно, если в суживающемся сопле можно было бы достигнуть скорости газа, большей скорости звука, т. е. если бы $w > a$ и $a^2 - w^2 < 0$, то тогда (при $df < 0$) и dp должно было бы быть больше нуля, иначе в уравнении (9-8) не будет соблюдено правило знаков. Но при $dp > 0$ имелось бы не сопло, а диффузор. Таким образом, в суживающихся соплах скорость газа не может быть больше скорости звука. Она может быть в них меньше или равна (на выходе) скорости звука, что и является пре-

дельным значением скорости при адиабатном истечении газа через суживающиеся сопла. В связи с этим суживающиеся сопла применяются для получения скоростей газа, меньших или равных скорости звука. Из изложенного также следует, что для получения скоростей газа, больших скорости звука, должны применяться комбинированные сопла, состоящие из суживающейся, а затем расширяющейся частей. Тогда первая часть такого сопла будет работать как дозвуковая, а вторая — как сверхзвуковая. В наименьшем сечении этих сопел устанавливается скорость газа, равная местной скорости звука.

Течение газа через диффузоры. Уравнение (9-8) показывает, что знак df для диффузоров ($dp > 0$) будет такой же, как и знак выражения $a^2 - \omega^2$.

При этом возможны следующие случаи:

1. $a^2 - \omega^2 < 0$, или $\omega > a$; тогда $df < 0$.
2. $a^2 - \omega^2 > 0$, или $\omega < a$; тогда $df > 0$.

Таким образом, если скорость газа при течении его через диффузор больше скорости звука, то диффузор должен быть суживающимся, а если скорость газа меньше скорости звука, то диффузор должен быть расширяющимся.

Изложенное показывает, что один и тот же канал в зависимости от порядка скорости газа на входе может работать и как сопло и как диффузор. Так, например, суживающийся канал работает как сопло, если скорость газа на входе меньше местной скорости звука, и как диффузор, если скорость газа на входе больше скорости звука.

Если скорость газа на входе в диффузор больше скорости звука и на выходе должна быть меньше скорости звука, то диффузор должен состоять из суживающейся начальной и расширяющейся конечной частей.

Выводы об основных закономерностях течения газа через диффузоры, полученные как следствия анализа уравнения (9-8), выведенного при условии установившегося течения газа, носят теоретический характер. Дело в том, что если скорость газа на входе в диффузор больше скорости звука, то при этом возникают некоторые добавочные явления, которые не были учтены при выводе уравнения (9-8).

При этих условиях ($\omega > a$) перед входом в диффузор возникает скачок уплотнения с мгновенным падением скорости и повышением давления. Это ударное сжатие воздуха, нарушающее установившееся течение и соответ-

ствующие ему закономерности [см. уравнение (9-8) и его следствия], сопровождается потерями. Теория этого вопроса рассматривается в специальных курсах (газодинамика).

9-4. ОСНОВНЫЕ ФОРМУЛЫ СКОРОСТИ ИСТЕЧЕНИЯ ГАЗА И СЕКУНДНОГО РАСХОДА

Располагаемая работа. Как указывалось, под располагаемой работой подразумевается приращение кинетической энергии газа при его движении по каналу. Согласно формуле (9-6) имеем:

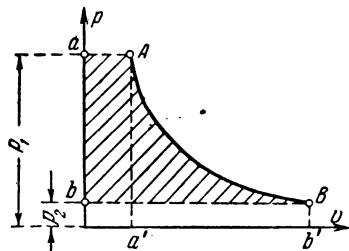


Рис. 9-1.

$$dl = \frac{d\omega^2}{2g} = -v dp.$$

Тогда

$$l = \frac{\omega_2^2 - \omega_1^2}{2g} = \int_{p_1}^{p_2} -v dp = \int_{p_2}^{p_1} v dp^*. \quad (9-9)$$

Эта формула показывает, что *располагаемая работа в системе координат p v изображается площадью $aABb$ (рис. 9-1), ограниченной линией расширения газа, абсциссами крайних точек и осью ординат.*

При адиабатном течении газа

$$v = \frac{p_1^{\frac{1}{k}} v_1}{p^{\frac{1}{k}}}$$

и

$$l = \int_{p_2}^{p_1} p_1^{\frac{1}{k}} v_1 \frac{dp}{p^{\frac{1}{k}}} = p_1^{\frac{1}{k}} v_1 \int_{p_2}^{p_1} \frac{dp}{p^{\frac{1}{k}}} = \frac{k}{k-1} (p_1 v_1 - p_2 v_2),$$

или

$$l = \frac{k}{k-1} p_1 v_1 \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right], \quad (9-9')$$

где p_1 и v_1 — параметры газа при входе в сопло; p_2 — давление газа на выходе.

* Работа, вычисляемая по формуле (9-9), в § 3-3 была названа технической.

Для адиабатного течения газа располагаемая работа может быть также определена через изменение энтальпии газа. Из уравнения (3-10):

$$dq = di + Adl$$

следует, что при адиабатном течении газа будем иметь:

$$dl = -\frac{1}{A} di,$$

или

$$l = -\frac{1}{A} \Delta i = -\frac{1}{A} (i_2 - i_1) = \frac{1}{A} (i_1 - i_2). \quad (9-10)$$

Для случая политропного течения газа располагаемая работа найдется по формуле

$$l = \frac{n}{n-1} p_1 v_1 \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} \right]. \quad (9-11)$$

Для несжимаемой жидкости ($v = \text{const}$) располагаемая работа будет равна:

$$dl = -v dp$$

и

$$l = \int_{p_1}^{p_2} -v dp = v \int_{p_2}^{p_1} dp = v (p_1 - p_2) = \frac{p_1 - p_2}{\gamma}, \quad (9-12)$$

где γ — удельный вес жидкости, кг/м^3 .

Скорость истечения газа. Скорость истечения газа через сопло при условии, что параметры газа на входе p_1 и v_1 , а давление газа на выходе p_2 , определится по формуле (9-6):

$$\frac{w_2^2 - w_1^2}{2g} = l.$$

Из этой формулы имеем:

$$w_2 = \sqrt{2gl + w_1^2},$$

где w_1 — скорость газа на входе в сопло; w_2 — скорость истечения.

Если пренебречь начальной скоростью газа w_1 (как величиной, малой сравнительно с величиной w_2), то скорость истечения газа $w_2 = w$ определится по формуле

$$w = \sqrt{2gl}. \quad (9-13)$$

Подставляя в эту формулу значение располагаемой работы, находим:

$$w = \sqrt{2g \frac{k}{k-1} p_1 v_1 \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right]}, \quad (9-14)$$

или

$$w = \sqrt{2g \frac{k}{k-1} RT_1 \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right]}. \quad (9-14')$$

Эта формула показывает, что *скорость истечения газа зависит от состояния газа на входе в сопло и глубины его расширения*, т. е. от давления газа p_2 на выходе.

Если в формулу (9-13) подставить значение l согласно формуле (9-10), то найдем:

$$w = \sqrt{2gl} = \sqrt{2g \frac{1}{A} (i_1 - i_2)},$$

или

$$w = 91,53 \sqrt{i_1 - i_2}. \quad (9-15)$$

Таким образом, *скорость истечения зависит от значений энтальпии газа перед соплом и на выходе из сопла*. При вычислении скорости истечения по формуле (9-15) энтальпии газа i_1 и i_2 определяются по диаграмме is . Из формулы (9-14) следует, что максимальная скорость истечения газа будет в том случае, если вытекание газа происходит в вакуум, т. е. когда давление газа p_2 на выходе будет равно нулю. При этих условиях получим:

$$w_{\text{макс}} = \sqrt{2g \frac{k}{k-1} p_1 v_1}.$$

Скорость истечения жидкости. Скорость истечения жидкости определяется по формуле

$$w = \sqrt{2gl},$$

где для жидкости

$$l = \frac{p_1 - p_2}{\gamma}.$$

Тогда

$$w = \sqrt{2g \frac{p_1 - p_2}{\gamma}}. \quad (9-16)$$

В формуле (9-16) p_1 и p_2 — в кг/м^2 ; γ — удельный вес жидкости, кг/м^3 .

Секундный расход газа. Количество газа, вытекающее из сопла за единицу времени (в секунду), определится по формуле

$$G = \frac{f w}{v_2},$$

где w — скорость истечения газа;

v_2 — удельный объем газа при давлении p_2 на выходе из сопла;

f — площадь выходного сечения.

Объем v_2 равен:

$$v_2 = v_1 \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1}{k}}.$$

Подставив в формулу секундного расхода газа значение объема v_2 , получим:

Объем v_2 , получим:

$$G = \frac{f w}{v_1} \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{1}{k}}.$$

Если в эту формулу ввести значение скорости истечения w согласно формуле (9-14), то найдем:

$$G = f \frac{1}{v_1} \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{1}{k}} \sqrt{2g \frac{k}{k-1} p_1 v_1 \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right]},$$

или

$$G = f \sqrt{2g \frac{k}{k-1} \frac{p_1}{v_1} \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{2}{k}} - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k+1}{k}} \right]}. \quad (9-17)$$

Формула (9-17) показывает, что *секундный расход газа зависит от площади выходного сечения сопла, начального состояния газа на входе в сопло (параметры p_1, v_1) и глубины расширения газа (от давления газа p_2 на выходе).*

9-5. КРИТИЧЕСКАЯ СКОРОСТЬ. КРИТИЧЕСКОЕ ОТНОШЕНИЕ ДАВЛЕНИЙ. МАКСИМАЛЬНЫЙ СЕКУНДНЫЙ РАСХОД ГАЗА

Рассмотрим течение газа через суживающееся сопло (рис. 9-2). При адиабатном течении газа увеличение его кинетической энергии $\frac{dw^2}{2g}$ происходит за счет уменьшения его энтальпии, а следовательно, и внутренней энергии. Ввиду этого увеличение скорости газа происходит при

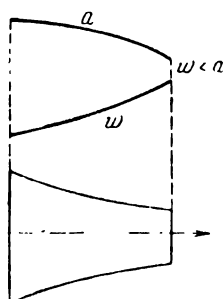


Рис. 9-2.

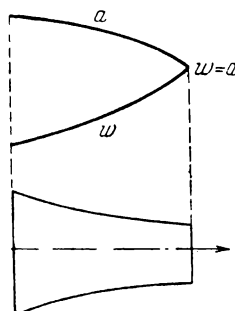


Рис. 9-3.

уменьшении его давления и температуры, а следовательно, и при уменьшении местной скорости звука. При этом увеличение скорости газа w и уменьшение скорости звука (рис. 9-2) будут происходить тем в большей степени, чем глубже будет расширение газа, т. е. чем меньше будет конечное давление p_2 . При некотором вполне определенном давлении p_2 , называемом критическим, возрастающая скорость движения газа w на выходе станет равна убывающей скорости звука (рис. 9-3). *Скорость истечения газа, равная местной скорости звука (на выходе), называется критической скоростью и обозначается через w_k .* Таким образом,

$$w_k = a.$$

Так как при истечении газа через суживающиеся сопла его скорость не может быть больше скорости звука, то кри-

тическая скорость есть та максимальная скорость, которую может иметь газ при истечении через суживающиеся сопла. Нетрудно показать, что в каждом отдельном случае критическая скорость зависит от начального состояния газа на входе в суживающееся сопло и что она вообще наступает при определенном отношении давлений $\frac{p_2}{p_1}$, которое в этом случае называется критическим.

Критическое отношение давлений. Таким образом, критическим отношением давлений, обозначаемым через β , называется то отношение давлений $\frac{p_2}{p_1}$, при котором скорость истечения газа становится равной местной скорости звука (на выходе).

Критическое отношение давлений может быть вычислено из уравнения $w_k = a$, которое согласно уравнениям (9-14') и (9-2) примет вид:

$$\sqrt{2g \frac{k}{k-1} RT_1 \left[1 - \beta^{\frac{k-1}{k}} \right]} = \sqrt{gkRT_k},$$

откуда

$$\frac{2}{k-1} T_1 \left[1 - \beta^{\frac{k-1}{k}} \right] = T_k$$

и

$$\frac{T_k}{T_1} = \frac{2}{k-1} \left[1 - \beta^{\frac{k-1}{k}} \right].$$

При адиабатном расширении газа

$$\frac{T_k}{T_1} = \left(\frac{p_k}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} = \beta^{\frac{k-1}{k}}.$$

Тогда предыдущее равенство примет вид:

$$\beta^{\frac{k-1}{k}} = \frac{2}{k-1} - \frac{2}{k-1} \beta^{\frac{k-1}{k}},$$

или

$$\frac{k+1}{k-1} \beta^{\frac{k-1}{k}} = \frac{2}{k-1},$$

откуда

$$\beta = \left(\frac{2}{k+1} \right)^{\frac{k}{k-1}}. \quad (9-18)$$

Как видим, критическое отношение давлений β является функцией лишь коэффициента k .

Критическое отношение давлений β , вычисленное по формуле (9-18), при $k=1,4$ и $k=1,3$ соответственно будет равно 0,53 и 0,55.

Таким образом, приближенно для идеальных газов критическое отношение давлений β равно 0,5.

Из формулы $\beta = \frac{p_k}{p_1}$ следует, что критическое давление газа p_k , при котором наступает критическая скорость истечения газа, или, иначе, давление, ниже которого не может быть давления газа на выходе из сужающегося сопла, определяется по формуле

$$p_k = \beta p_1 \quad (9-19)$$

и приближенно по формуле $p_k = 0,5 p_1$.

Следовательно, при протекании газа через суживающиеся сопла его давление не может уменьшиться более чем в 2 раза. При пользовании формулой (9-18) коэффициент k можно приближенно вычислять по параметрам начального и конечного состояния газа по формуле (4-19):

$$k = \frac{\lg \frac{p_1}{p_2}}{\lg \frac{v_2}{v_1}}.$$

Из формулы (9-18) и формул соотношения параметров адиабатного процесса можно вывести формулы для критических температуры и плотности идеального газа. Будем иметь:

$$\frac{T_k}{T_1} = \left(\frac{p_k}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} = \left[\left(\frac{2}{k+1} \right)^{\frac{k}{k-1}} \right]^{\frac{k-1}{k}} = \frac{2}{k+1} \quad (9-20)$$

и

$$\frac{\rho_k}{\rho_1} = \frac{\frac{m}{v_k}}{\frac{m}{v_1}} = \frac{v_1}{v_k} = \left(\frac{p_k}{p_1} \right)^{\frac{1}{k}};$$

тогда

$$\frac{p_k}{p_1} = \left[\left(\frac{2}{k+1} \right)^{\frac{k}{k-1}} \right]^{\frac{1}{k}} = \left(\frac{2}{k+1} \right)^{\frac{1}{k-1}}. \quad (9-20')$$

При $k = 1,4$ формулы (9-20) и (9-20') примут вид:

$$T_k = 0,83T_1 \quad \text{и} \quad p_k = 0,64p_1.$$

Критическая скорость истечения. Критическая скорость истечения, равная местной скорости звука (на выходе), может быть вычислена по формуле

$$w_k = a = \sqrt{gkRT_k},$$

но так как согласно формуле (9-20)

$$T_k = \frac{2}{k+1} T_1,$$

то

$$w_k = \sqrt{2g \frac{k}{k+1} RT_1} = \sqrt{2g \frac{k}{k+1} p_1 v_1}. \quad (9-21)$$

Формула (9-21) показывает, что критическая скорость истечения определяется по начальным параметрам газа.

Формула принимает вид:

$$\text{при } k = 1,4; \quad w_k = 3,38 \sqrt{p_1 v_1};$$

$$\text{при } k = 1,3; \quad w_k = 3,33 \sqrt{p_1 v_1}.$$

Формула (9-21) может быть выведена из формулы (9-14) при подстановке в нее вместо отношения $\frac{p_2}{p_1}$ критического

отношения давлений $\frac{p_k}{p_1}$, равного $\left(\frac{2}{k+1} \right)^{\frac{k}{k-1}}$.

Максимальный секундный расход. Максимальный секундный расход газа через суживающееся сопло с площадью выходного сечения f наступает в тот момент, когда скорость истечения газа становится равной критической скорости или, иначе, когда отношение давлений $\frac{p_2}{p_1}$ равно критическому β .

Действительно, максимум секундного расхода, определяемого по формуле (9-17):

$$G = f \sqrt{2g \frac{k}{k-1} \frac{p_1}{v_1} \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{2}{k}} - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k+1}{k}} \right]},$$

при заданных начальных параметрах газа p_1 и v_1 будет соответствовать максимуму выражения

$$\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{2}{k}} - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k+1}{k}}.$$

Для определения отношения $\frac{p_2}{p_1}$, при котором наступает максимум этого выражения, возьмем от него производную. Будем иметь:

$$\frac{2}{k} \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{2-k}{k}} - \frac{k+1}{k} \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{1}{k}}.$$

Приравняв значение этой производной нулю и определив из полученного уравнения отношение $\frac{p_2}{p_1}$, найдем:

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{2}{k+1} \right)^{\frac{k}{k-1}} = \beta.$$

Из этого следует, что максимальный секундный расход газа наступает в тот момент, когда скорость истечения становится равной критической, т. е. при критическом отношении давлений.

Подставляя в общую формулу секундного расхода (9-17) значение $\frac{p_2}{p_1} = \beta$, при котором наступает $G_{\text{макс}}$, получаем:

$$G_{\text{макс}} = f \sqrt{2g \frac{k}{k-1} \frac{p_1}{v_1} \left\{ \left[\left(\frac{2}{k+1} \right)^{\frac{k}{k-1}} \right]^{\frac{2}{k}} - \left[\left(\frac{2}{k+1} \right)^{\frac{k}{k-1}} \right]^{\frac{k+1}{k}} \right\}},$$

или

$$G_{\text{макс}} = f \sqrt{2g \frac{k}{k-1} \cdot \frac{p_1}{v_1} \left[\left(\frac{2}{k+1} \right)^{\frac{2}{k-1}} - \left(\frac{2}{k+1} \right)^{\frac{k+1}{k-1}} \right]}.$$

Взяв за скобку выражение $\left(\frac{2}{k+1}\right)^{\frac{2}{k-1}}$ и сделав после этого соответствующие преобразования, получим:

$$G_{\text{макс}} = f \sqrt{2g \frac{k}{k+1} \left(\frac{2}{k+1}\right)^{\frac{2}{k-1}} \frac{p_1}{v_1}}. \quad (9-22)$$

Формула (9-22) принимает вид:

$$\text{при } k=1,4; \quad G_{\text{макс}} = 2,14f \sqrt{\frac{p_1}{v_1}};$$

$$\text{при } k=1,3; \quad G_{\text{макс}} = 2,09f \sqrt{\frac{p_1}{v_1}}.$$

9-6. ИСТЕЧЕНИЕ ГАЗА ЧЕРЕЗ СУЖИВАЮЩИЕСЯ СОПЛА

При рассмотрении основных особенностей газового потока было установлено, что при истечении газа через суживающиеся сопла скорость газа не может быть больше местной скорости звука и что расширение газа в них не осуществляется до давлений меньше критического. В связи с этим суживающиеся сопла применяются для сравнительно небольших перепадов давлений как сопла, работающие в дозвуковых условиях.

В зависимости от соотношения начального давления газа p_1 и давления среды p_2 при истечении газа через суживающиеся сопла наблюдаются три характерных случая:

1. Этот случай имеет место тогда, когда давление среды, в которую вытекает из сопла газ, больше критического давления ($p_k \approx 0,5p_1$) или, иначе, когда отношение давлений $\frac{p_2}{p_1}$ больше критического $\beta \approx 0,5$.

В этом случае истечения газа через сопла наблюдается полное его расширение от начального давления p_1 на входе в сопло до давления $p_2' = p_2$ — давления среды. Скорость газа при истечении в этом случае будет меньше местной скорости звука (на выходе), и кривые ω и a будут иметь вид и расположение, представленные на рис. 9-2.

При этих условиях скорость газа при истечении и его секундный расход определяются по формулам:

$$w = \sqrt{2g \frac{k}{k-1} p_1 v_1 \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right]}$$

и

$$G = f \sqrt{2g \frac{k}{k-1} \cdot \frac{p_1}{v_1} \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{2}{k}} - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k+1}{k}} \right]}.$$

Если при рассматриваемых условиях (постоянство параметров начального состояния газа) уменьшать давление p_2 , то секундный расход и скорость истечения газа будут увеличиваться. Следовательно, при рассматриваемых изменениях давления p_2 суживающиеся сопла еще не достигают своей возможной производительности.

2. Этот случай имеет место, когда давление среды равно критическому ($p_2 = p_k \approx 0,5 p_1$) или, иначе, когда отношение давлений $\frac{p_2}{p_1} = \beta$. При этих условиях тоже наблюдается полное расширение газа при его течении через сопло от начального давления p_1 до давления $p'_2 = p_2$.

Скорость газа при истечении в этом случае будет критической, равной скорости звука. При этом кривые w и a займут положение, показанное на рис. 9-3.

Скорость истечения и секундный расход найдутся по формулам (9-21) и (9-22):

$$w_k = \sqrt{2g \frac{k}{k+1} p_1 v_1}$$

и

$$G_{\text{макс}} = f \sqrt{2g \frac{k}{k+1} \left(\frac{2}{k+1} \right)^{\frac{2}{k-1}} \frac{p_1}{v_1}}.$$

Следовательно при этих условиях (заданные начальные параметры газа и отношение давлений $\frac{p_2}{p_1} = \beta$) суживающиеся сопла работают на полной своей производительности и при дальнейшем понижении давления p_2 среды

скорость истечения и секундный расход газа не будут уже изменяться.

3. Этот случай имеет место при условии, что $\frac{p_2}{p_1} < \beta$, т. е. при условии, когда давление среды будет меньше критического.

В этом случае при течении газа через сопло не наблюдается полного его расширения. Газ вытекает в среду, имея давление $p_2' = \beta p_1$, большее давления среды p_2 . Располагаемая работа в рассматриваемом случае, соответствующая перепаду давлений от p_1 до $p_2' = p_k$, изображается на рис. 9-4 площадью $alkb$.

Скорость и секундный расход газа в этом случае будут такие же, как и в предыдущем случае, когда $\frac{p_2}{p_1} = \beta$. Они могут быть вычислены по формулам (9-21) и (9-22).

Сопла с косым срезом. Сопла с косым срезом (выходное сечение сопла не перпендикулярно его оси) выполняются для обеспечения нужного направления струи газа при выходе из сопла и входе ее в каналы лопаток турбины в том случае, когда ось сопла располагается под некоторым углом к направлению движения лопаток. Рассмотрение процесса истечения газа через суживающиеся сопла, площадь выходного сечения которых перпендикулярна их оси, показало, что скорость истечения из этих сопел не может быть больше скорости звука.

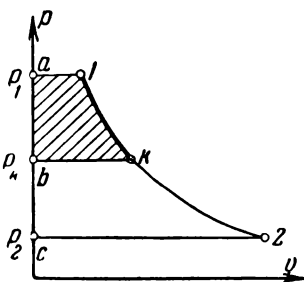


Рис. 9-4.

В том случае, когда давление среды p_2 меньше критического $p_k = \beta p_1$, давление газа при движении через суживающиеся сопла уменьшается до критического и газ, вытекая из сопла, имеет давление, большее давления среды.

При истечении при этих условиях газа через суживающиеся сопла с косым срезом развиваются некоторые добавочные явления, которые не имеют места в обычных суживающихся соплах.

Сопло с косым срезом (рис. 9-5) состоит из обыкновенного суживающегося сопла $ABDC$ и добавочной части CDE . При условии, что $\frac{P_2}{P_1} < \beta$, истечение газа через суживающееся сопло с косым срезом происходит со скоростью, которая больше скорости звука. При этом газ в части сопла $ABDC$ расширяется, как в обычном суживающемся сопле, имея в минимальном сечении CD скорость, равную скорости звука; в части же сопла CDE газ продолжает расширяться, как в сопле с увеличивающимися сечениями, принимая на выходе скорость, большую скорости звука. При этом струя газа при выходе из сопла изменяет направление своего движения, поворачиваясь около точки C на некоторый угол.

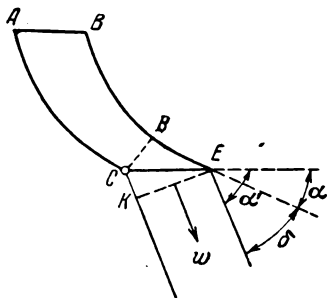


Рис. 9-5.

Угол отклонения струи определяется из следующих соотношений. Из треугольников CDE и CEK имеем:

$$CE = \frac{CD}{\sin \alpha} = \frac{f_{\min}}{\sin \alpha}$$

и

$$CE = \frac{EK}{\sin \alpha'} = \frac{f}{\sin \alpha'},$$

откуда

$$\frac{f_{\min}}{\sin \alpha} = \frac{f}{\sin \alpha'}$$

и

$$\sin \alpha' = \sin \alpha \frac{f}{f_{\min}}.$$

Кроме того,

$$\frac{f_{\min} w_k}{v_k} = \frac{f w}{v_2},$$

или

$$\frac{f_{\min}}{f} = \frac{w}{w_k} \cdot \frac{v_k}{v_2}.$$

Тогда

$$\sin \alpha' = \sin \alpha \frac{w}{w_k} \cdot \frac{v_k}{v_2}.$$

Рис.

Угол $\delta = \alpha' - \alpha$, являющийся углом поворота струи, зависит от отношения давлений $\frac{p_2}{p_1}$, а также от величин внутренних сопротивлений.

9-7. ИСТЕЧЕНИЕ ГАЗА ЧЕРЕЗ КОМБИНИРОВАННЫЕ СОПЛА

При рассмотрении особенностей газового потока было обнаружено, что скорость газа, большая скорости звука, может быть получена в комбинированном сопле (Лавалля), состоящем из суженной и расширяющейся частей (рис. 9-6). Первая часть комбинированных сопел рабо-

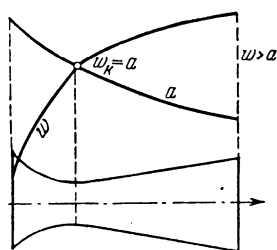


Рис. 9-6.

тает, как сопло дозвуковое, вторая — как сверхзвуковое. В наименьшем сечении сопла скорость газа равна местной скорости звука. При движении газа через расширяющуюся часть сопла происходит дальнейшее его расширение и повышение скорости. На рис. 9-6 представлены кривые w и a , показывающие изменения при течении газа через комбинированные сопла его скорости и местной скорости звука.

При работе этих сопел в расчетном режиме давление газа на выходе равно давлению среды, в которую он вытекает.

В комбинированных соплах давление на выходе меньше критического $p_k = \beta p_1$, а скорость истечения больше местной скорости звука (на выходе). В этом имеется существенное отличие этих сопел от суживающихся, в которых не могут быть получены такие давления и скорости.

Подобная работа сопла обеспечивается лишь в том случае, когда отношение давления среды p_2 к начальному давлению газа p_1 меньше критического, т. е. когда

$$\frac{p_2}{p_1} < \beta \approx 0,5.$$

Если же $\frac{p_2}{p_1} > \beta$, то в наименьшем сечении сопла скорость газа меньше скорости звука, а при этом расширяющаяся часть ведет себя, как диффузор. Комбинированное сопло начинает работать как диффузор и в том случае, если скорость газа при входе в сопло больше скорости звука.

Расчет комбинированного сопла проводится по заданному расходу газа G , по параметрам газа p_1, v_1 на входе и по давлению среды p_2 . При этом отношение $\frac{p_2}{p_1} < \beta$.

Расчетом определяются площади минимального сечения сопла $f_{\text{мин}}$ и выходного f .

Площади $f_{\text{мин}}$ и f вычисляются по формулам:

$$G = G_{\text{макс}} = f_{\text{мин}} \sqrt{2g \frac{k}{k+1} \left(\frac{2}{k+1} \right)^{\frac{2}{k-1}} \frac{p_1}{v_1}}$$

и

$$G = f \sqrt{2g \frac{k}{k-1} \frac{p_1}{v_1} \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{2}{k}} - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k+1}{k}} \right]}.$$

Из этих формул

$$f_{\text{мин}} = \frac{G}{\sqrt{2g \frac{k}{k+1} \left(\frac{2}{k+1} \right)^{\frac{2}{k-1}} \frac{p_1}{v_1}}}$$

и

$$f = \frac{G}{\sqrt{2g \frac{k}{k-1} \frac{p_1}{v_1} \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{2}{k}} - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k+1}{k}} \right]}}.$$

Если взять отношение $\frac{f}{f_{\text{мин}}}$, то получим:

$$\frac{f}{f_{\text{мин}}} = \sqrt{\frac{k-1}{k+1} \frac{\left(\frac{2}{k+1} \right)^{\frac{2}{k-1}}}{\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{2}{k}} - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k+1}{k}}}}. \quad (9-23)$$

Задаваясь различными давлениями p_2 , можно по этой формуле вычислить соответствующую этому давлению площадь поперечного сечения сопла. Таким образом, формула (9-23) позволяет установить закон изменения площадей поперечных сечений сопла, если известен (задан) закон изменений вдоль его оси давлений газа, или, иначе, эта

формула позволяет решить вопрос о профилировании сопла.

Если допустить, что расширяющаяся часть комбинированного сопла выполнена с прямолинейными образующими и углом конусности α , то длина этой части сопла найдется по формуле

$$l = \frac{d_{\text{вых}} - d_{\text{мин}}}{2 \operatorname{tg} \frac{\alpha}{2}},$$

где $d_{\text{вых}}$ и $d_{\text{мин}}$ — диаметры выходного и минимального сечений сопла.

Нерасчетный режим. Расчет комбинированного сопла проводится при условии полного расширения в нем газа от начального давления (на входе) p_1 до давления среды p_2

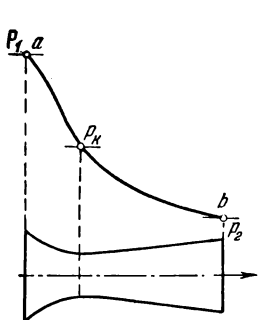


Рис. 9-7.

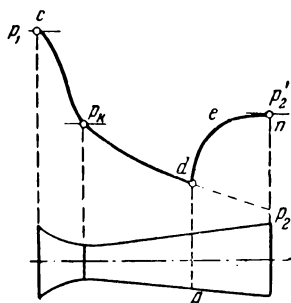


Рис. 9-8.

(расчетный режим). При этом кривая ab (рис. 9-7) показывает изменение давления газа при его течении при расчетном режиме через сопло. Подобная работа сопла обеспечивается при условии, что $\frac{p_2}{p_1} < \beta$. Работа сопла нару-

шается, если по каким-либо причинам повысится против расчетного давления среды p_2 , и тем в большей степени, чем значительнее будет повышение давления среды. Некоторые экспериментальные исследования работы сопла при нерасчетном режиме показывают, что при незначительных увеличениях давления p_2 в сопле сначала осуществляется расширение газа до некоторого давления, которое будет меньше давления среды p_2' (кривая cd , рис. 9-8), а затем наступит резкое скачкообразное повышение давления

(кривая *den*). Скачок (повышение) давления и положение сечения сопла, в котором он возникает, зависят от величины противодавления p_2' . При увеличении противодавления скачок возрастает, а начало его возникновения удаляется внутрь сопла, приближаясь к критическому сечению.

При некотором определенном противодавлении, при котором $\frac{p_2}{p_1} > \beta$, сопло в первой своей части (суживающейся) будет работать с расширением газа (сопло), а во второй — со сжатием, как диффузор. При этом скорость газа в минимальном сечении сопла будет меньше скорости звука.

Комбинированные сопла были изобретены Лавалем в конце 80-х годов XIX столетия. Эти сопла, употребляемые для получения скоростей газа, больших скоростей звука, имеют широкое применение.

9-8. ВЛИЯНИЕ НА ИСТЕЧЕНИЕ ВНУТРЕННИХ СОПРОТИВЛЕНИЙ

Действительная скорость истечения газа через сопла всегда меньше скорости (теоретической), определяемой по формулам теории истечения. Это вызывается потерей энергии в действительных процессах на преодоление внутренних сопротивлений, вызываемых трением частичек газа между собой и о поверхность сопла. Обозначая действительную скорость истечения через w' , а теоретическую через w , получаем:

$$w' = \varphi w. \quad (9-24)$$

В этой формуле коэффициент φ называется коэффициентом скорости; он определяется опытным путем.

Потеря энергии, вызываемая внутренними сопротивлениями, находится по формуле

$$\frac{\Delta w^2}{2g} = \frac{w^2}{2g} - \frac{(w')^2}{2g} = (1 - \varphi^2) \frac{w^2}{2g} = \xi \frac{w^2}{2g}.$$

Коэффициент $\xi = 1 - \varphi^2$ называется коэффициентом потери энергии.

Отношение действительной кинетической энергии газа при истечении $\frac{(w')^2}{2g}$ к теоретической $\frac{w^2}{2g}$ называется к.п.д. сопла и обозначается через η_c .

Тогда

$$\eta_c = \frac{\frac{(w')^2}{2g}}{\frac{w^2}{2g}} = \varphi^2.$$

Таким образом, к. п. д. сопла равен квадрату коэффициента скорости.

9-9. ТЕМПЕРАТУРА ТОРМОЖЕНИЯ

При движении газа его полная энергия, состоящая из кинетической энергии видимого движения и энергии, выражаемой энтальпией $i = u + A\rho v$, остается постоянной. В связи с этим всякое изменение кинетической энергии газа будет вызывать соответствующее (обратное) изменение его энтальпии, а следовательно, и температуры. Так, в соплах

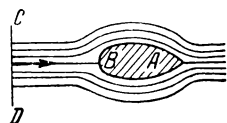


Рис. 9-9.

скорость газа увеличивается, а температура уменьшается; в диффузорах, наоборот, скорость уменьшается, а температура увеличивается. Таким образом, уменьшение скорости газа всегда сопровождается возрастанием его температуры, которая, очевидно, должна принять наибольшее значение при полном затормаживании потока газа, т. е. при нулевой его скорости.

Подобные явления имеют место, когда газовый поток набегае на какое-либо тело A (рис. 9-9). Тогда некоторая центральная струйка газа, подходящая к телу A по нормали и ударяющаяся об него в некоторой точке B , потеряв свою кинетическую энергию, будет иметь максимальную температуру. Точка, в которой скорость газа обращается в нуль, называется точкой нулевой скорости, а температура газа в этой точке — температурой полного торможения.

Для определения температуры торможения напишем уравнение энергии газового потока (при адиабатных условиях):

$$di + A \frac{dw^2}{2g} = 0$$

или

$$c_p dT + A \frac{dw^2}{2g} = 0,$$

откуда

$$c_p(T_2 - T_1) + A \frac{w_2^2 - w_1^2}{2g} = 0$$

и

$$c_p T_2 = c_p T_1 + A \frac{w_1^2}{2g} - A \frac{w_2^2}{2g}.$$

Если допустить, что T_2 и w_2 относятся к газу в точке k с нулевой скоростью, а T_1 и w_1 — к некоторому сечению CD , в котором газ еще не испытывает влияния на его движение тела A , то (при $w_2 = 0$) получим:

$$c_p T_2 = c_p T_1 + A \frac{w_1^2}{2g}$$

или

$$T^* = T_2 = T_1 + \frac{A}{c_p} \cdot \frac{w_1^2}{2g};$$

но так как

$$c_p = \frac{k}{k-1} AR,$$

то

$$T^* = T_1 + \frac{k-1}{k} \cdot \frac{1}{R} \cdot \frac{w_1^2}{2g}. \quad (9-25)$$

Как видим, температура газа в точке k нулевой скорости больше температуры T_1 (в невозмущенном потоке) на величину $\frac{k-1}{k} \cdot \frac{1}{R} \cdot \frac{w_1^2}{2g}$, зависящую от скорости газового потока и природы газа.

Для воздуха ($k=1,4$; $R=29,27$) формула (9-25) примет вид:

$$T^* = T_1 + 5 \left(\frac{w_1}{100} \right)^2. \quad (9-26)$$

Пример 9-1. Выбрать профиль сопла, если давление газа на входе в сопло $p_1 = 10$ ата, а на выходе p_2 в одном случае равна 1 ата, а в другом 8 ата.

1-й случай: $p_1 = 10$ ата и $p_2 = 1$ ата.
Тогда

$$\frac{p_2}{p_1} = 0,1 < \beta \approx 0,5.$$

¹ Температура торможения обозначается через T^* .

В этом случае сопло должно быть комбинированным (Лавала).

2-й случай: $p_1 = 10 \text{ ата}$ и $p_2 = 8 \text{ ата}$.

Тогда

$$\frac{p_2}{p_1} = 0,8 > \beta.$$

В этом случае сопло должно быть суживающимся.

Пример 9-2. Определить скорость истечения воздуха через суживающееся сопло и его конечную температуру, если $p_1 = 60 \text{ ата}$, $p_2 = 40 \text{ ата}$ и $t_1 = 24^\circ \text{C}$.

Так как при заданных условиях

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{40}{60} = 0,67 > \beta,$$

то имеем первый случай истечения, при котором наблюдается полное расширение газа. Тогда

$$w = \sqrt{2g \frac{k}{k-1} RT_1 \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right]} = 294 \text{ м/сек.}$$

Конечное давление воздуха при истечении будет равно $p'_2 = p_2 = 40 \text{ ата}$. Температура воздуха при истечении определится по формуле

$$T_2 = T_1 \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} = 258^\circ \text{K, или } t_2 = -15^\circ \text{C.}$$

Пример 9-3. Кислород под давлением 100 ата вытекает из сосуда в атмосферу. Определить скорость и давление кислорода при вытекании. Начальная температура кислорода 27°C .

В данном примере

$$\frac{p_2}{p_1} = 0,01 < \beta.$$

При этих условиях получим:
давление кислорода при истечении

$$p'_2 = \beta p_1 = 0,53 \cdot 100 = 53 \text{ ата;}$$

скорость истечения

$$w = w_k = \sqrt{2g \frac{k}{k+1} RT_1} = 3,38 \sqrt{RT_1} = 300,8 \text{ м/сек.}$$

Пример 9-4. В бескомпрессорном двигателе с механическим распыливанием нефть вводится в цилиндр двигателя под влиянием высоких давлений (несколько сотен атмосфер).

Определить теоретическую скорость вытекания нефти из сопла форсунки, если удельный вес нефти равен 0,9 ($\gamma = 1000 \cdot 0,9 = 900 \text{ кг/м}^3$), давление нефти в форсунке $p_1 = 300 \text{ ата}$, а давление сжатого в двигателе воздуха, в среду которого вводится нефть, равняется $p_2 = 30 \text{ ата}$.

Из формулы (9-16):

$$w = \sqrt{2g \frac{p_1 - p_2}{\gamma}}$$

получаем

$$w = \sqrt{2 \cdot 9,81 \frac{10\,000(300 - 30)}{900}} = 243 \text{ м/сек.}$$

Пример 9-5. Воздух вытекает через короткое цилиндрическое сопло в атмосферу. Начальное давление и температура воздуха равны $p_1 = 8 \text{ ата}$ и $t_1 = 27^\circ \text{С}$. Определить критическое давление и скорость истечения воздуха.

Критическое давление $p_k = \beta p_1 = 0,53 \cdot 8 = 4,24 \text{ ата}$.

Скорость истечения $w_k = 3,38 \sqrt{RT_1} = 316,4 \text{ м/сек.}$

Пример 9-6. Воздух, имея давление $p_1 = 10 \text{ ата}$ и температуру $t_1 = 300^\circ \text{С}$, вытекает в атмосферу через сопло Лавалья. Расход воздуха равен 4 кг/сек. Определить скорость истечения воздуха и основные размеры сопла.

Критическое давление будет равно:

$$p_k = \beta p_1 = 0,53 \cdot 10 = 5,30 \text{ ата.}$$

Критическая скорость

$$w_k = 3,38 \sqrt{RT_1} = 438 \text{ м/сек.}$$

Площадь $f_{\text{мин}}$ определится по формуле

$$f_{\text{мин}} = \frac{G}{2,15 \sqrt{\frac{p_1}{v_1}}} = \frac{4}{2,15 \sqrt{\frac{10^4 \cdot 10}{0,168}}} = 0,00241 \text{ м}^2 = 24,1 \text{ см}^2.$$

Здесь 0,168 — объем воздуха ($\text{м}^3/\text{кг}$) при давлении 10 ата и температуре 300°С .

При этом $d_{\text{мин}} = 5,5 \text{ см}$.

Скорость истечения определится по формуле

$$w = \sqrt{2g \frac{k}{k-1} p_1 v_1 \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right]} = 746 \text{ м/сек.}$$

Найдем v_k и v_2 :

$$v_k = v_1 \left(\frac{p_1}{p_k} \right)^{\frac{1}{k}} = 0,264 \text{ м}^3/\text{кг}$$

и

$$v_2 = v_1 \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1}{k}} = 0,86 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

Площадь выходного сечения будет равна:

$$f = f_{\text{мин}} \frac{\omega_{\text{к}}}{\omega} \frac{v_2}{v_{\text{к}}} = 46,1 \text{ см}^2.$$

При этом $d = d = 7,7 \text{ см}$.

Длина насадки будет равна (при $\alpha = 10^\circ$):

$$l = \frac{d - d_{\text{мин}}}{2 \operatorname{tg} \frac{\alpha}{2}} = 12,6 \text{ см}.$$

Пример 9-7. Воздушный поток при температуре 10°С имеет скорость 200 м/сек . Определить температуру заторможенного потока. По формуле (9-25) имеем:

$$T^* = T_1 + 5 \left(\frac{\omega}{100} \right)^2 = 283 + 5 \left(\frac{200}{100} \right)^2 = 303^\circ \text{К}.$$

Пример 9-8. Воздух движется по трубопроводу со скоростью 150 м/сек . Термометр, вставленный в трубопровод, показывает $48,2^\circ \text{С}$. Вычислить действительную температуру воздуха. По формуле (9-25) имеем:

$$T' = T^* - 5 \left(\frac{\omega}{100} \right)^2 = 321,2 - 5 \left(\frac{150}{100} \right)^2 = 310^\circ \text{К},$$

или $t_1 = 37^\circ \text{С}$.

ГЛАВА ДЕСЯТАЯ

ПРОЦЕСС ДРОССЕЛИРОВАНИЯ ГАЗА. ЭФФЕКТ ДЖОУЛЯ — ТОМСОНА. СЖИЖЕНИЕ ГАЗА

10-1. ДРОССЕЛИРОВАНИЕ ГАЗА

Если на пути движения газа по трубопроводу имеется сужение поперечного сечения (например, перегородка с отверстием) (рис. 10-1), то при прохождении газа через это сечение происходит уменьшение его давления. Этот процесс, в котором газ расширяется без совершения внешней работы, называется дросселированием.

Величина уменьшения давления при дросселировании зависит от природы и состояния газа, относительной величины сужения сечения и скорости движения.

Каждый клапан, задвижка и прочие детали, уменьшающие проходное сечение трубопровода, вызывают дросселирование, возникающее при этом как неизбежный процесс. Во многих же случаях дросселирование осуществляется как необходимый процесс, вводимый для определенных целей. Так, например, дросселированием пара в некоторых поршневых паровых машинах и турбинах осуществляется изменение их мощности. В них дросселированием уменьшается давление пара, а следовательно, и его работа в машине.

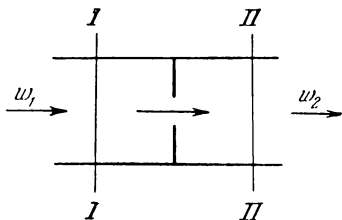


Рис. 10-1.

Широко используется дросселирование газа в технике глубокого охлаждения. Здесь при получении очень низких температур и сжижении газа процесс дросселирования является одним из основных процессов.

В процессе дросселирования происходит следующее изменение состояния газа. При прохождении газа через суженное сечение увеличивается его скорость и уменьшается давление. Дальше происходит обратное явление: скорость газа уменьшается, а его давление увеличивается, но до начального давления p_1 оно не поднимается. При этом часть кинетической энергии вследствие завихрений и ударов, образующихся за сужением, превращается в теплоту, которая воспринимается газом. В процессе дросселирования, являющемся, как видим, процессом необратимым, будет происходить увеличение энтропии газа.

Если принять, что при адиабатном дросселировании не происходит изменения скорости движения газа, что близко к действительности, то общее уравнение энергии газового потока (3-10'):

$$q = i_2 - i_1 + A \frac{w_2^2 - w_1^2}{2g},$$

отнесенное к сечениям I и II, примет вид:

$$i_2 - i_1 = 0, \quad \text{или} \quad i_2 = i_1. \quad (10-1)$$

Это соотношение показывает, что при *адиабатном дросселировании* (без изменения скорости движения) *энтальпия газа не изменяется*.

Соотношение $i_2 = i_1$ отмечает лишь конечный результат процесса, отнесенный к сечениям I и II, достаточно удаленным от суженного сечения. Это соотношение к состояниям газа в промежуточных сечениях неприменимо; в них энтальпия газа будет изменяться. Таким образом, несмотря на соотношение $i_2 = i_1$, процесс дросселирования газа в целом не является процессом постоянной энтальпии, т. е. *изоэнтальпным*.

Таким образом, при *дросселировании реальных газов их энтальпия остается без изменения (в крайних сечениях), энтропия и объем увеличиваются, давление и температура уменьшаются*. Вопрос об изменении температуры газа в процессе дросселирования будет в дальнейшем (см. § 10-2) освещен достаточно подробно.

При дросселировании идеального газа не только энтальпия, но и температура остается без изменения, так как энтальпия идеального газа является функцией лишь одной температуры.

10-2. ЭФФЕКТ ДЖОУЛЯ — ТОМСОНА

Изменение температуры реального газа при дросселировании называется эффектом Джоуля — Томсона. Это явление, обнаруженное опытным путем Джоулем и Томсоном (1852 г.), вызывается следующими обстоятельствами. Компрессор, подавая к дросселю газ с объемом v_1 и давлением p_1 , совершает работу $p_1 v_1$, воспринимаемую газом (эта работа по отношению к газу будет отрицательной). Газ, пройдя дроссель и имея давление p_2 и объем v_2 , совершает работу $p_2 v_2$ по перемещению газа, находящегося за дросселем (эта работа будет положительной). Тогда суммарная работа газа при прохождении дросселя будет $p_2 v_2 - p_1 v_1$. Для процесса дросселирования

$$i_2 = i_1 \quad \text{или} \quad u_2 + A p_2 v_2 = u_1 + A p_1 v_1;$$

тогда

$$u_1 - u_2 = A (p_2 v_2 - p_1 v_1).$$

Это соотношение показывает, что при дросселировании реального газа его внутренняя энергия (а, следовательно, и температура) может в зависимости от знака работы $p_2 v_2 - p_1 v_1$ уменьшаться или увеличиваться. Знак же рабо-

ты в свою очередь зависит от начального состояния реального газа перед дросселированием — от степени его сжимаемости (по отношению к идеальному газу), т. е. от степени отклонения его физических свойств от свойств идеального газа.

Для идеального газа, температура которого при дросселировании не изменяется (о чем было сказано в предыдущем параграфе), $p_2 v_2 = p_1 v_1$, и тогда для него работа $p_2 v_2 - p_1 v_1 = 0$. Но для реального газа работа $p_2 v_2 - p_1 v_1 \geq 0$. Работа $p_2 v_2 - p_1 v_1$ будет положительной (осуществляется дросселируемым газом) при сравнительно невысоких температурах, при которых внутренние силы взаимодействия молекул будут значительными. При этих состояниях реальный газ имеет большую сжимаемость, чем идеальный газ, для которого $p_2 v_2 = p_1 v_1$. Тогда в этом случае большему давлению (при дросселировании p_1) будет соответствовать меньшее выражение $p v$. Следовательно, при большей сжимаемости газа $p_1 v_1 < p_2 v_2$ и при этом работа $p_2 v_2 - p_1 v_1$ будет положительной.

Наоборот, работа $p_2 v_2 - p_1 v_1$ будет отрицательной (воспринимается газом) в том случае, когда реальный газ в начальном состоянии обладает меньшей (чем идеальный газ) сжимаемостью. При этом большему давлению будет соответствовать большее выражение $p v$. При таких начальных состояниях газа (имеющих место при сравнительно повышенных температурах) $p_1 v_1 > p_2 v_2$ и $p_2 v_2 - p_1 v_1 < 0$.

Если обратиться к изменению внутренней потенциальной энергии газа, то она при его дросселировании ($dv > 0$) будет увеличиваться, и тем значительнее, чем больше будут внутренние силы взаимодействия молекул, т. е. чем ниже будет начальная температура газа.

Установленные знаки работы $p_2 v_2 - p_1 v_1$ и изменение внутренней потенциальной энергии газа при различных случаях дросселирования позволяют для них написать следующие соотношения:

1. Работа $p_2 v_2 - p_1 v_1 > 0$ — она осуществляется дросселируемым газом; тогда

$$-\Delta u_{\kappa} = \Delta u_{\pi} + A(p_2 v_2 - p_1 v_1).$$

В этом случае за счет уменьшения внутренней кинетической энергии реального газа осуществляется увеличение его внутренней потенциальной энергии и совершается работа по перемещению газа. Тогда дросселирование газа при этих условиях будет сопровождаться уменьшением его температуры.

2. Работа $p_2v_2 - p_1v_1 < 0$ — она воспринимается газом; тогда

$$A(p_2v_2 - p_1v_1) = \Delta u_n + \Delta u_k.$$

В этом случае за счет работы, воспринимаемой газом, происходит увеличение его внутренних потенциальной и кинетической энергий. Тогда дросселирование газа при этих условиях будет сопровождаться увеличением его температуры.

Как указывалось, первый случай имеет место при сравнительно пониженных, а второй — при повышенных начальных температурах газа.

Таким образом, в зависимости от начального состояния реального газа (степени его сжимаемости) его температура при дросселировании может как уменьшаться, так и увеличиваться.

Если уменьшение температуры реального газа при дросселировании имеет место при сравнительно пониженных начальных температурах, а ее увеличение — при повышенных начальных температурах, то при некоторой промежуточной начальной температуре газа отрицательный знак температурного эффекта при дросселировании должен измениться на положительный.

При этой начальной температуре, называемой температурой инверсии, температура реального газа при его дросселировании не будет изменяться, т. е. при температуре инверсии реальный газ при дросселировании будет вести себя, как идеальный газ.

Температурный эффект при значительном изменении давления газа при дросселировании называется интегральным, а при бесконечно малом изменении давления — дифференциальным.

Изменение температуры реального газа при дросселировании пропорционально изменению его давления, т. е.

$$dT = \alpha dp.$$

Коэффициент пропорциональности α , называемый дифференциальным эффектом Джоуля — Томсона, может быть определен из уравнения (8-9), которое для процесса дросселирования ($di=0$) примет вид:

$$c_p dT + A \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp = 0,$$

откуда

$$dT = A \frac{T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v}{c_p} dp. \quad (10-2)$$

При дросселировании происходит не бесконечно малый, а конечный перепад давлений. В этом случае процесс дросселирования газа с уменьшением давления от p_1 до p_2 можно рассматривать как бесконечно большой ряд процессов дросселирования с незначительными в каждом отдельном случае перепадами давлений, сумма которых даст полный перепад давлений от p_1 до p_2 . Тогда соответствующая разность температур найдется при интегрировании дифференциального уравнения (10-2). При этом будем иметь:

$$T_2 - T_1 = A \int_{p_1}^{p_2} \frac{T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v}{c_p} dp. \quad (10-2')$$

Из уравнения (10-2) следует, что знак dT будет зависеть от знака выражения $\left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v \right]$ и (так как при дросселировании $dp < 0$) будет ему противоположен. Тогда

$$\text{при } T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v > 0; \quad dT < 0;$$

$$\text{при } T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v = 0; \quad dT = 0;$$

$$\text{при } T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v < 0; \quad dT > 0.$$

Второй случай соответствует состоянию газа, когда его температура равна температуре инверсии, т. е. когда реальный газ при дросселировании будет себя вести, как газ идеальный. При этом температура инверсии может быть определена из уравнения

$$T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v = 0,$$

откуда

$$T_{ii} = v \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p. \quad (10-3)$$

Основные соотношения, характеризующие особенности процесса дросселирования, могут быть установлены графическим методом при применении диаграммы $T-v$.

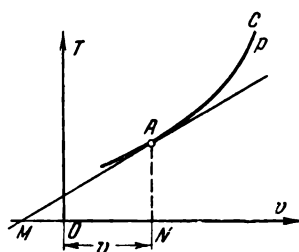


Рис. 10-2.

В этой системе координат изобары реального газа являются кривыми линиями, проходящими через начало координат и обращенными своей выпуклостью к оси абсцисс¹. Допустим, что линия AC (рис. 10-2) будет являться изобарой давления p реального газа, а точка A — его начальным состоянием (с параметрами p и T) перед дросселированием.

Через точку A проведем к изобаре AC касательную AM и определим значение отрезка MN .

При этом найдем:

$$MN = \frac{AN}{\operatorname{tg} \alpha} = \frac{T}{\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p} = T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p.$$

Тогда отрезок MO будет равен:

$$MO = MN - ON = T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v.$$

Как видим, отрезок MO , равный разности подкасательной MN и абсциссы начальной точки A , графически изо-

¹ Изобары идеального газа в этой системе координат являются прямыми наклонными линиями, проходящими через начало координат. Наклон этих линий к оси абсцисс (угол α) будет зависеть от давления, которому соответствует изобара. Это подтверждается рассмотрением значения $\operatorname{tg} \alpha$, равного для этой системы координат

$$\operatorname{tg} \alpha = \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p ;$$

но так как для идеального газа $\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p = \frac{p}{R}$, то

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{p}{R}.$$

Эта формула показывает, во-первых, что изобара идеального газа в рассматриваемой системе координат — прямая линия, так как $\operatorname{tg} \alpha = \text{const}$, и, во-вторых, что ее наклон (угол α) зависит от давления. При увеличении давления наклон (угол α) изобара увеличивается.

бражает выражение $T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v$, от знака которого зависит знак изменения температуры газа при дросселировании. Тогда:

если $MN > ON$, т. е. если $OM > 0$, то $dT < 0$;

если $MN < ON$, т. е. если $OM < 0$, то $dT > 0$;

если $MN = ON$, т. е. если $OM = 0$, то $dT = 0$.

Из этих соотношений следует, что если точка M располагается левее начала координат (рис. 10-2), то температура газа при дросселировании уменьшается, если же точка M располагается правее начала координат (рис. 10-3), то температура газа увеличивается и, наконец, если точка M попадает в начало координат (рис. 10-4), то темпе-

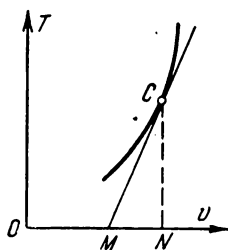


Рис. 10-3.

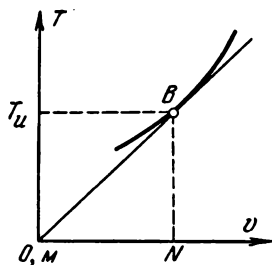


Рис. 10-4.

ратура газа при дросселировании остается без изменения.

Сказанное определяет графический способ нахождения температуры инверсии реального газа по диаграмме $T-v$ при заданном начальном его давлении p , для чего к изобаре давления p проводят через начало координат касательную; ордината точки касания будет являться температурой инверсии.

Тогда при всех начальных состояниях реального газа (при давлении p), соответствующие точки которых будут лежать ниже найденной точки инверсии (рис. 10-5), температура газа при дросселировании будет уменьшаться и при всех начальных состояниях газа, точки которых будут лежать выше точки инверсии, температура газа при дросселировании будет увеличиваться.

Из рассмотрения рис. 10-6, на котором нанесены в системе координат $T-v$ изобары различных давлений, следует, что температура инверсии зависит от давления и что

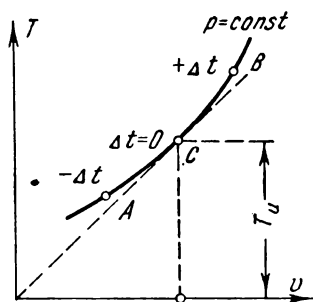


Рис. 10-5.

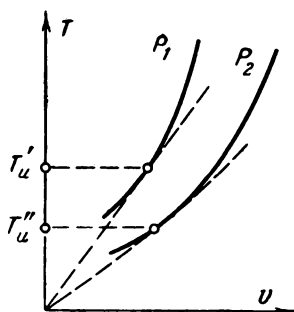


Рис. 10-6.

большему начальному давлению соответствует бóльшая температура инверсии.

Температура инверсии может быть вычислена по формуле (10-2) и по выбранному уравнению состояния реального газа.

Так, например, по уравнению Ван-дер-Ваальса частная производная $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ будет равна:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p - \frac{a}{v^2} + \frac{2ab}{v^3}}.$$

Подставив это значение частной производной $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ в формулу (10-2), после некоторых преобразований и упрощений получим следующее приближенное уравнение:

$$dT = A \frac{\frac{2a}{RT} - b}{c_p} dp, \quad (10-4)$$

где c_p — изобарная теплоемкость газа; a и b — константы уравнения Ван-дер-Ваальса; R — газовая постоянная; T — начальная температура газа.

Температура инверсии определится из уравнения (10-4) при условии, что $dT = 0$.

Но при этом

$$\frac{2a}{RT_n} - b = 0$$

и

$$T_n = \frac{2a}{Rb}. \quad (10-5)$$

Имея в виду, что критическая температура [см. формулу (1-18)] равна:

$$T_k = \frac{8}{27} \cdot \frac{a}{Rb},$$

найдем:

$$T_n = 6,75 T_k.$$

Таким образом, температура инверсии реальных газов (по Ван-дер-Ваальсу) в 6,75 раза больше их критической температуры.

Большинство газов имеет довольно высокую температуру инверсии (600° С и выше), за исключением водорода и гелия. Так, температура инверсии водорода равна примерно —80° С.

Коэффициент α , устанавливающий зависимость между dT и dp при дросселировании, может быть определен из уравнения (10-2). При этом

$$\alpha = \frac{dT}{dp} = A \frac{T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v}{c_p}. \quad (10-6)$$

В частном случае коэффициент α (уравнение Ван-дер-Ваальса) найдется из уравнения (10-4).

Будем иметь:

$$\alpha = A \frac{\frac{2a}{RT} - b}{c_p}.$$

Если за уравнение состояния взять приведенное уравнение Ван-дер-Ваальса

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2} \right) (3\varphi - 1) = 8\tau,$$

то

$$\alpha = - \frac{1}{8} \cdot \frac{k-1}{k} \cdot \frac{T_k}{p_k} \cdot \frac{\tau - \frac{3}{4} \left(3 - \frac{1}{\varphi} \right)^2}{\tau - \frac{1}{4} \frac{(3 - 1/\varphi)^2}{\varphi}}. \quad (10-7)$$

Имеются приближенные эмпирические формулы для вычисления коэффициента α , например:

$$\alpha = a \left(\frac{273}{T} \right)^2 \quad (10-8)$$

или

$$\alpha = (a - bp) \left(\frac{273}{T} \right)^2. \quad (10-9)$$

В этих формулах коэффициенты a и b зависят от вещества и будут равны: для воздуха — $a=0,268$; $b=0,00086$; для кислорода — $a=0,313$; $b=0,00085$.

10-3. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР. СЖИЖЕНИЕ ГАЗА

Техники глубокого охлаждения в дореволюционной России не существовало, хотя она и имела применение за границей. В Советском Союзе она получила применение и быстрое развитие при осуществлении первых пятилетних планов. В промышленности для получения низких температур применяются различные процессы. Рассмотрим некоторые из этих процессов.

1. Дросселирование. Посредством дросселирования сжижение газов можно осуществить лишь при определенных условиях: их начальная температура должна быть меньше температуры инверсии, определяемой по формуле (10-3). Для большинства газов обычные температуры будут меньше их температуры инверсии; исключение составляют, как было указано, водород и гелий. Для обращения в жидкость этих газов посредством дросселирования их предварительно надо охладить до температуры, меньшей, чем их температура инверсии. Изменение температуры в зависимости от понижения давления при дросселировании газов определяется по формуле (10-2'):

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

Коэффициент α при этом будет равен [см. формулу (10-6)]:

$$\alpha = \frac{dT}{dp} = A \frac{T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v}{c_p}.$$

В 1895 г. Линде построил установку для получения жидкого воздуха, в которой был использован эффект Джоуля — Томсона.

2. Адиабатное расширение газов с отдачей внешней работы. Сжижение газов посредством адиабатного расширения имеет свои особенности и некоторые преимущества перед сжижением посредством дросселирования. Понижение температуры при адиабатном расширении газов будет тем значительнее, чем больше будет степень расширения.

Изменение температуры реальных газов при адиабатном расширении можно определить посредством уравнения (8-6'):

$$dq = c_p dT - AT \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp.$$

Это уравнение для адиабатного процесса примет вид:

$$c_p dT - AT \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp = 0,$$

откуда

$$dT = A \frac{T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p}{c_p} dp. \quad (10-10)$$

После интегрирования этого уравнения найдем:

$$T_2 - T_1 = A \int_{p_1}^{p_2} \frac{T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p}{c_p} dp. \quad (10-11)$$

Приблизительно температура T_2 может быть найдена по формуле (4-8''), выведенной для идеального газа. Согласно этой формуле будем иметь:

$$T_2 = T_1 \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}}.$$

Если допустить, что $p_1 = 80 \text{ ата}$, $t_1 = 20^\circ \text{C}$, $p_2 = 1 \text{ ата}$ и $k = 1,4$ (воздух), то

$$T_2 = 293 \left(\frac{1}{80} \right)^{\frac{1,4-1}{1,4}} = 84^\circ \text{K}, \text{ или } -189^\circ \text{C}.$$

При повышении начального давления температура T_2 будет убывать и при некотором давлении p_1 может стать равной температуре кипения воздуха, которая при 1 ата равна — 193° С.

При дальнейшем увеличении начального давления некоторое количество воздуха при адиабатном расширении перейдет в жидкое состояние; при этом с увеличением начального давления количество жидкого воздуха будет возрастать.

Коэффициент α , отмечающий степень интенсивности уменьшения температуры при уменьшении его давления при адиабатном расширении, найдется из уравнения (10-10).

При этом будем иметь:

$$\alpha = \frac{dT}{dp} = A \frac{T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p}{c_p}. \quad (10-12)$$

Так как для газов $\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p > 0$, то температурный эффект α при адиабатном расширении с отдачей внешней работы всегда будет положительным, а поэтому в этом процессе при всех условиях $dT < 0$.

В отличие от этого, как известно, коэффициент α при дросселировании газа бывает положительным лишь при вполне определенных начальных состояниях газа, при которых $T_1 < T_n$.

Сравнение температурных эффектов процесса дросселирования и адиабатического расширения газа с отдачей внешней работы показывает, что

$$\alpha_{ад} > \alpha_{др}.$$

При этом разность этих коэффициентов будет равна:

$$\alpha_{ад} - \alpha_{др} = A \frac{T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p}{c_p} - A \frac{T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v}{c_p} = A \frac{v}{c_p}.$$

Из этого соотношения следует, что в процессе адиабатного расширения газа его температура уменьшается более значительно, чем в процессе дросселирования (при одинаковых изменениях в них давления).

В 1937 г. П. Л. Капица создал установку с турбодетандером (расширителем) для получения жидкого воздуха при

низком давлении. Турбодетандер, в котором происходит расширение воздуха, представляет собой одноступенчатую реактивную турбину. Сжатый воздух поступает в турбодетандер из компрессора при давлении 5—6 *ата* и низкой температуре порядка —150° С.

Пример 10-1. Определить коэффициент α для воздуха при $p_1 = 6$ *ата*, $t_1 = 8^\circ$ С, если $p_k = 38,4$ *ата* и $T_k = 132,6^\circ$ К.

Коэффициент α вычислим согласно приведенному уравнению состояния Ван-дер-Ваальса.

Находим коэффициенты π , φ и τ уравнения

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right)(3\varphi - 1) = 8\tau.$$

Тогда

$$\pi = \frac{p}{p_k} = \frac{6}{38,4} = 0,16; \quad \tau = \frac{T}{T_k} = \frac{281}{132,6} = 2,11.$$

Величину φ определим из основного уравнения состояния, пренебрегая при этом величиной $\frac{3}{\varphi^2}$. Будем иметь:

$$3\varphi - 1 = \frac{8\tau}{\pi}, \text{ откуда } \varphi = 35,5.$$

Коэффициент α найдем по формуле (10-7):

$$\begin{aligned} \alpha &= -\frac{1}{8} \cdot \frac{k-1}{k} \cdot \frac{T_k}{p_k} \cdot \frac{\tau - \frac{3}{4} \left(3 - \frac{1}{\varphi}\right)^2}{\tau - \frac{1}{4} \frac{\left(3 - \frac{1}{\varphi}\right)^2}{\varphi}} = \\ &= -\frac{1}{8} \cdot \frac{0,4}{1,4} \cdot \frac{132,6}{38,4} \cdot \frac{2,11 - \frac{3}{4} \left(3 - \frac{1}{35,9}\right)^2}{2,11 - \frac{1}{4} \frac{\left(3 - \frac{1}{35,9}\right)^2}{35,9}} = 0,272 \text{ град/ата}. \end{aligned}$$

Во многих расчетах коэффициент α для воздуха принимается равным 0,27 град/ата.

Пример 10-2. Определить зависимость теплоемкости c_p воздуха от давления, если его теплоемкость $c_{p_0} = 6,50 + 0,001T$, а коэффициент

$$\alpha = -0,1975 + \frac{138,3}{T} - \frac{319}{T^2}.$$

Продифференцировав по T при $p = \text{const}$ уравнение

$$\alpha = A \frac{T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v}{c_p},$$

получим:

$$c_p \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_p + \alpha \left(\frac{\partial c_p}{\partial T} \right)_p = AT \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p;$$

но так как согласно формуле (8-16)

$$AT \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p = - \left(\frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_T,$$

то предыдущее равенство примет вид:

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial T} \right)_p = -c_p \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_p - \alpha \left(\frac{\partial c_p}{\partial T} \right)_p.$$

При заданных условиях

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial c_{p_0}}{\partial T} \right)_p = 0,001;$$

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_p = -\frac{138,3}{T^2} + \frac{638}{T^3}.$$

Тогда

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_T = c_p \left(\frac{138,3}{T^2} - \frac{638}{T^3} \right) + 0,001 \left(0,1975 - \frac{138,3}{T} + \frac{319}{T^2} \right).$$

ГЛАВА ОДИННАДЦАТАЯ СМЕШЕНИЕ ГАЗОВ

Во многих технических процессах происходит смешение газов при различных параметрах и различных условиях. Рассмотрение процессов смешения в основном сводится к определению параметров образовавшихся при этом смесей. Остановимся на наиболее характерных случаях смешения газов, полагая, что при смешении не происходит теплообмена с окружающей средой и не совершается внешняя работа.

11-1. СМЕШЕНИЕ ГАЗОВ ПРИ СУММАРНОМ ОБЪЕМЕ

Допустим, что несколько сосудов, заполненных газами при различных параметрах, соединены между собой. В этом случае объем образовавшейся смеси будет равен сумме объемов отдельных газов:

$$V = V_1 + V_2 + \dots + V_n = \sum_1^n V_i.$$

Согласно первому закону термодинамики внутренняя энергия смеси будет равна сумме внутренних энергий отдельных газов (смешение газов происходит без теплообмена с внешней средой). Таким образом,

$$U = U_1 + U_2 + \dots + U_n.$$

Принимая во внимание, что внутренняя энергия идеальных газов может быть представлена выражением $c_v GT$, получаем:

$$c_v GT = c_{v_1} G_1 T_1 + c_{v_2} G_2 T_2 + \dots + c_{v_n} G_n T_n,$$

или

$$c_v T = g_1 c_{v_1} T_1 + g_2 c_{v_2} T_2 + \dots + g_n c_{v_n} T_n;$$

но так как теплоемкость смеси [см. формулу (2-11)]

$$c_v = g_1 c_{v_1} + g_2 c_{v_2} + \dots + g_n c_{v_n},$$

то

$$(g_1 c_{v_1} + \dots + g_n c_{v_n}) T = g_1 c_{v_1} T_1 + \dots + g_n c_{v_n} T_n,$$

откуда

$$T = \frac{g_1 c_{v_1} T_1 + \dots + g_n c_{v_n} T_n}{g_1 c_{v_1} + \dots + g_n c_{v_n}} = \frac{\sum_1^n g_i c_{v_i} T_i}{\sum_1^n g_i c_{v_i}}. \quad (11-1)$$

Формула показывает, что температура смеси может быть вычислена в том случае, если будет известен весовой состав смеси, температуры отдельных газов и их теплоемкости.

Представим формулу (11-1) в другом виде, для чего заменим в ней теплоемкости c_v выражениями $\frac{AR}{k-1}$ [формула (2-13)]. При этом найдем:

$$T = \frac{\frac{G_1}{G} \frac{AR_1}{k_1-1} T_1 + \dots + \frac{G_n}{G} \frac{AR_n}{k_n-1} T_n}{\frac{G_1}{G} \frac{AR_1}{k_1-1} + \dots + \frac{G_n}{G} \frac{AR_n}{k_n-1}} =$$

$$= \frac{\frac{1}{k_1-1} p_1 V_1 + \dots + \frac{1}{k_n-1} p_n V_n}{\frac{1}{k_1-1} \frac{p_1 V_1}{T_1} + \dots + \frac{1}{k_n-1} \frac{p_n V_n}{T_n}},$$

или

$$T = \frac{\sum_1^n \frac{p_i V_i}{k_i-1}}{\sum_1^n \frac{p_i V_i}{(k_i-1) T_i}}. \quad (11-2)$$

Если смешиваемые газы имеют равные значения коэффициентов k , то формула (11-2) примет вид:

$$T = \frac{\sum_1^n p_i V_i}{\sum_1^n \frac{p_i V_i}{T_i}}. \quad (11-3)$$

Давление смеси определим из уравнения состояния

$$p = \frac{GRT}{V};$$

но так как $GR = G_1 R_1 + \dots + G_n R_n$, то

$$p = \frac{T}{V} (G_1 R_1 + \dots + G_n R_n)$$

и

$$p = \frac{T}{V} \left(\frac{p_1 V_1}{T_1} + \dots + \frac{p_n V_n}{T_n} \right),$$

или

$$p = \frac{T}{V} \sum_1^n \frac{p_i V_i}{T_i}. \quad (11-4)$$

Формулу для определения давления можно получить и в другом виде непосредственно из формулы (11-3), для чего заменим в ней T через $\frac{pV}{GR}$ и $\sum_1^n \frac{p_i V_i}{T_i}$ через $\sum_1^n G_i R_i$.

При этом получим:

$$\frac{pV}{GR} = \frac{\sum_1^n p_i V_i}{\sum_1^n G_i R_i};$$

но так как $GR = \sum_1^n G_i R_i$, то

$$p = \frac{\sum_1^n p_i V_i}{V} = \frac{\sum_1^n p_i V_i}{\sum_1^n V_i}. \quad (11-4')$$

11-2. СМЕШЕНИЕ ГАЗОВЫХ ПОТОКОВ

Допустим, что поток газов образуется в результате соединения (смешения) нескольких потоков газов.

Весовые и объемные расходы смешивающихся потоков обозначим через $G_1, G_2 \dots G_n$ кг/ч и $V_1, V_2 \dots V_n$ м³/ч, а давления и температуры газов этих потоков—через $p_1, p_2 \dots p_n$ и $T_1, T_2 \dots T_n$.

Полная энергия перемещающегося газа [согласно уравнению (3-10)] может быть представлена выражением $i + A \frac{w^2}{2g}$.

Тогда на основании первого закона термодинамики полная энергия газа образовавшегося потока будет равна сумме полных энергий газов отдельных смешивающихся потоков. При этом найдем:

$$\begin{aligned} (G_1 + G_2 + \dots + G_n) \left(i + A \frac{w^2}{2g} \right) &= G_1 \left(i_1 + A \frac{w_1^2}{2g} \right) + \\ &+ G_2 \left(i_2 + A \frac{w_2^2}{2g} \right) + \dots + G_n \left(i_n + A \frac{w_n^2}{2g} \right). \end{aligned}$$

Если пренебречь вследствие малых скоростей кинетической энергией, то получим:

$$(G_1 + G_2 + \dots + G_n) i = G_1 i_1 + G_2 i_2 + \dots + G_n i_n,$$

или

$$i = g_1 i_1 + g_2 i_2 + \dots + g_n i_n.$$

Таким образом, энтальпия газа, образовавшегося при смешении потока, равна сумме произведений энтальпий отдельных газов (смешивающихся потоков) на их весовые доли.

Представляя энтальпию газа выражением $c_p T$, находим:

$$c_p T = g_1 c_{p_1} T_1 + \dots + g_2 c_{p_2} T_2 + \dots + g_n c_{p_n} T_n;$$

но так как теплоемкость смеси [см. формулу (2-11)]

$$c_p = g_1 c_{p_1} + g_2 c_{p_2} + \dots + g_n c_{p_n},$$

то предыдущее уравнение примет вид:

$$(g_1 c_{p_1} + g_2 c_{p_2} + \dots + g_n c_{p_n}) T = g_1 c_{p_1} T_1 + \dots + g_n c_{p_n} T_n.$$

Из этого уравнения находим температуру газа образовавшегося потока (смеси):

$$T = \frac{g_1 c_{p_1} T_1 + g_2 c_{p_2} T_2 + \dots}{g_1 c_{p_1} + g_2 c_{p_2} + \dots} = \frac{\sum_1^n g_i c_{p_i} T_i}{\sum_1^n g_i c_{p_i}}. \quad (11-5)$$

Заменяя в этой формуле теплоемкости газа c_p через выражения $\frac{k}{k-1} AR$ [см. формулу (2-13')], находим:

$$T = \frac{\frac{A}{G} \frac{k_1}{k_1-1} G_1 R_1 T_1 + \frac{A}{G} \frac{k_2}{k_2-1} G_2 R_2 T_2 + \dots}{\frac{A}{G} \frac{k_1}{k_1-1} G_1 R_1 + \frac{A}{G} \frac{k_2}{k_2-1} G_2 R_2 + \dots}$$

и

$$T = \frac{\frac{k_1}{k_1-1} G_1 R_1 T_1 + \frac{k_2}{k_2-1} G_2 R_2 T_2 + \dots}{\frac{k_1}{k_1-1} G_1 R_1 + \frac{k_2}{k_2-1} G_2 R_2 + \dots},$$

или

$$T = \frac{\frac{k_1}{k_1-1} p_1 V_1 + \frac{k_2}{k_2-1} p_2 V_2 + \dots}{\frac{k_1}{k_1-1} \frac{p_1 V_1}{T_1} + \frac{k_2}{k_2-1} \frac{p_2 V_2}{T_2} + \dots} = \frac{\sum_1^n \frac{k_i}{k_i-1} p_i V_i}{\sum_1^n \frac{k_i}{k_i-1} \frac{p_i V_i}{T_i}}. \quad (11-6)$$

Для газов, имеющих одинаковое значение коэффициента k , формула (11-6) примет вид:

$$T = \frac{\sum_1^n p_i V_i}{\sum_1^n \frac{p_i V_i}{T_i}}. \quad (11-7)$$

Если же при этом давление газов во (всех потоках) будет иметь одно и то же значение, то

$$T = \frac{\sum_1^n V_i}{\sum_1^n \frac{V_i}{T_i}}. \quad (11-8)$$

Объемный расход газа, полученного в результате смешения потоков, определится по формуле

$$V = \frac{GRT}{p} = \frac{T}{p} (G_1 R_1 + G_2 R_2 + \dots) = \frac{T}{p} \left(\frac{p_1 V_1}{T_1} + \frac{p_2 V_2}{T_2} + \dots \right),$$

или

$$V = \frac{T}{p} \sum_1^n \frac{p_i V_i}{T_i}. \quad (11-9)$$

Если газы отдельных потоков будут иметь равные давления, то формула (11-9) примет следующий вид:

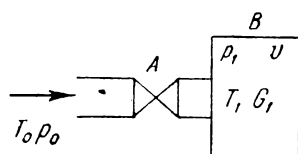
$$V = T \sum_1^n \frac{V_i}{T_i}. \quad (11-10)$$

Давление газа p , образовавшегося при смешении потоков, обычно устанавливается в зависимости от требований производства посредством тех или иных устройств (вентили, задвижки и пр.).

11-3. СМЕШЕНИЕ ГАЗОВ В ПОСТОЯННОМ ОБЪЕМЕ

Если давление газа p в баллоне B будет меньше давления газа p_0 окружающей среды, то при открывании вентиля A газ потечет в баллон B (рис. 11-1). Количество газа G_0 , поданное при этом в баллон, будет зависеть от продолжительности открытия вентиля. В результате в баллоне образуется смесь газов с параметрами p и T , внутренняя энергия которой будет равна сумме внутренней энергии га-

за, находившегося в баллоне B ($U_1 = G_1 c_{v_1} T_1$), и энергии, которая будет внесена газовым потоком, равной $G_0 i_p = G_0 c_{p_0} T_0$ (если пренебречь кинетической энергией потока). Тогда



$$G_{\text{см}} u_{\text{см}} = G_1 u_1 + G_0 i_0, \quad (a)$$

или

$$c_{v_{\text{см}}} T_{\text{см}} = g_1 c_{v_1} T_1 + g_0 c_{p_0} T_0$$

Рис. 11-1.

и

$$T_{\text{см}} = \frac{g_1 c_{v_1} T_1 + g_0 c_{p_0} T_0}{g_1 c_{v_1} + g_0 c_{v_0}}. \quad (11-11)$$

Частный случай. Допустим, что наполнение баллона осуществляется тем же самым газом (воздухом), который в нем содержится; тогда для этого случая $R_{\text{см}} = R_1 = R_0$ и $c_{v_{\text{см}}} = c_{v_1} = c_{v_0}$. Кроме того, примем, что начальная температура T_1 газа, находящегося в баллоне, и температуре T_0 подаваемого газа в баллон, одинаковы: $T_1 = T_0$. Подобный случай будет иметь место, если баллон, содержащий воздух при давлении меньше атмосферного, соединить с атмосферой.

Напишем уравнение (а) в следующем виде:

$$(G_1 + G_0) c_{v_{\text{см}}} T_{\text{см}} = G_1 c_{v_1} T_0 + G_0 c_{p_0} T_0, \quad (б)$$

но

$$G_1 + G_0 = \frac{p_{\text{см}} V}{R T_{\text{см}}} \quad \text{и} \quad G_1 = \frac{p_1 V}{R T_0};$$

тогда

$$G_0 = (G_1 + G_0) - G_1 = \frac{V}{R} \left(\frac{p_{\text{см}}}{T_{\text{см}}} - \frac{p_1}{T_0} \right). \quad (11-12)$$

Подставив в уравнение (б) значения весов $G_1 + G_0$, G_1 и G_0 , найдем:

$$\frac{p_{\text{см}} V}{R T_{\text{см}}} c_{v_{\text{см}}} T_{\text{см}} = \frac{p_1 V}{R T_0} c_{v_1} T_0 + \frac{V}{R} \left(\frac{p_{\text{см}}}{T_{\text{см}}} - \frac{p_1}{T_0} \right) c_{p_0} T_0,$$

полагая, что $c_{v_{cm}} = c_{v_1} = c_{v_0}$;

$$p_{cm} = p_1 + k \left(\frac{p_{cm}}{T_{cm}} - \frac{p_1}{T_0} \right) T_0,$$

или

$$p_{cm} = p_1 + k T_0 \frac{p_{cm}}{T_{cm}} - k p_1$$

и

$$k T_0 \frac{p_{cm}}{T_{cm}} = p_{cm} + p_1 (k - 1),$$

откуда

$$T_{cm} = T_0 \frac{k p_{cm}}{p_{cm} + p_1 (k - 1)} = T_0 \frac{k}{1 + (k - 1) \frac{p_1}{p_{cm}}}. \quad (11-13)$$

Формула (11-13) показывает, что температура смеси определяется начальной температурой воздуха в резервуаре (она же является и температурой окружающей среды) и относительным увеличением давления воздуха при смешении $\frac{p_{cm}}{p_1}$.

Вес воздуха, поданного в баллон, находится по формуле (11-12). При этом максимальное количество воздуха, которое можно подать в баллон, будет в том случае (продолжительное открытие вентиля), когда $p_{cm} = p_0$. Тогда

$$G_{0 \text{ макс}} = \frac{V}{R} \left(\frac{p_0}{T_{cm \text{ макс}}} - \frac{p_1}{T_1} \right), \quad (11-14)$$

где

$$T_{cm \text{ макс}} = T_0 \frac{k}{1 + (k - 1) \frac{p_1}{p_0}}. \quad (11-15)$$

Пример 11-1. В двух сосудах содержится сжатый воздух при параметрах: $p_1 = 80 \text{ ата}$, $t_1 = 57^\circ \text{С}$, $V_1 = 0,5 \text{ м}^3$ и $p_2 = 100 \text{ ата}$, $t_2 = 27^\circ \text{С}$, $V_2 = 0,25 \text{ м}^3$.

Определить давление и температуру смеси (воздуха), которая получится, если сосуды будут соединены. В рассматриваемом случае коэффициент k для смешиваемых газов имеет одно и то же значение, поэтому давление и температура воздуха после смешения определяется по формулам (11-4) и (11-3). Будем иметь:

$$p = \frac{p_1 V_1 + p_2 V_2}{V_1 + V_2} = \frac{80 \cdot 0,5 + 100 \cdot 0,25}{0,5 + 0,25} = 86,6 \text{ ата}$$

и

$$T = \frac{p_1 V_1 + p_2 V_2}{\frac{p_1 V_1}{T_1} + \frac{p_2 V_2}{T_2}} = \frac{80 \cdot 0,5 + 100 \cdot 0,25}{\frac{80 \cdot 0,5}{330} + \frac{100 \cdot 0,25}{300}} = 325^\circ \text{ К.}$$

Пример 11-2. В сборном коллекторе происходит смешение двух потоков воздуха при атмосферном давлении.

Объемные расходы воздуха отдельных потоков $V_1=120 \text{ м}^3/\text{ч}$ при $t_1=223^\circ \text{ С}$ и $V_2=100 \text{ м}^3/\text{ч}$ при $t_2=523^\circ \text{ С}$.

Определить температуру воздуха после смешения и его объемный расход из коллектора.

Так как в рассматриваемом случае $p_1=p_2$ и $k_1=k_2$, то температуру воздуха после смешения и его объемный расход определяем по формулам (11-8) и (11-10).

Будем иметь:

$$T = \frac{\sum_1^n V_i}{\sum_1^n \frac{V_i}{T_i}} = \frac{V_1 + V_2}{\frac{V_1}{T_1} + \frac{V_2}{T_2}} = \frac{120 + 100}{\frac{120}{500} + \frac{100}{800}} = 602^\circ \text{ К}$$

и

$$V = T \sum_1^n \frac{V_i}{T_i} = T \left(\frac{V_1}{T_1} + \frac{V_2}{T_2} \right) = 602 \left(\frac{120}{500} + \frac{100}{800} \right) = 219 \text{ м}^3/\text{ч}.$$

Пример 11-3. В резервуаре содержится воздух при давлении $0,2 \text{ ата}$ и температуре $T_1=300^\circ \text{ К}$. При открытии на некоторое время вентиля резервуар сообщается с атмосферой, в результате чего давление воздуха в нем повышается до $0,8 \text{ ата}$.

Определить температуру T_2 воздуха в резервуаре после закрытия вентиля.

Температуру T_2 определим по формуле (11-13):

$$T_2 = T_1 \frac{k}{1 + (k-1) \frac{p_1}{p_2}} = 300 \frac{1,4}{1 + 0,4 \frac{0,2}{0,8}} = 381^\circ \text{ К.}$$

ГЛАВА ДВЕНАДЦАТАЯ

ПРОЦЕСС СЖАТИЯ ВОЗДУХА В КОМПРЕССОРЕ

12-1. ОДНОСТУПЕНЧАТЫЙ КОМПРЕССОР

Компрессоры предназначаются для сжатия газообразных тел. Они выполняются поршневыми и турбинными. Сжатый воздух, получаемый в компрессорах, имеет широкое применение во многих машинах, инструментах и

производственных технологических процессах. Он используется, например, в пневматических молотах и других пневматических орудиях и инструментах. Сжатый воздух используется в двигателях внутреннего сгорания для распыливания топлива, запуска, продувки и пр. Компрессоры имеют применение в газотурбинных установках и реактивных двигателях.

На рис. 12-1 приведена схема одноцилиндрового компрессора, поршень которого получает движение посредством кривошипного механизма от вала, вращаемого тем или иным двигателем. На рис. 12-1 обозначено: 1 — всасы-

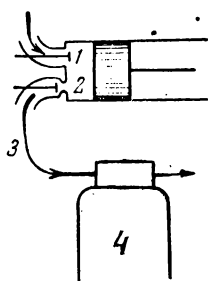


Рис. 12-1.

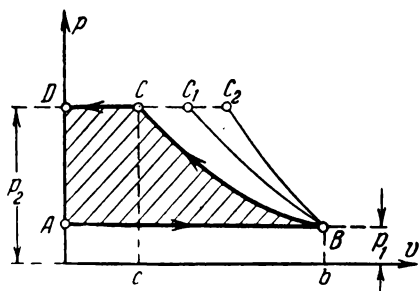


Рис. 12-2.

вающий клапан, открывающийся внутрь цилиндра; 2 — нагнетательный клапан, открывающийся наружу. Оба клапана открываются и закрываются автоматически под влиянием изменения давления в цилиндре компрессора. При ходе поршня вправо открывается всасывающий клапан и в цилиндр засасывается из атмосферы воздух. При обратном ходе поршня всасывающий клапан закрывается и засосанный в цилиндр воздух сжимается. Когда давление воздуха при сжатии станет равным давлению, прижимающему нагнетательный клапан к седлу, клапан откроется и сжатый воздух начнет нагнетаться в резервуар 4. После этого наступает повторение отмеченных процессов.

На рис. 12-2 представлена диаграмма процесса сжатия воздуха в компрессоре, где AB — линия всасывания воздуха в цилиндр компрессора; BC — линия сжатия воздуха и CD — линия нагнетания. Линия сжатия в зависимости от количества теплоты, отнимаемого от воздуха при его сжатии, может быть изотермой BC , адиабатой BC_2 и политропой BC_1 . Охлаждение воздуха при сжатии осуществляет-

ся водой, проходящей через рубашку компрессора, образуемую полыми стенками цилиндра. С увеличением интенсивности охлаждения линия сжатия будет отклоняться от адиабаты BC_2 в сторону изотермы BC ; при этом показатель политропы сжатия будет уменьшаться. Обычно в поршневых компрессорах осуществляется политропное сжатие воздуха с показателем n , равным 1,2—1,25. Так как с уменьшением теплообмена показатель n увеличивается, то для быстроходных компрессоров он будет иметь большее значение. При изотермическом сжатии воздуха (рис. 12-2) работа, расходуемая на сжатие воздуха в компрессоре, изобразится площадью $ABCD$.

Нетрудно видеть, что при изотермическом сжатии расходуется наименьшая работа; кроме того, при этом сжатии (температура не увеличивается) имеются благоприятные условия для смазки. При увеличении показателя n (более быстроходный компрессор) конечная температура сжатого воздуха будет возрастать тем в большей степени, чем больше будет n (при одном и том же изменении давления). Это подтверждается формулой

$$T_2 = T_1 \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{1 - \frac{1}{n}}.$$

В табл. 12-1 приведены значения конечной температуры при различных условиях сжатия при $p_1 = 1$ ата и $t_1 = 20^\circ \text{C}$.

Таблица 12-1

Процесс сжатия	$t_2, ^\circ\text{C}$ при конечном давлении, ата								
	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Адиабатный	85	124	160	190	214	235	254	272	289
Политропный, $n=1,2$	44	78	98	111	123	132	141	150	157

Как видим, применение охлаждения значительно снижает температуру сжатого воздуха при заданном изменении давления.

На рис. 12-3 дана диаграмма сжатия воздуха в компрессоре при наличии в нем вредного пространства, т. е. пространства, которое образуется между крышкой цилиндра и днищем поршня в его левом крайнем положении.

Наличие вредного пространства вводит в диаграмму добавочный процесс DA — процесс расширения сжатого воздуха, заполняющего в конце нагнетания вредное пространство. При этом всасывание в компрессор воздуха начинается в точке A , когда давление сжатого воздуха, заполнявшего вредное пространство, уменьшится при расширении до давления атмосферы. Как видим, вредное пространство уменьшает количество воздуха, всасываемого в цилиндр компрессора, а следовательно, уменьшает производительность его работы. Отношение объемов $\frac{v}{v_h}$, от-

мечающее уменьшение всасывания воздуха, называется объемным к. п. д. На рис. 12-4 приведена диаграмма $p-v$

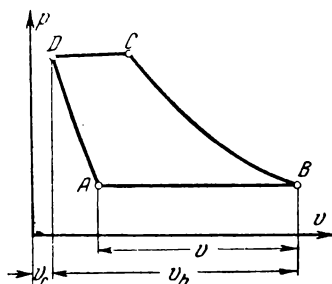


Рис. 12-3.

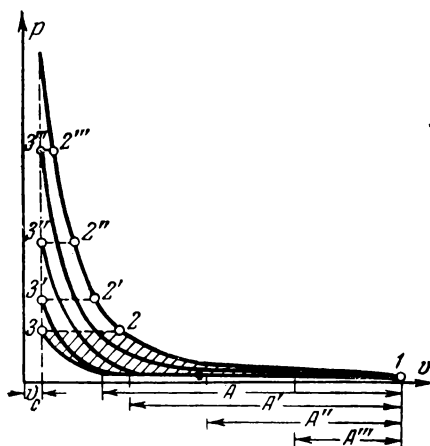


Рис. 12-4.

работы компрессора при различных давлениях сжатого воздуха. Диаграмма показывает, что с увеличением давления сжатого воздуха уменьшается производительность компрессора (на диаграмме — отрезок A) и в пределе, когда линия сжатия пересечет линию вредного пространства, засасывание воздуха в цилиндр компрессора прекращается. В компрессоре при этом повторялись бы сжатия и расширения одного и того же воздуха. Отношение давлений $\frac{p_2}{p_1}$, при котором при наличии вредного пространства прекращается всасывание воздуха, определяется по формуле

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{v_1}{v_c} \right)^n = \left(\frac{v_h + v_c}{v_c} \right)^n,$$

или

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(1 + \frac{1}{\alpha}\right)^n = \left(\frac{1+\alpha}{\alpha}\right)^n. \quad (12-1)$$

В этой формуле через α обозначено отношение объемов $\frac{v_c}{v_h}$, характеризующее величину вредного пространства по отношению к рабочему объему v_h . Значения отношений давлений $\frac{p_2}{p_1}$, при которых (теоретически) прекращается всасывание в цилиндр компрессора воздуха, вычисленные по формуле (12-1) при различных значениях α , приведены в табл. 12-2.

Таблица 12-2

Процесс сжатия	$\alpha = 0,001$	$\alpha = 0,002$	$\alpha = 0,003$
	$\frac{p_2}{p_1}$	$\frac{p_2}{p_1}$	$\frac{p_2}{p_1}$
Изотермический	101	61	34
Политропный ($n = 1,2$) . . .	254	112	69
Адиабатный	640	246	139

Табличные данные показывают, что даже небольшое увеличение вредного пространства оказывает значительное влияние на работу компрессора.

Уменьшение производительности компрессора при увеличении давления сжатого воздуха и ухудшение при этом условий смазки (вызываемое повышением температуры) делают одноступенчатый компрессор непригодным для получения сжатого воздуха высокого давления.

Обычно одноступенчатые компрессоры употребляются для получения сжатого воздуха с давлением не выше 10—12 атм.

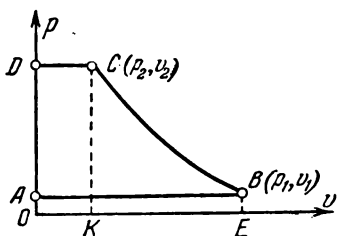


Рис. 12-5.

Работа одноступенчатого компрессора. Работа, расходуемая на сжатие 1 кг воздуха в одноступенчатом компрессоре, изображаемая площадью $ABCD$ (рис. 12-5), определяется по формуле

$$l = l_1 + l_2 - l_3 = \text{пл. } ODCK + \text{пл. } KCB E - \text{пл. } OAB E,$$

или

$$l = p_2 v_2 + \int_{v_1}^{v_2} p dv - p_1 v_1.$$

В этой формуле $\int_{v_1}^{v_2} p dv$ в зависимости от характера процесса сжатия имеет значения:
изотермическое сжатие:

$$l_2 = \int_{v_1}^{v_2} p dv = p_1 v_1 \ln \frac{p_2}{p_1};$$

политропное сжатие:

$$l_2 = \int_{v_1}^{v_2} p dv = \frac{1}{n-1} (p_2 v_2 - p_1 v_1);$$

адиабатное сжатие:

$$l_2 = \int_{v_1}^{v_2} p dv = \frac{1}{k-1} (p_2 v_2 - p_1 v_1).$$

Тогда при этих условиях полная работа одноступенчатого компрессора найдется по формулам:

1. Изотермическое сжатие:

$$l = p_1 v_1 \ln \frac{p_2}{p_1}, \quad (12-2)$$

так как для этого процесса $p_2 v_2 = p_1 v_1$.

2. Политропное сжатие:

$$l = p_2 v_2 + \frac{1}{n-1} (p_2 v_2 - p_1 v_1) - p_1 v_1 = \frac{n}{n-1} (p_2 v_2 - p_1 v_1),$$

или

$$l = \frac{n}{n-1} p_1 v_1 \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right]. \quad (12-3)$$

Если работу компрессора вычислять не по всасываемому (с параметрами p_1 и v_1), а по сжатому воздуху (с параметрами p_2 и v_2), то формула примет вид:

$$l = \frac{n}{n-1} p_2 v_2 \left[1 - \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{n-1}{n}} \right]. \quad (12-3')$$

3. Адиабатное сжатие:

$$l = \frac{k}{k-1} p_1 v_1 \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right], \quad (12-4)$$

или при расчете по сжатому воздуху

$$l = \frac{k}{k-1} p_2 v_2 \left[1 - \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right]. \quad (12-4')$$

Формулы (12-4) и (12-4') могут быть представлены также в следующем виде:

$$l = \frac{k}{k-1} R T_1 \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right] \quad (12-4'')$$

и

$$l = \frac{k}{k-1} R T_2 \left[1 - \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right]. \quad (12-4''')$$

Работа одноступенчатого компрессора для случая адиабатного сжатия воздуха может быть найдена другим способом, а именно:

$$l = p_2 v_2 + 427(u_2 - u_1) - (p_1 v_1),$$

или

$$l = 427 [(u_2 + A p_2 v_2) - (u_1 + A p_1 v_1)]$$

и

$$l = 427 (i_2 - i_1). \quad (12-5)$$

При определении работы по формуле (12-5) энтальпии воздуха в состояниях 1 и 2, т. е. в крайних точках адиабаты сжатия, определяются по диаграмме i s воздуха.

В системе координат i s по оси ординат откладываются i , а по оси абсцисс — s .

Так как $\left(\frac{\partial i}{\partial s}\right)_p = T^*$, то в системе координат is изобары являются кривыми линиями 1—2 (рис. 12-6), обращенными своей выпуклостью к оси абсцисс. Действительно, только при такой форме при увеличении температуры,

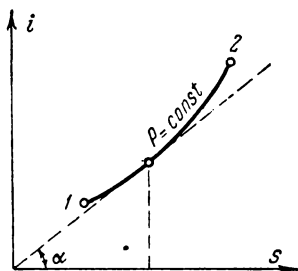


Рис. 12-6.

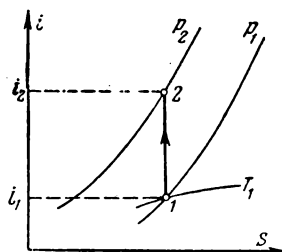


Рис. 12-7.

а следовательно, и энтальпии будет возрастать их угловой коэффициент, равный:

$$\alpha = \left(\frac{\partial i}{\partial s}\right)_p = T.$$

Так как для адиабатного процесса $ds=0$, то адиабаты в системе координат is изображаются вертикальными линиями.

При определении по диаграмме is энтальпий, входящих в формулу (12-5), наносят на диаграмму is график (адиабату 1—2) процесса сжатия воздуха (рис. 12-7). Тогда ординаты точек 2 и 1 дают значения i_2 и i_1 .

Работа при наличии вредного пространства (рис. 12-8), изображаемая пл. 1—2—3—4, может быть

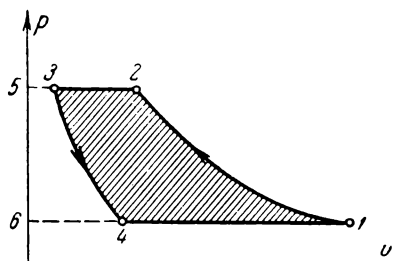


Рис. 12-8.

¹ Эта формула получается из соотношения $ds_p = \frac{dq_p}{T} = \frac{di_p}{T}$, откуда $\left(\frac{\partial i}{\partial s}\right)_p = T$.

определена как разность пл. 1—2—5—6 и пл. 4—3—6—5. Тогда при политропных процессах 1—2 и 3—4

$$L = \frac{n}{n-1} p_1 V_1 \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right] - \frac{n}{n-1} p_1 V_4 \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right],$$

или

$$L = \frac{n}{n-1} p_1 (V_1 - V_4) \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right],$$

где $V_1 - V_4$ — объем воздуха, всасываемого в компрессор.

12-2. МНОГООСТУПЕНЧАТЫЙ КОМПРЕССОР

Одноступенчатые компрессоры, как было показано, не применяются для получения сжатого воздуха высокого давления. В этом случае применяются многоступенчатые компрессоры, в которых сжатие воздуха осуществляется последовательно в нескольких цилиндрах с промежуточ-

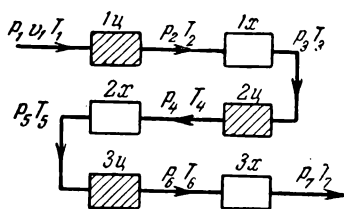


Рис. 12-9

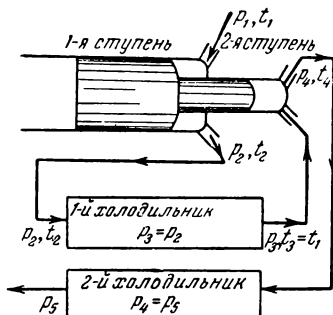


Рис. 12-10.

ным его охлаждением (при $p = \text{const}$) после каждого отдельного сжатия (рис. 12-9). При таком принципе сжатие воздуха в каждом цилиндре можно осуществить при допустимом температурном режиме, обеспечивающем благоприятные условия смазки.

На рис. 12-10 дана схема двухступенчатой установки, диаграмма работы которой представлена на рис. 12-11.

На рисунке: $a-1$ — процесс всасывания воздуха в первом цилиндре; $1-2$ — процесс сжатия воздуха в первом цилиндре; $2-b$ — процесс нагнетания воздуха в первый холодильник; $b-3$ — процесс всасывания охлажденного воздуха из первого холодильника во второй цилиндр;

3—4 — процесс сжатия воздуха во втором цилиндре;
4—с — процесс нагнетания сжатого воздуха из второго цилиндра в резервуар. Отрезок 2—3 — процесс охлаждения воздуха при постоянном давлении в холодильнике.

На рис. 12-12 представлена диаграмма работы трехступенчатого компрессора.

Основные условия работы многоступенчатого компрессора. Работа всех холодильников должна осуществляться при постоянном давлении. Охлаждение воздуха во всех

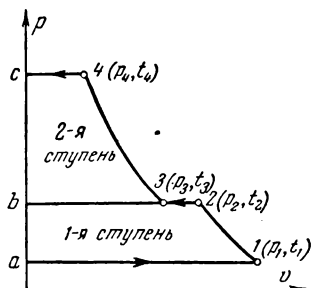


Рис. 12-11.

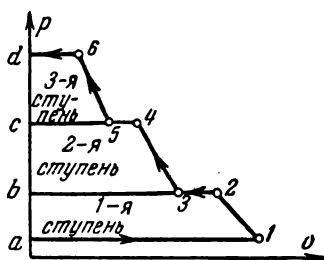


Рис. 12-12.

холодильниках должно быть полным, т. е. доводится до начальной температуры t_1 , которую воздух имел при всасывании в первый цилиндр. При этом температура воздуха перед сжатием во всех цилиндрах будет одинаковой, равной t_1 . Сжатие воздуха во всех цилиндрах должно доводиться до одной и той же температуры t_2 , обеспечивающей, во-первых, во всех цилиндрах надежные условия смазки и, во-вторых, наименьшую работу компрессора.

При указанных условиях работы трехступенчатого компрессора будем иметь:

$$p_2 = p_3 \text{ и } p_4 = p_5;$$

$$t_1 = t_3 = t_5 \text{ и } t_2 = t_4 = t_6.$$

Работа компрессора при этих условиях имеет следующие особенности:

1. Допустив, что в отдельных цилиндрах компрессора воздух сжимается политропно, найдем:

первая ступень:

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{n}{n-1}};$$

вторая ступень:

$$\frac{p_4}{p_3} = \left(\frac{T_4}{T_3} \right)^{\frac{n}{n-1}};$$

третья ступень:

$$\frac{p_6}{p_5} = \left(\frac{T_6}{T_5} \right)^{\frac{n}{n-1}}.$$

При условии, что $T_2 = T_4 = T_6$ и $T_1 = T_3 = T_5$, найдем:

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{p_4}{p_3} = \frac{p_6}{p_5}. \quad (12-6)$$

Следовательно, при принятых условиях давление воздуха во всех цилиндрах многоступенчатого компрессора увеличивается в одно и то же число раз.

Обозначая отношения давлений $\frac{p_2}{p_1}$ через x , получаем:

$$x = \frac{p_2}{p_1}; \quad x = \frac{p_4}{p_3}; \quad x = \frac{p_6}{p_5},$$

откуда

$$x^3 = \frac{p_2 p_4 p_6}{p_1 p_3 p_5}$$

и при $p_2 = p_3$ и $p_4 = p_5$

$$x^3 = \frac{p_6}{p_1} = \frac{p_{\text{кон}}}{p_{\text{нач}}}.$$

Тогда

$$x = \sqrt[3]{\frac{p_{\text{кон}}}{p_{\text{нач}}}} = \sqrt[3]{p_{\text{кон}}}$$

(так как $p_{\text{нач}}$ близко к 1 атм).

При m ступенях получим:

$$x = \sqrt[m]{p_{\text{кон}}}. \quad (12-7)$$

2. Из предыдущих формул находим:

$p_2 = p_1 x$; $p_4 = p_3 x = p_1 x^2$; $p_6 = p_5 x = p_4 x = p_1 x^3$ и т. д.

Вычислим значения объемов v_3 и v_5 , определяющих размеры цилиндров отдельных ступеней. Точки 1, 3 и 5 диаграммы (рис. 12-12), имеющие одинаковые температуры

($T_5 = T_3 = T_1$), будут лежать на одной изотерме, и для них можно написать:

$$p_1 v_1 = p_3 v_3 = p_5 v_5.$$

Из этих соотношений следует:

$$v_3 = v_1 \frac{p_1}{p_3} = v_1 \frac{p_1}{p_2} = \frac{v_1}{x};$$

$$v_5 = v_3 \frac{p_3}{p_5} = v_3 \frac{p_3}{p_4} = \frac{v_3}{x} = \frac{v_1}{x^2} \text{ и т. д.}$$

3. На рис. 12-13 и 12-14 линия 1—2—3—4—5—6 для случаев адиабатного и политропного сжатий воздуха в трехступенчатом компрессоре изображена в системе координат $T-s$. Площади $b12a$, $e34d$, $c56k$ изображают теплоты, отнимаемые от воздуха при политропном сжатии

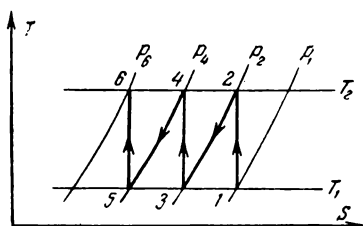


Рис. 12-13.

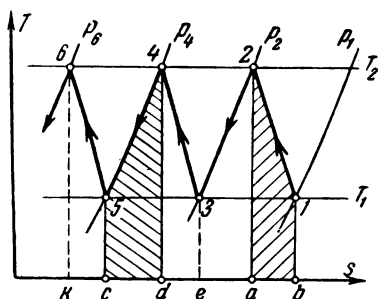


Рис. 12-14.

в отдельных цилиндрах компрессора и передаваемые воде, охлаждающей стенки компрессора. Так как политропы 1—2, 3—4 и 5—6 эквидистантны, то площади $b12a$, $e34d$ и $c56k$ будут равны. Из этого следует, что во всех цилиндрах от воздуха при его сжатии отнимается одно и то же количество теплоты. Площади $a23e$, $d45c$ и т. д. изображают теплоту, отнимаемую от воздуха при его изобарном охлаждении в первом и втором холодильниках. Так как изобары 2—3 и 4—5 эквидистантны, то площади $a23e$ и $d45c$ будут равны. Из этого следует, что во всех холодильниках от воздуха при его изобарном охлаждении отнимается одно и то же количество теплоты.

4. Работа многоступенчатого компрессора. Докажем предварительно, что при принятых условиях ($T_1 = T_3 = T_5$; $T_2 = T_4 = T_6$ и т. д.) работа, расходуемая

на сжатие воздуха по отдельным ступеням, будет одинаковой.

Определим работу отдельных ступеней по формуле (12-3):

$$l_1 = \frac{n}{n-1} p_1 v_1 \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right] = \frac{n}{n-1} RT_1 \left[x^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right];$$

$$l_2 = \frac{n}{n-1} p_3 v_3 \left[\left(\frac{p_4}{p_3} \right)^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right] = \frac{n}{n-1} RT_3 \left[x^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right];$$

$$l_3 = \frac{n}{n-1} p_5 v_5 \left[\left(\frac{p_6}{p_5} \right)^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right] = \frac{n}{n-1} RT_5 \left[x^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right].$$

При рассматриваемых условиях, когда $T_1 = T_3 = T_5$, будем иметь:

$$l_1 = l_2 = l_3.$$

Следовательно, при принятых условиях во всех ступенях компрессора на сжатие воздуха расходуется одинаковая работа.

Тогда полная работа m -ступенчатого компрессора определится по формулам

$$l = ml_1 \quad (12-8)$$

и

$$l = m \frac{n}{n-1} p_1 v_1 \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right]. \quad (12-8')$$

Таким образом, при рассматриваемых условиях *работа многоступенчатого компрессора равна работе одной ступени, помноженной на число ступеней*¹.

Для случая адиабатного сжатия воздуха в цилиндрах многоступенчатого компрессора расходуемая работа может быть определена по формуле

$$l = ml_1 = 427m(i_2 - i_1) \quad (12-9)$$

или

$$l = 427c_p m(t_2 - t_1). \quad (12-9')$$

¹ Можно также доказать, что суммарная работа многоступенчатого компрессора при рассматриваемых условиях будет наименьшей.

Теплота, отнимаемая от 1 кг воздуха при его политропном сжатии в цилиндре компрессора, находится из основных соотношений политропного процесса.

Будем иметь:

$$l_1 = 427 (1 - \alpha) q_1,$$

откуда

$$q_1 = \frac{Al_1}{1 - \alpha},$$

где

$$\alpha = \frac{n-1}{n-k}, \text{ а } l_1 = \frac{p_1 v_1}{n-1} \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right].$$

Для многоступенчатого компрессора

$$q = m q_1 = \frac{A m l_1}{1 - \alpha}.$$

Определим теплоту, которая отнимается от 1 кг сжатого воздуха при его охлаждении при $p = \text{const}$ в холодильнике:

$$q = c_p (T_2 - T_1),$$

или, так как для политропного процесса сжатия воздуха

$$T_2 = T_1 \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}},$$

то

$$q = c_p \left[T_1 \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} - T_1 \right],$$

или

$$q = c_p T_1 \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right] \quad (12-10)$$

и

$$q = c_p T_1 \left(x^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right). \quad (12-10')$$

Как видим, многоступенчатый принцип сжатия воздуха обладает перед одноступенчатым многими преимуществами. Так, он позволяет получить сжатый воздух высокого давления при допустимом температурном режиме работы;

при многоступенчатом сжатии воздуха уменьшается затрата работы, так как одноступенчатому сжатию соответствует большая площадь цикла (при одинаковом в обоих случаях изменении давления); кроме того, при многоступенчатом сжатии уменьшается изменение давления по ступеням, что приводит к ослаблению отрицательного влияния на работу компрессора вредного пространства, т. е. к увеличению объемного к. п. д.

Многоступенчатое сжатие воздуха при принятых условиях, когда $p_2=p_3$, $p_4=p_5$, $t_1=t_3=t_5$ и $t_2=t_4=t_6$ и т. д., обладает следующими особенностями: во всех цилиндрах компрессора давление воздуха при сжатии увеличивается в одно и то же число раз; давления p_2 , p_4 , p_6 ... возрастают по закону геометрической прогрессии со знаменателем x ; объемы v_1 , v_3 , v_5 ... уменьшаются по закону геометрической прогрессии со знаменателем $\frac{1}{x}$; во всех цилиндрах на сжатие воздуха расходуется одинаковая работа при минимальной суммарной работе; во всех цилиндрах при политропном сжатии от воздуха отводится одно и то же количество тепла.

12-3. ЦЕНТРОБЕЖНЫЙ НАГНЕТАТЕЛЬ

Отличительной особенностью центробежных нагнетателей является непрерывность действия.

Воздух в рабочее вращающееся колесо нагнетателя поступает через отверстия, расположенные в центре (рис. 12-15). Воздух, пройдя по каналам, образованным

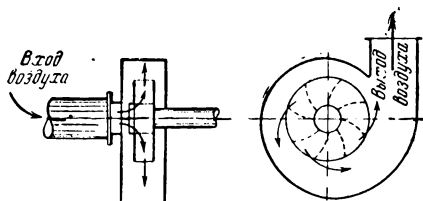


Рис. 12-15.

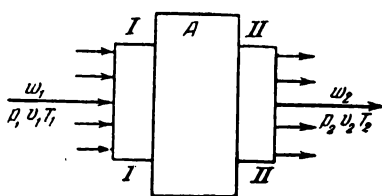


Рис. 12-16.

лопатками колеса, направляется кожухом в нагнетательный трубопровод. Сжатие воздуха в центробежном нагнетателе происходит за счет центробежных сил.

На рис. 12-16 представлена схема нагнетательной установки, где обозначены: А — центробежный нагнетатель; I—I — входное отверстие; II—II — выходное.

На создание потока воздуха через нагнетатель расходуется работа. Обозначим параметры воздуха и его скорость при входе в нагнетатель через p_1 , v_1 , t_1 и w_1 , а при выходе — через p_2 , v_2 , t_2 и w_2 .

Основное уравнение (3-7') применительно к газовому потоку, проходящему через нагнетатель, примет вид:

$$Al = i_2 - i_1 + A \frac{w_2^2 - w_1^2}{2g} + Al_R - q_R + q. \quad (12-11)$$

В этом уравнении:

- l — работа, расходуемая на сжатие 1 кг воздуха;
- $i_2 - i_1$ — изменение энтальпии 1 кг воздуха при прохождении его через нагнетатель;
- $\frac{w_2^2 - w_1^2}{2g}$ — изменение кинетической энергии 1 кг воздуха при прохождении его через нагнетатель;
- l_R — работа, расходуемая на внутреннее сопротивление — трение воздуха, завихрения (гидравлические потери); эта работа, отнесенная к 1 кг газа, превращается в теплоту q_R , которая воспринимается воздухом;
- q — теплота, отдаваемая 1 кг воздуха через стенки нагнетателя окружающей среде.

Если принять, что $l_R = Aq_R$, то

$$Al = i_2 - i_1 + A \frac{w_2^2 - w_1^2}{2g} + q. \quad (12-12)$$

Если отдачи теплоты воздухом окружающей среде внимания не принимать, то найдем:

$$Al = i_2 - i_1 + A \frac{w_2^2 - w_1^2}{2g}, \quad (12-13)$$

или

$$Al = c_p (T_2 - T_1) + A \frac{w_2^2 - w_1^2}{2g}. \quad (12-13')$$

Если же в уравнении (12-12) допустить, что $w_2 = w_1$, то получаемое при этом уравнение может быть применено для определения работы расходуемой при политропном сжатии воздуха в компрессоре. При этом найдем:

$$Al = c_p (T_2 - T_1) + q, \text{ или } Al = i_2 - i_1 + q.$$

Если предположить, что $l=0$, т. е. что воздух не воспринимает в нагнетателе работу, то будем иметь случай обычного движения воздуха по каналу и при этом уравнение примет вид:

$$c_p(T_1 - T_2) = A \frac{w_2^2 - w_1^2}{2g}, \text{ или } i_1 - i_2 = A \frac{w_2^2 - w_1^2}{2g}.$$

Эти уравнения были даны в § 3-4.

Если, наконец, допустим, что $w_2 = w_1$ и $q = 0$, то будем иметь случай адиабатного сжатия воздуха в компрессоре и при этом получим:

$$Al = i_2 - i_1. \quad (12-14)$$

Пример 12-1. Компрессор всасывает $100 \text{ м}^3/\text{ч}$ воздуха при $p_1 = 1 \text{ ата}$ и $t_1 = 27^\circ \text{С}$ и сжимает его до давления 8 ата . Определить мощность мотора для случаев изотермического, адиабатного и политропного ($n = 1,2$) сжатия воздуха. Механический к. п. д. компрессора $\eta_m = 0,95$.

1. Изотермическое сжатие воздуха

$$L = p_1 V_1 \ln \frac{p_2}{p_1} = 2,303 \cdot 10^4 \cdot 100 \cdot \lg 8 = 2\,080\,000 \text{ кгм/ч};$$

$$N = \frac{L}{\eta_m \cdot 3\,600 \cdot 75} = 8,1 \text{ л. с.}$$

2. Адиабатное сжатие воздуха

$$L = \frac{k}{k-1} p_1 V_1 \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right] =$$

$$= \frac{1,4}{0,4} \cdot 10^4 \cdot 100 \left[8^{\frac{0,4}{1,4}} - 1 \right] = 2\,800\,000 \text{ кгм/ч};$$

$$N = \frac{L}{\eta_m \cdot 3\,600 \cdot 75} = 10,95 \text{ л. с.}$$

3. Политропное сжатие воздуха ($n = 1,2$)

$$L = \frac{n}{n-1} p_1 V_1 \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right] =$$

$$= \frac{1,2}{0,2} \cdot 10^4 \cdot 100 \left[8^{\frac{0,2}{1,2}} - 1 \right] = 2\,460\,000 \text{ кгм/ч};$$

$$N = \frac{L}{\eta_m \cdot 3\,600 \cdot 75} = 9,5 \text{ л. с.}$$

Пример 12-2. Определить часовой расход воды на охлаждение воздуха при политропном сжатии в компрессоре (в условиях предыдущего примера), если вода, проходя через рубашку компрессора, нагревается на 15°C .

Определяем работу, расходуемую на политропное сжатие воздуха

$$L = \frac{p_1 V_1}{n-1} \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right] = \frac{10^4 \cdot 100}{0,2} \left[8^{\frac{0,2}{1,2}} - 1 \right] = 1\,757\,143 \text{ кгм/ч.}$$

Вычислим коэффициент α политропного процесса:

$$\alpha = \frac{n-1}{n-k} = \frac{1,2-1}{1,2-1,4} = -1.$$

Определим теплоту, отнимаемую от воздуха при политропном сжатии, по формуле

$$L = 427 (1 - \alpha) Q,$$

откуда

$$Q = \frac{L}{427 (1-\alpha)} = \frac{1\,757\,143}{427 \cdot 2} = 2\,058 \text{ ккал/ч.}$$

Тогда количество воды, воспринимающей эту теплоту и нагревающейся при этом на 15°C , определится по формуле

$$G_{\text{воды}} = \frac{Q}{(t'' - t')} = \frac{2\,058}{15} = 137 \text{ кг/ч.}$$

Пример 12-3. Трехступенчатый компрессор дает 400 кг/ч сжатого воздуха при 80 *ата*. При всасывании в компрессор давление воздуха $p_1 = 0,95 \text{ ата}$ и температура $t_1 = 17^\circ\text{C}$. Полагая сжатие воздуха адиабатным, определить мощность компрессора.

Находим значение коэффициента x :

$$x = \sqrt[3]{\frac{p_k}{p_n}} = \sqrt[3]{\frac{80}{0,95}} = 4,38.$$

Определяем давление p_2 :

$$p_2 = p_1 x = 0,95 \cdot 4,38 = 4,16 \text{ ата.}$$

Тогда работа одной ступени

$$L_1 = \frac{k}{k-1} p_1 V_1 \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right] = \frac{k}{k-1} GRT_1 \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right];$$

$$L_1 = \frac{1,4}{0,4} \cdot 400 \cdot 29,27 \cdot 290 \left(4,38^{\frac{0,4}{1,4}} - 1 \right) = 6\,160\,000 \text{ кгм/ч.}$$

Работа компрессора

$$L = 3L_1 = 18\,480\,000 \text{ кгм/ч.}$$

При этом

$$N = \frac{L}{3600 \cdot 75} = \frac{18\,480\,000}{3600 \cdot 75} = 69,3 \text{ л. с.}$$

Пример 12-4. Определить мощность, расходуемую на центробежный нагнетатель, в который всасывается 200 м³ воздуха в минуту при температуре $t_1 = 20^\circ \text{C}$ и давлении $p_1 = 1 \text{ ата}$. Температура нагнетаемого воздуха $t_2 = 50^\circ \text{C}$. Скорость воздуха в выходном сечении 50 м/сек. Теплоемкость c_p воздуха 0,24 ккал/кг·град. Механический к. п. д. $\eta_m = 0,95$. Теплообмена с окружающей средой не происходит.

Определяем l кгм/кг·сек:

$$\begin{aligned} Al &= i_2 - i_1 + A \frac{w_2^2 - w_1^2}{2g} = c_p (T_2 - T_1) + A \frac{w_2^2}{2g} = \\ &= 0,24 (50 - 20) + \frac{1}{427} \cdot \frac{50^2}{2 \cdot 9,81} = 7,5 \text{ ккал/кг·сек}; \end{aligned}$$

$$l = 427 \cdot 7,5 = 3202,5 \text{ кгм/кг·сек.}$$

Находим вес воздуха, проходящего через нагнетатель в секунду:

$$G = \frac{p_1 V_1}{RT_1 \cdot 60} = \frac{10^4 \cdot 200}{29,27 \cdot 290 \cdot 60} = 3,88 \text{ кг/сек.}$$

Находим полную работу, расходуемую на нагнетатель в секунду:

$$L = Gl = 3,88 \cdot 3202,5 = 12425,7 \text{ кгм/сек.}$$

При этом

$$N = \frac{L}{75 \eta_m} = \frac{12425,7}{75 \cdot 0,95} = 175 \text{ л. с.}$$

ГЛАВА ТРИНАДЦАТАЯ

ЦИКЛЫ ПОРШНЕВЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ

13-1. ВВЕДЕНИЕ

До 70-х годов XIX столетия единственными теплосиловыми двигателями, применявшимися на заводах, фабриках, на железнодорожном и водном транспорте, были паровые поршневые машины. Паровые машины того времени, работавшие на насыщенном паре низкого давления (низкие температуры), были тихоходными и тяжелыми.

Вся паросиловая установка в целом, являясь очень громоздкой даже при небольших мощностях, состояла из парового котла, машины, конденсатора и ряда вспомогательных агрегатов, размещенных в отдельных специализированных помещениях. Ко всему этому надо добавить, что паросиловые установки работали неэкономично, с невысокими к. п. д., численно выражавшимися несколькими процентами. В связи с этими особенностями паросиловых установок они не могли быть использованы во многих отраслях производства.

По мере развития производственных процессов нужда в легком и экономичном силовом двигателе возрастала, и с начала второй половины XIX столетия ученые, инженеры и конструкторы многих стран работали над разрешением этой задачи. В основном стремления сводились к замене водяного пара другим рабочим телом — газом и к осуществлению процесса горения топлива в цилиндре самой машины. Подобные машины получили название двигателей внутреннего сгорания.

Одним из первых на возможность осуществления принципа работы двигателей внутреннего сгорания указал Сади Карно (1824 г.). «Нам кажется, — писал Карно, — целесообразным сжимать воздух насосом, затем переводить его в закрытую камеру, вводя в нее маленькими дозами топливо при помощи механизма, легко осуществяемого, затем предоставить газам возможность действовать на поршень в том же цилиндре или в каком-либо другом расширяющемся сосуде и, наконец, вытолкнуть их в атмосферу или предварительно направить к паровому котлу для использования их теплоты». В современных двигателях внутреннего сгорания эти идеи Карно полностью осуществляются.

В 1857 г. французский конструктор Ленуар построил двигатель внутреннего сгорания, работавший на светильном газе без предварительного его сжатия. С термодинамической точки зрения принцип Карно (предварительное сжатие) является более совершенным, чем принцип Ленуара. Двигатели Ленуара, имевшие низкие к. п. д., не получили широкого применения. В 1862 г. Бо-де-Роша (Франция) запатентовал двигатель со следующими принципом работы: всасывание горючей смеси в течение первого хода поршня двигателя; сжатие смеси во время второго хода поршня; сгорание смеси при крайнем внутреннем положении поршня и расширение полученных после сгорания

горючего продуктов сгорания во время третьего хода; выталкивание продуктов сгорания во время четвертого хода. Как видим, Бо-де-Роша ничего нового в отношении принципа, высказанного Карно, не устанавливал; он лишь уточнил мысль Карно в отношении конструкции двигателя и его основных процессов работы. Сам Бо-де-Роша двигателя не построил, но через несколько лет (1876 г.) Отто (Германия) создал двигатель, работа которого осуществлялась в основном по принципу Бо-де-Роша.

Исключительно большое значение в развитии двигателей внутреннего сгорания имели двигатели, построенные Я. В. Маминым. Двигатели Я. В. Мамина имели высокое сжатие и работали на сырой нефти при бескомпрессорном ее распыливании. Первые двигатели Я. В. Мамина были построены в 1893 г.

В двигателях Мамина принципиально новым являлись: осуществление высокого сжатия воздуха, бескомпрессорного (механического) распыливания топлива и применение тяжелого жидкого топлива.

Как известно, применение в двигателях сырой нефти началось на западе лишь в начале XX столетия, а бескомпрессорные двигатели высокого сжатия стали строиться лишь во втором десятилетии текущего столетия.

За период с 1892 по 1895 г. немецкий инженер Дизель провел огромную работу по созданию двигателя высокого сжатия. В конечном результате упорная работа Дизеля увенчалась успехом и им был в 1895 г. построен двигатель высокого сжатия, работавший на керосине с пневматическим (компрессорным) его распыливанием при высоком для того времени к. п. д. ($\eta=0,29$). Эти двигатели, получившие название дизелей, имеют широкое применение во многих областях техники. Создание двигателя Дизеля явилось важным событием в развитии тепловых машин.

В дальнейшем русские заводы в значительной степени изменили и усовершенствовали первичную конструкцию двигателя Дизеля. Во-первых, в двигателях вместо керосина стала применяться сырая нефть, во-вторых, одноступенчатый компрессор был заменен многоступенчатым, в-третьих, был создан реверсивный механизм. Первый судовой дизель был построен в России.

После Великой Октябрьской социалистической революции советскими учеными и конструкторами были созданы многочисленные типы двигателей внутреннего сгорания, обслуживающие самые разнообразные отрасли техники.

Особенно велика заслуга русских ученых в создании теории двигателей внутреннего сгорания. В 1907 г. проф. В. И. Гриневецкий дал тепловой расчет двигателей внутреннего сгорания, установив этим научную основу расчета двигателей.

Исследования и работы в области теории и конструирования двигателей внутреннего сгорания больших научных и инженерных коллективов исследовательских институтов СССР, проектных бюро и заводов способствовали дальнейшему развитию теории, уточнению методов расчета и усовершенствованию двигателей. Первоклассные двигатели внутреннего сгорания, созданные в Советском Союзе, обеспечили развитие нашей авиации, подводного и надводного флота, автомобильного транспорта, тракторостроения и пр. Они способствовали и способствуют укреплению обороны нашей Родины.

Одним из первых русских учебников по термодинамике, в котором говорилось о двигателях внутреннего сгорания и о термодинамических особенностях их работы, был учебник проф. Ф. Е. Орлова (1890 г.).

При изучении процессов превращения теплоты в работу, происходящих в тепловых машинах, и выявлении основных факторов, влияющих на их экономичность, применяется термодинамический метод исследования. Этот метод состоит в том, что, отождествляя процессы, осуществляемые в машинах, с той или иной степенью приближения с термодинамическими процессами, переходят к исследованию циклов, образуемых этими процессами. При этом процессы горения топлива, осуществляемые в машинах, в циклах рассматриваются как процессы подвода к газу тождественного количества тепла. При таком методе исследования определяется наибольшее возможное с термодинамической точки зрения значение к. п. д. превращения теплоты в работу в рассматриваемых условиях. Именно эта сторона и определяет общее значение циклов как термодинамического метода исследований работы тепловых машин.

Действительные к. п. д. тепловых машин значительно меньше к. п. д. соответствующих циклов, так как в циклах не принимаются во внимание многие явления, имеющие место в машинах, понижающие степень совершенства превращения в них теплоты в работу.

Кроме того, двигатели внутреннего сгорания не работают замкнутыми циклами, так как в них газы после рас-

ширения удаляются в атмосферу, а на их место поступает новое рабочее тело.

Циклы поршневых двигателей внутреннего сгорания, имеющих различные принципы работы, можно свести к трем основным видам:

1) циклы с подводом к газу теплоты при постоянном объеме;

2) циклы с подводом теплоты при постоянном давлении;

3) циклы с подводом теплоты сначала при постоянном объеме, а затем при постоянном давлении — смешанные циклы.

Как видим, основной особенностью каждого из этих циклов, положенной в основу их классификации, отражающей типичные принципы работы двигателей, является характер подвода в нем к газу теплоты.

При исследовании циклов обычно рассматривают следующие вопросы: а) условия работы двигателей, обуславливающие особенности цикла; б) вывод формул, определяющих значения параметров газа в типичных точках цикла; в) вывод формулы термического к. п. д. цикла; г) анализ формулы термического к. п. д. и выявление при этом факторов, влияющих на степень совершенства превращения в цикле теплоты в работу; д) вывод формулы работы цикла.

В отдельных случаях исследования циклов рассматриваются и другие вопросы.

Метод вывода формулы термического к. п. д., являясь для всевозможных циклов общим, состоит в следующем:

1. Устанавливаются параметры цикла, число которых равняется числу процессов, входящих в цикл, без 2. Обычно параметры цикла характеризуют процессы сжатия в нем газа и подвода к нему теплоты. При этом процесс сжатия обуславливается степенью сжатия, показывающей, во сколько раз уменьшается при сжатии объем рабочего тела, и обозначаемой через ϵ , а процесс подвода теплоты — степенью повышения давления λ (при $v = \text{const}$) и степенью предварительного расширения ρ (при $p = \text{const}$).

2. Определяются температуры газа в типичных точках цикла как функции начальной температуры газа и параметров цикла.

3. Находятся значения теплот q_1 и q_2 как функций теплоемкости газа, начальной температуры и параметров цикла.

4. Вычисляется η_i путем подстановки в общую формулу термического к. п. д. $\eta_i = 1 - \frac{q_2}{q_1}$ найденных значений q_1 и q_2 .

13-2. ЦИКЛ С ПОДВОДОМ К ГАЗУ ТЕПЛА ПРИ ПОСТОЯННОМ ОБЪЕМЕ

На рис. 13-1 изображена теоретическая индикаторная диаграмма двигателя внутреннего сгорания, в котором горение топлива осуществляется при постоянном объеме. На диаграмме показаны: ba — процесс всасывания в цилиндр горючей смеси; ac — адиабатное сжатие горючей смеси; cz — процесс горения смеси, воспламененной особым запальником; ze — адиабатное расширение продуктов горения; ea — процесс выхлопа газов в атмосферу.

Процессы всасывания ba и выхлопа ea , осуществляемые при изменяющемся количестве газа и не являющиеся термодинамическими процессами, не входят в цикл этого двигателя, который в системах координат $p-v$ и $T-s$ изображен на рис. 13-2 и 13-3. Этот цикл состоит из следующих процессов: адиабатного сжатия газа, сообщения при постоянном объеме газу теплоты, адиабатного расширения газа и отдачи газом теплоты при постоянном объеме.

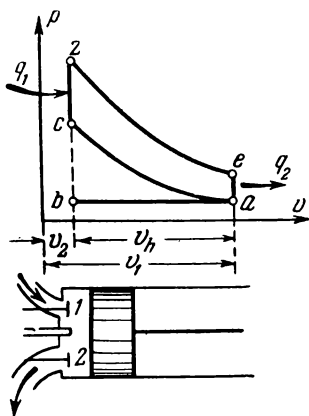


Рис. 13-1.

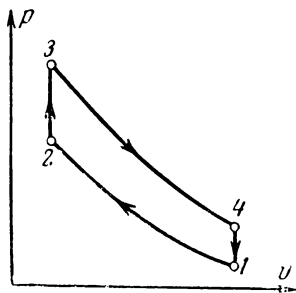


Рис. 13-2.

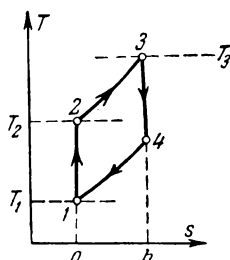


Рис. 13-3.

Параметрами рассматриваемого цикла будут степень сжатия $\epsilon = \frac{v_1}{v_2}$ и степень повышения давления $\lambda = \frac{p_3}{p_2}$.

Объем газа в точках 1, 2, 3 и 4 определяется через объем v_h , называемый рабочим объемом и равный $v_h = 0,785 D^2 S$, где D —диаметр цилиндра и S —ход поршня.

При этом будем иметь:

$$\epsilon = \frac{v_1}{v_2} = \frac{v_2 + v_h}{v_2} \text{ и } v_2 = \frac{v_h}{\epsilon - 1};$$

тогда

$$v_1 = v_2 \epsilon = \frac{v_h \epsilon}{\epsilon - 1}.$$

Давление и температура газа в точках 2, 3 и 4 определяются при рассмотрении процессов 1—2, 2—3 и 3—4.

В процессе 1—2 имеем:

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^k = \epsilon^k \text{ и } p_2 = p_1 \epsilon^k;$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^{k-1} = \epsilon^{k-1} \text{ и } T_2 = T_1 \epsilon^{k-1}.$$

В процессе 2—3

$$\frac{p_3}{p_2} = \lambda \text{ и } p_3 = p_2 \lambda = p_1 \epsilon^k \lambda;$$

$$\frac{T_3}{T_2} = \frac{p_3}{p_2} = \lambda \text{ и } T_3 = T_2 \lambda = T_1 \epsilon^{k-1} \lambda.$$

В процессе 3—4

$$\frac{p_4}{p_3} = \left(\frac{v_3}{v_4} \right)^k = \left(\frac{v_2}{v_1} \right)^k = \frac{1}{\epsilon^k} \text{ и } p_4 = \frac{p_3}{\epsilon^k} = p_1 \lambda;$$

$$\frac{T_4}{T_3} = \left(\frac{v_3}{v_4} \right)^{k-1} = \frac{1}{\epsilon^{k-1}} \text{ и } T_4 = \frac{T_3}{\epsilon^{k-1}} = \frac{T_1 \epsilon^{k-1} \lambda}{\epsilon^{k-1}} = T_1 \lambda.$$

Термический к. п. д. цикла. Для вывода формулы термического к. п. д. Определим значения q_1 и q_2 :

$$q_1 = c_v (T_3 - T_2) = c_v T_1 \epsilon^{k-1} (\lambda - 1)$$

и

$$q_2 = c_v (T_4 - T_1) = c_v T_1 (\lambda - 1).$$

Тогда

$$\eta_t = 1 - \frac{q_2}{q_1} = 1 - \frac{c_v T_1 (\lambda - 1)}{c_v T_1 \epsilon^{k-1} (\lambda - 1)},$$

или

$$\eta_t = 1 - \frac{1}{\epsilon^{k-1}}. \quad (13-1)$$

Эта формула показывает, что *термический к. п. д. цикла с изохорным подводом теплоты в основном зависит от степени сжатия и является прямой ее функцией.*

Термический к. п. д. цикла зависит также от коэффициента k , но последний изменяется в сравнительно узких пределах.

В табл. 13-1 приведены значения η_t при различных значениях ϵ и k .

Таблица 13-1

$\epsilon \backslash k$	3,0	4,0	5	6	7	8	9	10
1,20	0,20	0,24	0,27	0,30	0,32	0,34	0,36	0,37
1,30	0,28	0,34	0,38	0,42	0,44	0,46	0,48	0,50
1,35	0,35	0,41	0,43	0,47	0,49	0,52	0,54	0,55
1,40	0,36	0,43	0,48	0,52	0,55	0,57	0,59	0,61

На рис. 13-4 даны кривые η_t , построенные по данным табл. 13-1. Табличные данные и рис. 13-4 показывают, что

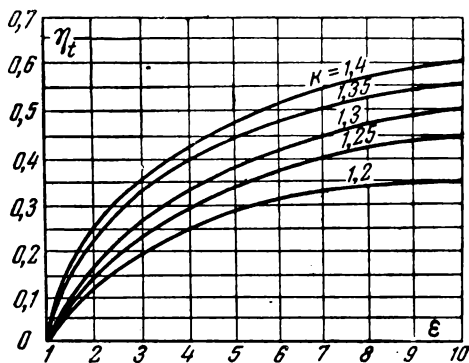


Рис. 13-4.

особенно значительно возрастает η_t при начальном увеличении степени сжатия. При высоких степенях сжатия интенсивность возрастания η_t снижается.

В рассматриваемом типе двигателей, в цилиндрах которых происходит сжатие горючей смеси, повышение степени сжатия ограничивается температурой самовоспламенения смеси.

Ограничение степени сжатия создается и явлением детонации топлива, возникающим при высоких давлениях и температурах, т. е. при высоких степенях сжатия.

В связи с этим каждому виду топлива должна соответствовать определенная степень сжатия.

Изложенное показывает, что в двигателях с горением топлива при $v = \text{const}$ не могут применяться высокие степени сжатия. В связи с этим рассматриваемые циклы имеют сравнительно низкие значения термического к. п. д.

Работа газа за цикл найдется по формуле

$$l = l_p - l_c = \frac{1}{k-1} (p_3 v_3 - p_4 v_4) - \frac{1}{k-1} (p_2 v_2 - p_1 v_1),$$

или

$$l = \frac{1}{k-1} (p_3 v_3 - p_4 v_4 - p_2 v_2 + p_1 v_1).$$

Подставляя в эти формулы вычисленные значения всех объемов и давлений, получаем:

$$l = \frac{p_1 v_h (\epsilon^k - \epsilon)(\lambda - 1)}{(k-1)(\epsilon-1)}. \quad (13-2)$$

Эта формула показывает, что работа, получаемая за цикл, зависит от начального давления p_1 , рабочего объема v_h и параметров цикла ϵ и λ .

Среднее индикаторное давление или, вернее (в данном случае), среднее цикловое давление определится по формуле

$$p_i = \frac{l}{v_h} = \frac{p_1 (\epsilon^k - \epsilon)(\lambda - 1)}{(k-1)(\epsilon-1)}. \quad (13-3)$$

Заметим, что средним индикаторным давлением называется некоторое условное постоянное давление, действующее в течение хода расширения и создающее работу, равную работе, соответствующей индикаторной диаграмме.

Теоретическая индикаторная мощность четырехтактного двигателя будет равна (при n об/мин):

$$N_i = \frac{ln}{2 \cdot 60 \cdot 75} = \frac{p_i v_h n}{2 \cdot 60 \cdot 75} = \frac{0,785 D^2 S p_i n}{2 \cdot 60 \cdot 75} \text{ л. с. .}$$

В этой формуле $\frac{n}{2}$ — число циклов четырехтактного двигателя в минуту. Четырехтактными называются двигатели, циклы которых создаются за два оборота вала. (Двухтактными называются двигатели, циклы которых создаются за один оборот вала.)

Из этой формулы следует, что мощность двигателя будет увеличиваться при увеличении среднего индикаторного давления, которое, как показывает формула (13-3), увеличивается при возрастании ϵ и λ .

Этот цикл осуществлялся в двигателях Отто, применяется в газовых двигателях, в моторах, работающих на легком топливе, и в некоторых других двигателях.

13-3. ЦИКЛ С ПОДВОДОМ К ГАЗУ ТЕПЛА ПРИ ПОСТОЯННОМ ДАВЛЕНИИ

В двигателях с горением топлива при постоянном объеме осуществляются, как было показано, низкие степени сжатия, что и обуславливает невысокие термические к. п. д. их циклов. Стремление применять в двигателях высокие степени сжатия привело к новому принципу их работы. Во-первых, в этих двигателях осуществили раздельное сжатие воздуха и топлива (воздуха — в цилиндре двигателя, а жидкого топлива — в насосе), во-вторых, — горение при постоянном давлении. Применение раздельного сжатия воздуха и топлива исключило возможность преждевременных вспышек топлива и позволило осуществлять в двигателях высокие степени сжатия.

Работа этих двигателей происходит следующим образом. При первом ходе поршня в цилиндр двигателя засасывается воздух, который при втором ходе сжимается при высоких степенях сжатия (порядка 14—18) до давлений 34—36 *ата* и температуры 600—800°С. В конце сжатия в цилиндр через форсунку вводится в мелко распыленном виде жидкое топливо, которое, попадая в среду сжатого воздуха, имеющего температуру выше температуры его самовоспламенения, загорается и горит при постоянном давлении по мере действия форсунки. После этого происхо-

дит расширение продуктов горения, а затем их выхлоп. Горение топлива при постоянном давлении обуславливается соответствующей работой форсунки.

Высокие степени сжатия, применяемые в этих двигателях, обеспечивают самовоспламенение в них топлива. Поэтому эти двигатели работают без внешнего зажигания. *Цикл двигателей с изобарным подводом теплоты состоит из адиабатного сжатия газа, изобарного подвода к газу*

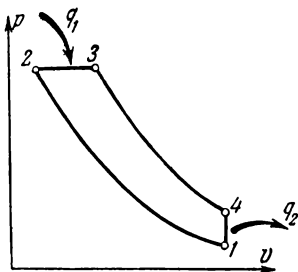


Рис. 13-5.

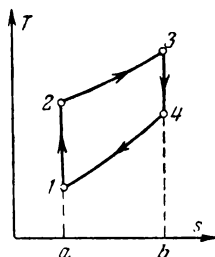


Рис. 13-6.

теплоты, адиабатного расширения и изохорного отвода от газа теплоты.

Цикл с подводом тепла при постоянном давлении, изображенный в системах координат $p v$ и $T s$, дан на рис. 13-5 и 13-6.

В этом цикле: 1—2—адиабатное сжатие воздуха; 2—3—подвод тепла при постоянном давлении; 3—4—адиабатное расширение; 4—1—отдача тепла при постоянном объеме.

Параметрами этого цикла будут: степень сжатия $\epsilon = \frac{v_1}{v_2}$ и степень предварительного расширения $\rho = \frac{v_3}{v_2}$.

Объемы, давления и температуры в этом цикле, определяемые при рассмотрении отдельных процессов, находятся по формулам:

$$v_2 = \frac{v_h}{\epsilon - 1}; \quad v_3 = v_2 \rho = \frac{v_h \rho}{\epsilon - 1}; \quad v_1 = v_2 \epsilon = \frac{v_h \epsilon}{\epsilon - 1};$$

$$p_3 = p_2 = p_1 \epsilon^k; \quad p_4 = p_1 \rho^k;$$

$$T_2 = T_1 \epsilon^{k-1}; \quad T_3 = T_1 \rho \epsilon^{k-1}; \quad T_4 = \frac{T_3 \rho^{k-1}}{\epsilon^{k-1}} = T_1 \rho^k.$$

Термический к. п. д. Для вывода формулы термического к. п. д. определим значения q_1 и q_2 :

$$q_1 = c_p (T_3 - T_2) = c_p T_1 \epsilon^{k-1} (\rho - 1);$$

$$q_2 = c_v (T_4 - T_1) = c_v T_1 (\rho^k - 1).$$

Тогда

$$\eta_t = 1 - \frac{q_2}{q_1} = 1 - \frac{c_v T_1 (\rho^k - 1)}{c_p \epsilon^{k-1} T_1 (\rho - 1)},$$

или

$$\eta_t = 1 - \frac{\rho^k - 1}{k \epsilon^{k-1} (\rho - 1)}. \quad (13-4)$$

Формула (13-4) показывает, что *термический к. п. д. цикла с подводом тепла при $p = \text{const}$ является функцией степени сжатия и обратной функцией степени предварительного расширения.*

Термический к. п. д. будет зависеть также от коэффициента k . В табл. 13-2 приведены значения η_t при различных ϵ и ρ (при $k = 1,35$).

Таблица 13-2

Степень предварительного расширения	η_t при степени сжатия ϵ		
	14	16	18
$\rho = 1,5$	0,57	0,59	0,619
$\rho = 2,0$	0,55	0,57	0,590
$\rho = 2,5$	0,52	0,54	0,567

Табличные данные показывают, что при первичном возрастании степени сжатия происходит быстрое увеличение термического к. п. д., но по мере роста степени сжатия интенсивность увеличения η_t постепенно уменьшается.

Верхний предел для степени сжатия у этих двигателей устанавливается тем обстоятельством, что при увеличении степени сжатия происходят увеличение термического к. п. д. и уменьшение механического к. п. д.

При этом при некоторых высоких степенях сжатия выгода от увеличения η_t может поглотиться возрастающим

расходом работы на преодоление трения. Оптимальной является степень сжатия, при которой общий к. п. д., равный произведению коэффициентов $\eta_i \eta_m$, принимает максимальное значение.

Низший предел значения степени сжатия в этих двигателях определяется температурой воспламенения топлива.

Работа газа за цикл найдется по формулам

$$l = 427 (q_1 - q_2);$$

$$\begin{aligned} l &= 427 [c_p T_1 \epsilon^{k-1} (\rho - 1) - c_v T_1 (\rho^k - 1)] = \\ &= 427 c_v T_1 [k \epsilon^{k-1} (\rho - 1) - (\rho^k - 1)]; \end{aligned}$$

но

$$427 c_v = \frac{c_v}{A} = \frac{R}{k-1};$$

тогда

$$\begin{aligned} l &= \frac{RT_1}{k-1} [k \epsilon^{k-1} (\rho - 1) - (\rho^k - 1)] = \\ &= \frac{p_1 v_1}{k-1} [k \epsilon^{k-1} (\rho - 1) - (\rho^k - 1)]. \end{aligned}$$

Подставив в эту формулу значение $v_1 = \frac{v_h \epsilon}{\epsilon - 1}$, получим:

$$l = \frac{p_1 v_h \epsilon}{(k-1)(\epsilon-1)} [k \epsilon^{k-1} (\rho - 1) - (\rho^k - 1)]. \quad (13-5)$$

Среднее индикаторное давление определится по формуле

$$p_i = \frac{l}{v_h} = \frac{p_1 \epsilon}{(k-1)(\epsilon-1)} [k \epsilon^{k-1} (\rho - 1) - (\rho^k - 1)]. \quad (13-6)$$

Формула показывает, что среднее индикаторное давление будет увеличиваться при возрастании ϵ и ρ .

Рассмотренный цикл осуществляется в компрессорных дизелях, в которых распыливание жидкого топлива осуществляется сжатым воздухом.

13-4. ЦИКЛ СО СМЕШАННЫМ ПОДВОДОМ ТЕПЛА

Стремление упростить и улучшить работу компрессорных двигателей, во многом зависящую от способа подачи в цилиндр двигателя топлива, привело к созданию бескомпрессорных двигателей. Одним из распространенных

способов ввода топлива в бескомпрессорных двигателях является механическое распыливание топлива, осуществляемое при высоких давлениях порядка 300—400 *ата*.

Жидкое топливо, сжатое в насосе до этих высоких давлений, подается в форсунку, посредством которой оно в мелкораспыленном виде вводится в цилиндр двигателя. Топливо, попадая в среду сжатого воздуха, имеющего температуру, более высокую, чем температура ее воспламене-

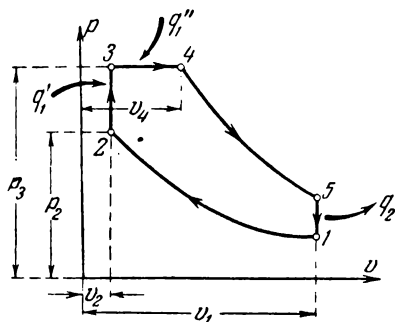


Рис. 13-7.

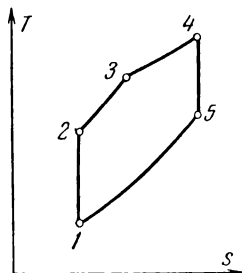


Рис. 13-8.

ния, воспламеняется и горит по мере его ввода в цилиндр двигателя.

Процесс горения топлива организуется таким образом, что при его протекании давление в камере сгорания вначале несколько повышается.

Цикл со смешанным подводом тепла дан на рис. 13-7 и 13-8. Цикл состоит из адиабатного сжатия газа, изохорного, а затем изобарного подвода к нему тепла, адиабатного расширения газа и изохорного отвода от газа тепла. Параметрами этого цикла будут: степень сжатия $\epsilon = \frac{v_1}{v_2}$, степень повышения давления $\lambda = \frac{p_3}{p_2}$ и

степень предварительного расширения $\rho = \frac{v_4}{v_3} = \frac{v_4}{v_2}$.

Термический к. п. д. цикла. Для вывода формулы термического к. п. д. определим значения T_2 , T_3 , T_4 , T_5 и q_1 , q_2 . Температуры найдутся по формулам:

$$T_2 = T_1 \epsilon^{k-1}; \quad T_3 = T_1 \epsilon^{k-1} \lambda; \quad T_4 = T_3 \rho = T_1 \epsilon^{k-1} \lambda \rho;$$

$$\frac{T_5}{T_4} = \left(\frac{v_4}{v_5} \right)^{k-1} = \left(\frac{v_4}{v_1} \right)^{k-1} = \left(\frac{\rho}{\epsilon} \right)^{k-1},$$

откуда

$$T_3 = \frac{T_4 \rho^{k-1}}{\epsilon^{k-1}} = \frac{T_1 \epsilon^{k-1} \lambda \rho^{k-1}}{\epsilon^{k-1}} = T_1 \lambda \rho^k.$$

Теплоты q_1 и q_2 определим по формулам

$$\begin{aligned} q_1 &= q'_1 + q''_1 = c_v(T_3 - T_2) + c_p(T_4 - T_3) = \\ &= c_v T_1 \epsilon^{k-1} (\lambda - 1) + c_p T_1 \epsilon^{k-1} \lambda (\rho - 1) \end{aligned}$$

или

$$q_1 = c_v T_1 \epsilon^{k-1} [(\lambda - 1) + k\lambda (\rho - 1)];$$

$$q_2 = c_v(T_5 - T_1) = c_v T_1 (\lambda \rho^k - 1).$$

Тогда

$$\eta_i = 1 - \frac{q_2}{q_1} = 1 - \frac{c_v T_1 (\lambda \rho^k - 1)}{c_v T_1 \epsilon^{k-1} [(\lambda - 1) + k\lambda (\rho - 1)]},$$

или

$$\eta_i = 1 - \frac{\lambda \rho^k - 1}{\epsilon^{k-1} [(\lambda - 1) + k\lambda (\rho - 1)]}. \quad (13-7)$$

Формула (13-7) показывает, что *термический к. п. д. смешанного цикла является прямой функцией степеней сжатия и повышения давлений и обратной функцией степени предварительного расширения.*

Смешанный цикл по процессам, которые его составляют, и по формулам параметров, термического к. п. д., работы и среднего индикаторного давления обобщает два предыдущих цикла.

Так, например, если допустить, что в смешанном цикле $\lambda = 1$, то он перейдет в цикл с подводом тепла при $p = \text{const}$, а если принять, что $\rho = 1$, — то в цикл с подводом тепла при $v = \text{const}$. При этом соответствующие изменения получат и все расчетные его формулы.

Смешанный цикл осуществляется в бескомпрессорных дизелях.

13-5. СРАВНЕНИЕ ЦИКЛОВ ПОРШНЕВЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

Термодинамические особенности циклов поршневых двигателей зависят от условий, при которых они осуществляются. При некоторых условиях, например при оди-

наковых степенях сжатия и одинаковых максимальных температурах, наиболее совершенным (с наибольшим термическим к. п. д.) будет цикл с подводом теплоты при $v = \text{const}$; при других условиях, например при одинаковых в циклах $p_{\text{макс}}$, $p_{\text{мин}}$, $T_{\text{макс}}$, $T_{\text{мин}}$, наиболее совершенным является цикл с подводом теплоты при $p = \text{const}$.

Сравнение циклов при различных условиях обычно проводится графическим методом с применением диаграммы Ts . При этом применяются два метода сравнения циклов: метод сравнения площадей диаграммы Ts и метод сравнения среднеинтегральных (планиметрических) температур процессов сообщения и отнятия в цикле тепла.

Так, например, на основании первого метода сравнения циклов можно сказать, что цикл $abcd$ (рис. 13-9) будет иметь термический к. п. д., больший, чем цикл $ABCD$. Действительно, как показывает диаграмма Ts , в цикле $abcd$ газу сообщается больше теплоты, чем в цикле $ABCD$ (пл. $ebck >$ пл. $eBCK$), а отнимается в них от газа одинаковое количество теплоты (пл. $eadk = \text{пл. } eADk$).

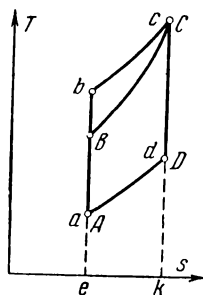


Рис. 13-9.

Тогда согласно формуле

$$\eta_t = 1 - \frac{q_2}{q_1}$$

цикл $abcd$ будет иметь больший термический к. п. д., чем цикл $ABCD$.

Второй метод сравнения циклов основывается на положениях, которые были установлены в § 6-5. В этом параграфе было показано, что собой представляет среднеинтегральная температура и каково ее значение. В нем было также установлено, что термический к. п. д. всех циклов, которые имеют адиабатные сжатие и расширение газа, определяется по одной и той же формуле

$$\eta_t = 1 - \frac{T_{\text{ср}}''}{T_{\text{ср}}'},$$

где $T_{\text{ср}}'$ — среднеинтегральная температура процесса подвода к газу тепла;

$T''_{\text{ср}}$ — среднеинтегральная температура процесса отнятия от газа тепла.

Среднеинтегральные температуры $T'_{\text{ср}}$ и $T''_{\text{ср}}$ в системе координат Ts изображаются ординатами средних точек графиков соответствующих процессов.

Согласно формуле η_i тот из сравниваемых циклов будет иметь наибольший термический к. п. д., который обладает наивысшей среднеинтегральной температурой $T'_{\text{ср}}$ и наинизшей среднеинтегральной температурой $T''_{\text{ср}}$.

Второй метод сравнения циклов состоит в том, что в соответствии с заданными условиями наносят на диаграмму рассматриваемые циклы и отмечают на них средние точки линий подвода и отдачи теплоты. Наибольшим термическим к. п. д. будет обладать тот цикл, в котором средняя точка линии подвода теплоты занимает высшее положение, а средняя точка линии отдачи теплоты — низшее.

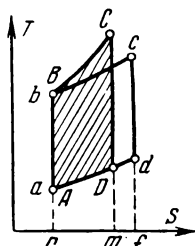


Рис. 3-10.

Второй метод сравнения циклов является более общим, чем первый, который можно применять лишь в том случае, если в циклах будут одинаковыми

или теплоты q_1 , или теплоты q_2 *.

Применяя рассмотренные методы, проведем сравнение при различных условиях циклов с подводом тепла при

$$v = \text{const} \text{ и } p = \text{const}.$$

а) Сравнение циклов с подводом теплоты при $v = \text{const}$ и $p = \text{const}$ при условии, что в них будут одинаковые степени сжатия и теплоты, сообщаемые газу.

На рис. 13-10 изображены цикл $ABCD$ с подводом теплоты при $v = \text{const}$ и цикл $abcd$ с подводом теплоты при $p = \text{const}$. Взаимное расположение этих циклов определяется условиями, при которых происходит их сравнение. При данных условиях совпадают адиабаты сжатия AB и ab (одинаковые степени сжатия) и будут равны площади $nBCm$ (q_1) и $nbcf$ (q'_1). Так как изобара bc располагается

* Второй метод сравнения циклов был предложен проф. В. С. Мартыновским в конце 30-х годов.

под изохорой BC , то при равенстве площадей $nbcf$ и $nBCm$ адиабата расширения cd расположится правее адиабаты расширения CD . При таком расположении рассматриваемых циклов пл. $nADm$ (q_2) будет меньше пл. $nadf$ (q_2)', а при этом термический к. п. д. цикла с подводом теплоты при $v=\text{const}$ будет больше термического к. п. д. цикла с подводом теплоты при $p=\text{const}$.

б) Сравнение этих же циклов при условии, что степень сжатия в цикле с подводом теплоты при $v=\text{const}$ меньше, чем степень сжатия в цикле с подводом теп-

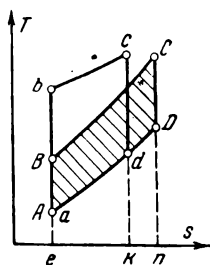


Рис. 13-11.

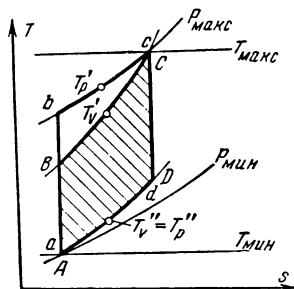


Рис. 13-12.

лоты при $p=\text{const}$, и что теплоты q_1 и q_1' , подводимые в них к газу, одинаковы.

На рис. 13-11 представлены рассматриваемые циклы. Точка B конца сжатия цикла с подводом теплоты при $v=\text{const}$ расположится (при меньшей степени сжатия) ниже соответствующей точки b другого цикла. Но тогда при равенстве соответствующих площадей ($q_1=q_1'$) адиабата CD расположится правее адиабаты cd . При таком расположении циклов пл. $eADn$ (q_2) будет больше пл. $eadk$ (q_2') Тогда при $q_1=q_1'$ и $q_2>q_2'$ цикл с подводом теплоты при $v=\text{const}$ будет иметь термический к. п. д., меньший, чем цикл с подводом теплоты при $p=\text{const}$.

в) Сравнение циклов при одинаковых $p_{\text{мин}}$, $p_{\text{макс}}$, $T_{\text{мин}}$, $T_{\text{макс}}$.

Проведем сравнение циклов вторым методом — методом сравнения среднеинтегральных температур.

На рис. 13-12 изображены рассматриваемые циклы в системе координат $T-s$ при взятых условиях. Цикл

$ABCD$ будет с подводом теплоты при $v=\text{const}$, а цикл $abcd$ — при $p=\text{const}$.

Расположение точки B ниже точки b обуславливается тем обстоятельством, что $p_{\text{макс}}$ в цикле с подводом теплоты при постоянном давлении достигается адиабатным сжатием, а в цикле с подводом теплоты при постоянном объеме — адиабатным сжатием и изохорным процессом подвода теплоты. Из рассмотрения рис. 13-12 следует, что в рассматриваемых циклах среднеинтегральные температуры процессов отдачи теплоты одинаковы (T''_v при $v=$

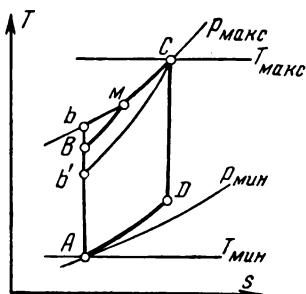


Рис. 13-13.

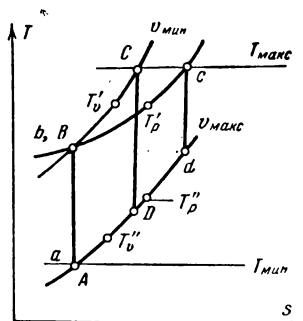


Рис. 13-14.

$=\text{const}$ равняется T''_p при $p=\text{const}$), а среднеинтегральная температура процессов подвода теплоты в цикле $abcd$ (с подводом теплоты при $p=\text{const}$) будет больше, чем в цикле $ABCD$ (при $v=\text{const}$). При этих условиях цикл с подводом теплоты при $p=\text{const}$ будет иметь больший термический к. п. д., чем цикл с подводом теплоты при $v=\text{const}$.

Если на диаграмму Ts к первым двум циклам нанести при взятых условиях смешанный цикл, то все его процессы, за исключением процесса подвода теплоты, совпадут с процессами предыдущих циклов. Процессы же подвода теплоты во всех трех циклах расположатся так, как показано на рис. 13-13. Линией подвода теплоты в смешанном цикле будет являться линия BMC .

Очевидно, что при этих условиях термический к. п. д. смешанного цикла будет иметь некоторое промежуточное значение по отношению к термическим к. п. д. других двух циклов.

г) Сравнение циклов при одинаковых T_{\min} , T_{\max} , v_{\min} , v_{\max} .

Расположение циклов при этих условиях в системе координат Ts дано на рис. 13-14. При этом цикл $ABCD$ будет с подводом теплоты при $v = \text{const}$, а цикл $abcd$ — при $p = \text{const}$. Равенство в этих циклах v_{\max} и v_{\min} приводит к равенству в них степеней сжатия, а следовательно, и к совпадению точек A и a , а также B и b .

Как показывает рис. 13-14, в этих циклах одинаковы среднеинтегральные температуры подвода теплоты, но среднеинтегральная температура отдачи теплоты в цикле $ABCD$ (при $v = \text{const}$) меньше, чем в цикле $abcd$ (при $p = \text{const}$).

Тогда при этих условиях термический к. п. д. цикла $ABCD$ с подводом теплоты при $v = \text{const}$ будет больше термического к. п. д. цикла $abcd$ с подводом теплоты при $p = \text{const}$.

Обобщая результаты сравнения циклов при различных условиях, можно сказать, что все они в конечном счете приводят или к сравнению циклов при одинаковых степенях сжатия, или к сравнению их, когда степень сжатия цикла с подводом теплоты при $p = \text{const}$ больше степени сжатия цикла с подводом теплоты при $v = \text{const}$.

Например, первый случай имеет место при сравнении циклов при одинаковых v_{\min} , v_{\max} , T_{\min} , T_{\max} , второй — при сравнении циклов при одинаковых p_{\min} , p_{\max} , T_{\min} и T_{\max} .

Во всех случаях сравнения циклов, при которых у них получаются равные степени сжатия, цикл с подводом теплоты при $v = \text{const}$ будет иметь больший термический к. п. д.; в тех же случаях, когда степень сжатия цикла с подводом теплоты при $p = \text{const}$ будет больше, чем в цикле с подводом теплоты при $v = \text{const}$, цикл с изобарным подводом теплоты будет иметь больший термический к. п. д.

Пример 13-1. В цикле поршневого двигателя внутреннего сгорания с подводом теплоты при $v = \text{const}$ определить: 1) давление, объем и температуру газа в точках 1, 2, 3 и 4 (рис. 13-2); 2) работу газа; 3) среднее индикаторное давление; 4) термический к. п. д. цикла; 5) теплоты q_1 и q_2 . Дано: $t_1 = 70^\circ \text{C}$; $\epsilon = 6$; $\lambda = 1,5$; $k = 1,4$. Диаметр цилиндра двигателя $D = 200$ мм, а ход поршня 300 мм.

1. Параметры газа:

$$T_2 = T_1 \epsilon^{k-1} = 343 \cdot 6^{0,4} = 703^\circ \text{K};$$

$$T_3 = T_1 \epsilon^{k-1} \lambda = 703 \cdot 1,5 = 1054^\circ \text{ K};$$

$$T_4 = T_1 \lambda = 343 \cdot 1,5 = 514^\circ \text{ K};$$

$$p_2 = p_1 \epsilon^k = 1 \cdot 6^{1,4} = 12,3 \text{ ага};$$

$$p_3 = p_2 \lambda = 12,3 \cdot 1,5 = 18,5 \text{ ага};$$

$$p_4 = p_1 \lambda = 1 \cdot 1,5 = 1,5 \text{ ага};$$

$$v_h = 0,785 D^2 S = 0,785 \cdot 0,2^2 \cdot 0,3 = 0,0094 \text{ м}^3;$$

$$v_1 = v_4 = \frac{v_h \epsilon}{\epsilon - 1} = \frac{0,0094 \cdot 6}{6 - 1} = 0,01128 \text{ м}^3;$$

$$v_2 = v_3 = \frac{v_h}{\epsilon - 1} = 0,00188 \text{ м}^3.$$

2. Работа газа:

$$\begin{aligned} l &= l_p - l_c = \frac{p_1 v_h (\lambda - 1) (\epsilon^k - \epsilon)}{(k - 1) (\epsilon - 1)} = \\ &= \frac{1 \cdot 10^4 \cdot 0,0094 (1,5 - 1) (6^{1,4} - 6)}{(1,4 - 1) (6 - 1)} = 148 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

3 Среднее индикаторное давление

$$p_i = \frac{l}{v_h} = \frac{148}{0,0094} = 1,6 \text{ ага}.$$

4. Термический к. п. д. цикла

$$\eta_t = 1 - \frac{1}{\epsilon^{k-1}} = 1 - \frac{1}{6^{0,4}} = 0,51.$$

5. Теплоты q_1 и q_2

$$l = 427 (q_1 - q_2); \quad \eta_t = \frac{q_1 - q_2}{q_1},$$

откуда

$$q_1 = \frac{l}{427 \eta_t} = 0,7 \text{ ккал}; \quad q_2 = (1 - \eta_t) q_1 = 0,34 \text{ ккал}.$$

Пример 13-2. В циклах *A* и *B* даны температуры газа в типичных точках.

Цикл *A*: $T'_1 = 300^\circ \text{ K}$; $T'_2 = 513^\circ \text{ K}$; $T'_3 = 2308^\circ \text{ K}$; $T'_4 = 1350^\circ \text{ K}$.

Цикл *B*: $T''_1 = 293^\circ \text{ K}$; $T''_2 = 810^\circ \text{ K}$; $T''_3 = 1620^\circ \text{ K}$; $T''_4 = 773^\circ \text{ K}$.

В обоих циклах сжатие и расширение газа осуществляются адиабатно. Определить цикл, обладающий большим термическим к. п. д.

Цикл *A*. Определим средние интегральные температуры процессов сообщения и отнятия от газа теплоты:

$$T'_A = \frac{T'_3 - T'_2}{\ln \frac{T'_3}{T'_2}} = \frac{2308 - 513}{2,31 \lg \frac{2308}{513}} = 1196^\circ \text{ K}$$

и

$$T_A'' = \frac{T_4' - T_1'}{\ln \frac{T_4'}{T_1'}} = \frac{1350 - 300}{2,31 \lg \frac{1350}{300}} = 700^\circ \text{ К.}$$

Найдем термический к. п. д. цикла:

$$\eta_A = 1 - \frac{T_A''}{T_A'} = 1 - \frac{700}{1196} = 0,41.$$

Цикл В. Определим среднеинтегральные температуры:

$$T_B' = \frac{T_3'' - T_2''}{\ln \frac{T_3''}{T_2''}} = \frac{1620 - 810}{2,31 \lg \frac{1620}{810}} = 1167^\circ \text{ К;}$$

$$T_B'' = \frac{T_4'' - T_1''}{\ln \frac{T_4''}{T_1''}} = \frac{773 - 293}{2,31 \lg \frac{773}{293}} = 496^\circ \text{ К.}$$

Найдем термический к. п. д. цикла:

$$\eta_B = 1 - \frac{T_B''}{T_B'} = 1 - \frac{496}{1167} = 0,58.$$

Как видим, из рассматриваемых циклов А и В, цикл В обладает большим термическим к. п. д.

ГЛАВА ЧЕТЫРНАДЦАТАЯ

ЦИКЛЫ ГАЗОТУРБИННЫХ УСТАНОВОК

14-1. ГАЗОТУРБИННЫЕ УСТАНОВКИ

Газотурбинные установки состоят из нескольких агрегатов, из которых основными являются: компрессор, сжимающий воздух, направляющийся в камеру горения, камера горения, в которой при $p = \text{const}$ или при $v = \text{const}$ происходит горение, и газовая турбина. Газовая турбина в свою очередь тоже состоит из нескольких частей: к ним относятся сопла и диски турбины, снабженные по окружности (по

ободу) радиальными лопатками. Каждая соседняя пара лопаток образует криволинейный канал, через который и проходит при работе турбины газ.

Турбины обладают многими существенными преимуществами перед поршневыми двигателями. Особенности работы турбин обеспечивают им высокую быстроходность и большие мощности при небольших габаритах и весе. Турбины строятся таких огромных мощностей, которые недостижимы в поршневых двигателях. Так, мощность некоторых построенных паровых турбин превышает 200 000 квт. В настоящее время поставлен вопрос о постройке в СССР в ближайшие годы паровых турбин мощностью 300 и 600 тыс. квт.

Турбины по роду применяемого в них рабочего тела разделяются на паровые и газовые. В то время как паровые турбины, начало развития которых относится к 80-м годам прошлого столетия, достигли высокой степени совершенства, являясь во многих областях производства единственно употребляемыми двигателями (электростанции большой мощности), стационарные газовые турбины находятся в стадии освоения и первичного развития.

Первая газовая турбина была построена П. Д. Кузьминским (1897 г.), затем газовая турбина со сгоранием топлива при постоянном объеме была построена В. В. Караводиным (1906 г.), Распространение эти двигатели стали получать лишь за последние десятилетия.

В Советском Союзе ведутся большие работы по созданию газовых турбин и по широкому внедрению их в промышленность. Решением XXI съезда КПСС предусмотрена постройка мощных газотурбинных установок.

Газовая турбина является одним из перспективных тепловых двигателей.

Газовые турбины разделяются на турбины с горением топлива при постоянном давлении и при постоянном объеме.

Процесс преобразования энергии в работу на валу турбины в общем происходит следующим образом: газ, имеющий высокую температуру и давление, поступает из камеры горения в сопла турбины, в которых за счет уменьшения теплосодержания увеличивается его внешняя кинетическая энергия. Затем газ, вытекая из сопел с большими скоростями, проходит через криволинейные каналы, образованные лопатками турбин, в которых и совершает работу за счет своей внешней кинетической

энергии. При прохождении газа по криволинейным каналам в результате изменения направления и скорости его движения развивается давление на лопатки, создающие вращение ротора турбины.

На рис. 14-1 дана схема турбины, на которой: 1 — сопло, в котором увеличивается внешняя кинетическая энергия газа, величина которой зависит от условий, при которых организуется процесс истечения газа из сопел (см. § 9-3); 2 — диск турбины, обод которого снабжен радиальными лопатками 3.

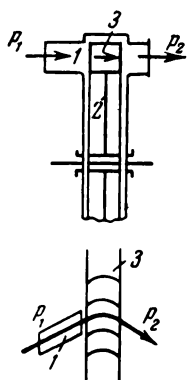


Рис. 14-1.

14-2. ЦИКЛ ГАЗОТУРБИННОЙ УСТАНОВКИ С ИЗОБАРНЫМ ПОДВОДОМ ТЕПЛОТЫ

На рис. 14-2 представлена схема газотурбинной установки с горением при постоянном давлении, где 1 — компрессор; 2 — камера сгорания; 3 — сопла; 4 — газовая турбина; 5 — топливный насос; 6 — форсунки.

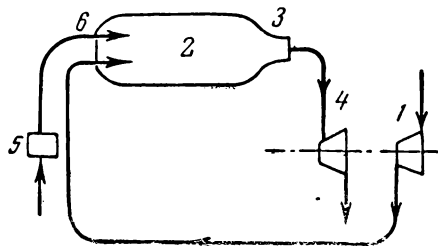


Рис. 14-2.

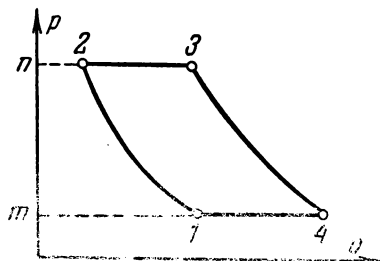


Рис. 14-3.

Компрессор и турбина имеют общий вал, который приводит в действие и топливный насос.

На рис. 14-3 дан цикл газотурбинной установки с изобарным подводом теплоты, в котором 1—2 — процесс адиабатного сжатия газа в компрессоре; 2—3 — изобарный процесс подвода газу тепла; 3—4 — адиабатное расширение газа в соплах; 4—1 — изобарный процесс отдачи газом тепла.

Параметрами цикла будут: степень повышения давления при адиабатном сжатии $\beta = \frac{p_2}{p_1}$ и степень предварительного расширения $\rho = \frac{v_3}{v_2}$.

Термический к. п. д. цикла. Определим температуру газа в точках цикла 2, 3 и 4:

процесс 1—2:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}} = \beta^{\frac{k-1}{k}}; \quad T_2 = T_1 \beta^{\frac{k-1}{k}};$$

процесс 2—3:

$$\frac{T_3}{T_2} = \frac{v_3}{v_2} = \rho; \quad T_3 = T_2 \rho = T_1 \beta^{\frac{k-1}{k}} \rho;$$

процесс 3—4:

$$\frac{T_4}{T_3} = \left(\frac{p_4}{p_3}\right)^{\frac{k-1}{k}} = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{k-1}{k}} = \left(\frac{p_1}{p_1 \beta}\right)^{\frac{k-1}{k}} = \frac{1}{\beta^{\frac{k-1}{k}}},$$

откуда

$$T_4 = \frac{T_3}{\beta^{\frac{k-1}{k}}} = \frac{T_1 \beta^{\frac{k-1}{k}} \rho}{\beta^{\frac{k-1}{k}}} = T_1 \rho.$$

Находим теплоты q_1 и q_2 :

$$q_1 = c_p (T_3 - T_2) = c_p T_1 \beta^{\frac{k-1}{k}} (\rho - 1)$$

и

$$q_2 = c_p (T_4 - T_1) = c_p T_1 (\rho - 1).$$

Тогда термический к. п. д. рассматриваемого цикла будет равен:

$$\eta_t = 1 - \frac{q_2}{q_1} = 1 - \frac{c_p T_1 (\rho - 1)}{c_p T_1 \beta^{\frac{k-1}{k}} (\rho - 1)},$$

откуда

$$\eta_t = 1 - \frac{1}{\beta^{\frac{k-1}{k}}}. \quad (14-1)$$

Если бы адиабатный процесс сжатия определять не через степень повышения давления $\beta = \frac{p_2}{p_1}$, а через степень сжатия $\epsilon = \frac{v_1}{v_2}$, то

$$\beta = \frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^k = \epsilon^k.$$

При этом формула термического к. п. д. цикла имела бы вид:

$$\eta_t = 1 - \frac{1}{\beta^{\frac{k-1}{k}}} = 1 - \frac{1}{\epsilon^{k-1}}. \quad (14-1')$$

Формулы (14-1) и (14-1') показывают, что термический к. п. д. цикла газотурбинной установки с изобарным подводом теплоты является прямой функцией степени повышения давления (в адиабатном процессе) или иначе прямой функцией степени сжатия.

На рис. 14-4 дан рассматриваемый цикл при одинаковых количествах теплоты, сообщаемых газу, но при различных степенях сжатия. Из рассмотрения этого рисунка следует, что при повышении степени сжатия уменьшается количество теплоты, отдаваемой газом в холодильник, что и приводит к увеличению при этих условиях термического к. п. д. цикла.

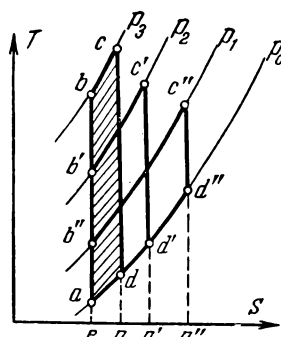


Рис. 14-4.

В табл. 14-1 приведены значения η_t цикла при различных β и $k=1,35$.

Таблица 14-1

β	2	4	6	8	10	12	16
η_t	0,162	0,292	0,371	0,416	0,448	0,424	0,512

Сравнение цикла газотурбинной установки при изобарном подводе теплоты с циклом поршневых двигателей

позволяет сказать, что при одинаковых степенях сжатия термический к. п. д. цикла газотурбинной установки будет равен термическому к. п. д. цикла поршневого двигателя с изохорным подводом теплоты и больше термического к. п. д. цикла поршневых двигателей с изобарным подводом теплоты.

Последнее обуславливается тем, что в цикле газотурбинной установки имеется более глубокое (полное) расширение газов, чем в цикле двигателя внутреннего сгорания при изобарном подводе теплоты, в результате чего в газотурбинном цикле будет меньший отвод теплоты от газа в холодильник.

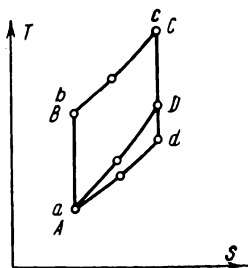


Рис. 14-5.

Проведем сравнение этих же циклов при других условиях — при одинаковых начальных состояниях газа и при равных в них максимальных давлениях и максимальных температурах.

На рис. 14-5 приведены при рассматриваемых условиях циклы газотурбинной установки $abcd$ и двигателя Дизеля $ABCD$.

Из рассмотрения этих циклов следует, что они имеют одинаковые среднеинтегральные температуры процессов подвода к газу тепла и различные среднеинтегральные температуры процессов отвода тепла, т. е.

$$T'_{abcd} = T'_{ABCD}$$

и

$$T''_{abcd} < T''_{ABCD}.$$

Тогда цикл газотурбинной установки, обладающий меньшей среднеинтегральной температурой процесса отвода от газа тепла, будет иметь больший термический к. п. д.

Но надо заметить, что такое сравнение циклов газотурбинной установки и двигателя Дизеля является теоретическим, так как двигатели Дизеля работают при таких максимальных давлениях и температурах, которые еще недоступны для газотурбинных установок.

Работа газа в рассматриваемом цикле рис. 14-3 будет равна:

$l = \text{пл. } 1234 = \text{пл. } n34m - \text{пл. } n21m$, но согласно данным § 12-1 и формуле (12-4') работы, изображаемые площадью

ми $n34m$ и $n21m$, могут быть определены по формулам

$$l_T = \frac{k}{k-1} RT_3 \left[1 - \left(\frac{p_4}{p_3} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right]$$

и

$$l_K = \frac{k}{k-1} RT_2 \left[1 - \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right].$$

Тогда при $\frac{p_4}{p_3} = \frac{p_1}{p_2}$

$$l = l_T - l_K = \frac{k}{k-1} R \left[1 - \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right] (T_3 - T_2).$$

Работа газа l может быть (при адиабатном сжатии и расширении газа) вычислена по формуле (12-5)

$$\begin{aligned} l &= l_T - l_K = 427 (i_3 - i_4) - 427 (i_2 - i_1) = \\ &= 427 c_p (T_3 - T_4 - T_2 + T_1). \end{aligned} \quad (14-2)$$

14-3. ЦИКЛ ГАЗОТУРБИННОЙ УСТАНОВКИ С РЕГЕНЕРАЦИЕЙ

Для повышения в газотурбинных установках к. п. д. применяются регенерация, ступенчатое сгорание и многоступенчатое сжатие воздуха в компрессоре.

При регенерации тепло газов, отработавших в турбине, используется на подогрев сжатого воздуха, направляющегося в камеру сгорания. Об общих особенностях регенеративных циклов и об их значении было сказано в § 5-4. Осуществление регенерации возможно лишь в том случае, если участки процессов отвода и сообщения тепла будут иметь соответственно равные температуры. Такими участками цикла (рис. 14-6) будут участки $4-b$ и $2-a$. При полной (идеальной) регенерации температуры $T_a = T_4$ и $T_2 = T_b$.

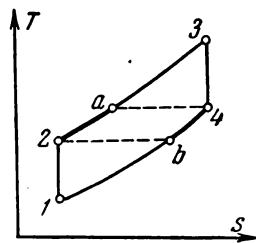


Рис. 14-6.

Полная регенерация практически осуществлена быть не может и всегда $T_a < T_4$. Отношение разности температур $T_a - T_2$ к разности температур $T_4 - T_b$ или при $T_2 = T_b$

к разности температур $T_4 - T_2$ называется степенью регенерации и обозначается через σ . Тогда

$$\sigma = \frac{T_a - T_2}{T_4 - T_2}, \quad (14-3)$$

где $0 < \sigma < 1$.

Чем больше будет значение σ , тем полнее в цикле осуществляется регенерация и тем в большей степени используется теплота отработанных газов. При $\sigma = 0$ установка работает без регенерации, при $\sigma = 1$ — с полной (идеальной) регенерацией.

На рис. 14-7 представлена схема газотурбинной установки с регенерацией на ней, регенератор обозначен цифрой 7.

На рис. 14-8: 1—2 — адиабатное сжатие воздуха в компрессоре 1; 2—а — изобарный подвод тепла сжатому воздуху в регенераторе 7; а — 3 — изобарный подвод тепла к

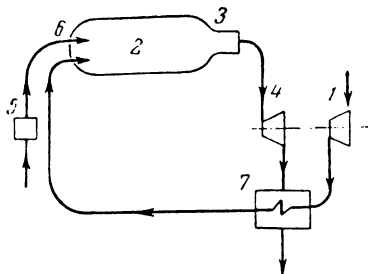


Рис. 14-7.

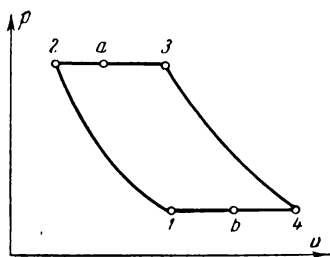


Рис. 14-8.

газу в камере сгорания 2; 3—4 — адиабатное расширение газов в соплах турбины 4; 4—б — изобарный отвод тепла от отработавших газов в регенераторе 7; б — 1 — изобарный отвод тепла от газов по выходе их из регенератора в окружающую среду (атмосферу).

Термический к. п. д. регенеративного цикла. Термический к. п. д. цикла найдем по формуле

$$\eta_t = \frac{Al}{q_1},$$

где q_1 — тепло, сообщенное газу от источника тепла, будет равно:

$$q_1 = c_p(T_3 - T_a) = c_p(T_3 - T_2) - c_p(T_a - T_2),$$

но так как согласно формуле (14-3)

$$T_a - T_2 = \sigma(T_4 - T_2),$$

то

$$q_1 = c_p [(T_3 - T_2) - \sigma(T_4 - T_2)].$$

Работу газа в цикле определим по формуле (14-2), будем иметь:

$$l = 427 c_p (T_3 - T_4 - T_2 + T_1).$$

Подставляя в формулу η_t значения q_1 и l , найдем:

$$\eta_t = \frac{Al}{q_1} = \frac{T_3 - T_4 - T_2 + T_1}{T_3 - T_2 - \sigma(T_4 - T_2)}. \quad (14-4)$$

В предыдущем параграфе было найдено, что

$$T_2 = T_1 \beta^{\frac{k-1}{k}}; \quad T_3 = T_1 \beta^{\frac{k-1}{k}} \rho \quad \text{и} \quad T_4 = T_1 \rho,$$

тогда

$$\eta_t = \frac{T_1 \beta^{\frac{k-1}{k}} \rho - T_1 \rho - T_1 \beta^{\frac{k-1}{k}} + T_1}{T_1 \beta^{\frac{k-1}{k}} \rho - T_1 \beta^{\frac{k-1}{k}} - \sigma \left(T_1 \rho - T_1 \beta^{\frac{k-1}{k}} \right)}$$

или

$$\eta_t = \frac{(\rho - 1) \left(\beta^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right)}{\beta^{\frac{k-1}{k}} (\rho - 1) - \sigma \left(\rho - \beta^{\frac{k-1}{k}} \right)}. \quad (14-5)$$

Формула (14-5) показывает, что *термический к. п. д. регенеративного цикла является прямой функцией степени повышения давления β (в адиабатном процессе 1-2) и степени регенерации σ* и что он зависит от степени предварительного расширения ρ .

Если в формуле (14-5) принять, что степень регенерации $\sigma = 0$, т. е. что в газотурбинной установке не осуществляется регенерация, то она перейдет в формулу (14-1) и будет иметь вид:

$$\eta_t = 1 - \frac{1}{\beta^{\frac{k-1}{k}}}.$$

Если же в формуле (14-5) допустить, что $\sigma = 1$, т. е. что в цикле осуществляется полная регенерация, то она примет вид:

$$\eta_t = 1 - \frac{1}{\rho}. \quad (14-6)$$

Таким образом, *термический к. п. д. цикла с полной регенерацией является прямой функцией степени предварительного расширения.*

Формулу (14-6) на основании соотношения $T_4 = \rho T_1$ можно представить в следующем виде:

$$\eta_t = 1 - \frac{T_1}{T_4}. \quad (14-6')$$

Формула (14-6') показывает, что *термический к. п. д. цикла с полной регенерацией определяется температурой газа T_4 после его адиабатного расширения и начальной температурой газа T_1 .*

В табл. 14-2 приведены значения η_t при полной регенерации в зависимости от температуры t_4 при $t_1 = 27^\circ \text{C}$.

Таблица 14-2

t_4	400	500	600	700	800	900
η_t	0,554	0,612	0,657	0,692	0,721	0,744

14.4. РЕГЕНЕРАТИВНЫЕ ЦИКЛЫ ГАЗОТУРБИННЫХ УСТАНОВОК СО СТУПЕНЧАТЫМ СГОРАНИЕМ ТОПЛИВА И МНОГОСТУПЕНЧАТЫМ СЖАТИЕМ ВОЗДУХА

Ступенчатое сгорание топлива и многоступенчатое сжатие воздуха в компрессоре применяются для повышения к. п. д. Ступенчатое горение в газотурбинных установках было предложено в 1933 г. Г. И. Зотиковым. Рассмотрим предварительно цикл с регенерацией и с двухступенчатым сгоранием топлива.

В турбинах со ступенчатым сгоранием топлива адиабатное расширение газов осуществляется не сразу, а последовательно — сначала в ступени высокого давления, а затем в ступени низкого давления. При этом после расширения в ступени высокого давления газа поступают в камеру сгорания низкого давления, в которой и воспринимают при

постоянном давлении тепло за счет сгорания в ней топлива.

На рис. 14-9 и 14-10 изображен рассматриваемый цикл в p - v - и T - s -координатах. На рисунках: 1—2—адиабатное сжатие воздуха в компрессоре; 2— a —изобарное сообщение тепла сжатому воздуху в регенераторе; a —3—изобарный подвод тепла в камере горения высокого давления; 3—4—адиабатное расширение газов в ступени высокого давления; 4—5—изобарный подвод тепла газам в камере горения низкого давления; 5—6—адиабатное расширение га-

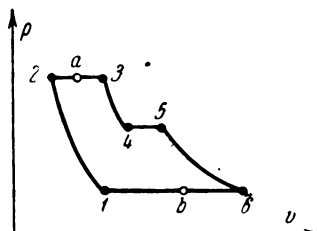


Рис. 14-9.

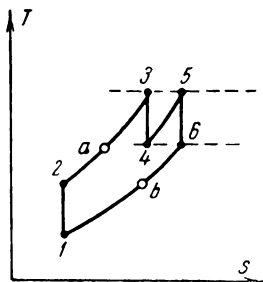


Рис. 14-10.

зов в турбине низкого давления; 6— b —изобарный отвод тепла от отработавших газов в регенераторе; b —1—отдача тепла отработанными газами атмосфере.

Обычно в отдельных ступенях турбины осуществляются равные степени расширения газов и принимается, что температуры $T_3 = T_5$ и $T_4 = T_6$ (рис. 14-10).

Термический к. п. д. цикла. Термический к. п. д. рассматриваемого цикла определим при степени регенерации σ , степени повышения давления при адиабатных сжатиях $\beta = \frac{p_2}{p_1}$ и степени предварительного расширения

$$\rho = \frac{v_3}{v_2} = \frac{T_3}{T_2}.$$

Термический к. п. д. цикла найдем по формуле

$$\eta_t = \frac{Al}{q_1},$$

где q_1 —тепло, сообщенное газу в изобарных процессах a —3 и 4—5, равное:

$$q_1 = c_p(T_3 - T_a) + c_p(T_5 - T_4),$$

но при

$$T_3 - T_a = (T_3 - T_2) - (T_a - T_2) = (T_3 - T_2) - \sigma(T_6 - T_b);$$

$$q_1 = c_p [(T_3 - T_2) - \sigma(T_6 - T_b) + (T_5 - T_4)]$$

или при $T_3 = T_5$, $T_4 = T_6$ и $T_2 = T_b$ (рис. 14-10)

$$q_1 = c_p [2T_3 - T_2 - T_4 - \sigma(T_4 - T_2)].$$

При одинаковых степенях расширения газа в отдельных ступенях турбины работа газа в них будет одинаковая и тогда работа газа в цикле определится по формуле

$$Al = 2(i_3 - i_4) - Al_k = 2(i_3 - i_4) - (i_2 - i_1)$$

или

$$Al = 2c_p(T_3 - T_4) - c_p(T_2 - T_1) = c_p[2(T_3 - T_4) - (T_2 - T_1)].$$

Подставляя в формулу η_t значения q_1 и Al , найдем:

$$\eta_t = \frac{2(T_3 - T_4) - (T_2 - T_1)}{2T_3 - T_4 - T_2 - \sigma(T_4 - T_2)}.$$

Температуры $T_2 = T_1 \beta^{\frac{k-1}{k}}$ и $T_3 = T_1 \beta^{\frac{k-1}{k}}$ р вычисляются обычным методом, температура же T_4 определяется следующим образом. Из равенства степеней расширения газа в отдельных ступенях турбины следует, что

$$\frac{p_3}{p_4} = \frac{p_5}{p_6},$$

но $p_5 = p_4$ и $p_6 = p_1$, тогда

$$\frac{p_3}{p_4} = \frac{p_4}{p_1},$$

откуда

$$p_4 = \sqrt{p_3 p_1}.$$

Для адиабатного процесса 3—4 имеем:

$$\frac{T_4}{T_3} = \left(\frac{p_4}{p_3}\right)^{\frac{k-1}{k}} \quad \text{или} \quad \frac{T_4}{T_3} = \left(\frac{\sqrt{p_3 p_1}}{p_3}\right)^{\frac{k-1}{k}},$$

откуда

$$\frac{T_4}{T_3} = \frac{1}{(\sqrt{\beta})^{\frac{k-1}{k}}},$$

тогда

$$T_4 = \frac{T_3}{(\sqrt{\beta})^{\frac{k-1}{k}}} = \frac{T_1 \beta^{\frac{k-1}{k}} \rho}{(\sqrt{\beta})^{\frac{k-1}{k}}} = T_1 \beta^{\frac{k-1}{2k}} \rho.$$

Подставляя значения температур T_2 , T_3 и T_4 в формулу η_t , найдем:

$$\eta_t = \frac{2\rho\beta^{\frac{k-1}{2k}}\left(\beta^{\frac{k-1}{2k}} - 1\right) - \left(\beta^{\frac{k-1}{k}} - 1\right)}{\beta^{\frac{k-1}{2k}}\left[\rho\left(2\beta^{\frac{k-1}{k}} - 1\right) - \beta^{\frac{k-1}{2k}} - \sigma\left(\rho - \beta^{\frac{k-1}{2k}}\right)\right]}. \quad (14-7)$$

Эта формула становится значительно проще, если изменение температур в отдельных процессах цикла выражать не через β и ρ , а через величины $\Delta = \frac{T_2}{T_1}$ и $\gamma = \frac{T_3}{T_1}$. Значение введения в расчеты величины γ состоит также в том, что она устанавливает допустимую в установке максимальную температуру T_3 .

Определим в зависимости от величины Δ и γ значения величин β и ρ .

Будем иметь:

$$\beta = \frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\frac{k}{k-1}} = \Delta^{\frac{k}{k-1}}$$

и

$$\rho = \frac{T_3}{T_2} = \frac{T_3}{T_1} \frac{T_1}{T_2} = \frac{\gamma}{\Delta}.$$

Подставив в формулу (14-7) значения β и ρ , получим:

$$\eta_t = \frac{2\gamma(\sqrt{\Delta} - 1) - \sqrt{\Delta}(\Delta - 1)}{(2\gamma - \Delta)\sqrt{\Delta} - \gamma - \sigma(\gamma - \Delta\sqrt{\Delta})}. \quad (14-8)$$

На рис. 14-11 и 14-12 изображен в p - v и T - s координатах регенеративный цикл с двумя ступенями сгорания и двумя ступенями сжатия воздуха в компрессоре. Расчет этого цикла и определение его термического к. п. д. проводятся тем же методом, что и расчет предыдущего цикла. Отличие от него будет состоять в определении работы компрессора, которая согласно формуле (12-9) будет равна удвоенной работе одной ступени.

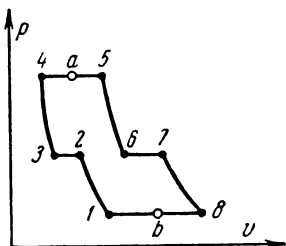


Рис. 14-11.

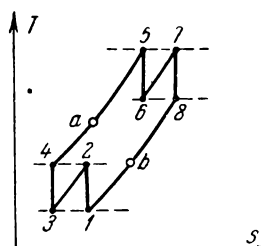


Рис. 14-12.

При этом

$$\begin{aligned} q_1 &= c_p [T_5 - T_4 - \sigma (T_3 - T_4) + (T_7 - T_6)] = \\ &= c_p [2T_5 - T_4 - T_6 - \sigma (T_3 - T_4)] \end{aligned}$$

и

$$\begin{aligned} Al &= 2c_p (T_5 - T_6) - 2c_p (T_2 - T_1) = \\ &= 2c_p [T_5 - T_6 - T_2 + T_1], \end{aligned}$$

тогда

$$\eta_i = \frac{2 [T_5 - T_6 - T_2 + T_1]}{[2T_5 - T_4 - T_6 - \sigma (T_3 - T_4)]}. \quad (14-9)$$

14-5. ЦИКЛ ГАЗОТУРБИННОЙ УСТАНОВКИ С ПОДВОДОМ ТЕПЛА ПРИ ПОСТОЯННОМ ОБЪЕМЕ

Отдельные процессы газотурбинной установки со сгоранием топлива при постоянном объеме отличаются от процессов работы рассмотренной газотурбинной установки тем, что они осуществляются не непрерывно, а периодически. Для осуществления этих процессов приходится камеру сгорания снабжать тремя клапанами: топливным 8, воздушным 7 и сопловым 9 (рис. 14-13). При сгорании топлива клапаны 7 и 9 закрыты, а поэтому этот процесс осуществляется при постоянном объеме.

На рис. 14-13 показаны: 1—компрессор, подающий сжатый воздух в камеру сгорания; 2—ресивер; 3—камера сгорания; 4—сопла турбины; 5—турбина; 6—топливный насос; 8—топливный клапан—форсунка; 7 и 9—воздушный и сопловый клапан.

Подача воздуха в камеру сгорания осуществляется при открытии управляемого клапана 7. Процесс воспламенения топлива в камере 3 осуществляется посредством внешнего запальника. После сгорания, происходящего с повышением

давления, открывается клапан 9 и газы направляются в сопловые аппараты.

На рис. 14-14 дан цикл этой установки, где 1—2—адиабатное сжатие воздуха в компрессоре; 2—3—подвод тепла к газу при постоянном объеме; 3—4—адиабатное расширение газа в соплах турбины; 4—1—изобарная отдача газом тепла окружающему воздуху.

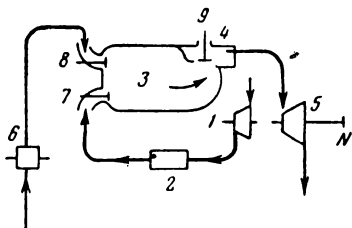


Рис. 14-13.

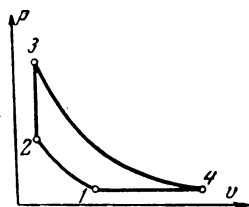


Рис. 14-14.

Термический к. п. д. Обозначив степень повышения давления газа в процессе 1—2 адиабатного сжатия через $\beta = \frac{p_2}{p_1}$ и степень повышения давления в изохорном процессе 2—3 через $\lambda = \frac{p_3}{p_2}$, определим температуру газа в точках 2, 3 и 4.

Процесс 1—2

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}} = \beta^{\frac{k-1}{k}}; \quad T_2 = T_1 \beta^{\frac{k-1}{k}}.$$

Процесс 2—3

$$\frac{T_3}{T_2} = \frac{p_3}{p_2} = \lambda; \quad T_3 = T_2 \lambda = T_1 \lambda \beta^{\frac{k-1}{k}}.$$

Процесс 3—4

$$\frac{T_4}{T_3} = \left(\frac{p_4}{p_3}\right)^{\frac{k-1}{k}} = \left(\frac{p_1}{p_1 \beta \lambda}\right)^{\frac{k-1}{k}} = \frac{1}{\beta^{\frac{k-1}{k}} \lambda^{\frac{k-1}{k}}}$$

и

$$T_4 = \frac{T_3}{\beta^{\frac{k-1}{k}} \lambda^{\frac{k-1}{k}}} = \frac{T_1 \lambda^{\frac{k-1}{k}}}{\beta^{\frac{k-1}{k}} \lambda^{\frac{k-1}{k}}} = T_1 \lambda^{\frac{1}{k}}.$$

Находим теплоты q_1 и q_2 :

$$q_1 = c_v(T_3 - T_2) = c_v T_1 \beta^{\frac{k-1}{k}} (\lambda - 1);$$

$$q_2 = c_p(T_4 - T_1) = c_p T_1 \left(\lambda^{\frac{1}{k}} - 1 \right).$$

Тогда термический к. п. д. определится по формуле

$$\eta_t = 1 - \frac{q_2}{q_1} = 1 - \frac{c_p T_1 \left(\lambda^{\frac{1}{k}} - 1 \right)}{c_v T_1 \beta^{\frac{k-1}{k}} (\lambda - 1)}$$

или

$$\eta_t = 1 - \frac{k \left(\lambda^{\frac{1}{k}} - 1 \right)}{\beta^{\frac{k-1}{k}} (\lambda - 1)}. \quad (14-10)$$

Эта формула показывает, что *термический к. п. д. рассматриваемого цикла является прямой функцией степеней повышения давлений β и λ .*

Если адиабатное сжатие определять степенью сжатия ϵ , то

$$\beta = \frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^k = \epsilon^k,$$

и тогда формула термического к. п. д. цикла примет вид:

$$\eta_t = 1 - \frac{k \left(\lambda^{\frac{1}{k}} - 1 \right)}{\epsilon^{k-1} (\lambda - 1)}. \quad (14-11)$$

В табл. 14-3 приведены значения η_t цикла газотурбинной установки (при $v = \text{const}$) при разных β и λ и при $k = 1,35$.

При применении регенерации тепла термический к. п. д. цикла увеличивается. На рис. 14-15 дан рассматриваемый цикл с регенерацией тепла. Как видим, применение регенерации изменяет характер цикла: в нем подвод тепла будет уже не изохорный, а частично изобарный и частично изохорный.

$\lambda \backslash \beta$	2	3	4	5	6	7
2	0,246	0,292	0,334	0,352	0,373	0,389
3	0,321	0,362	0,401	0,416	0,434	0,451
4	0,372	0,410	0,446	0,460	0,477	0,492
5	0,409	0,441	0,478	0,492	0,508	0,522

Сравнение циклов газотурбинных установок с подводом теплоты при $p=\text{const}$ и при $v=\text{const}$. На рис. 14-16 даны циклы: $abcd$ — с изохорным подводом теплоты и $ABCD$ — с изобарным, осуществляемые при одинаковых степенях повышения давлений β и с одинаковыми в них температурами $T_{\text{макс}}$ и $T_{\text{мин}}$. Как видим, $T'_v = T'_p$, но $T''_v < T''_p$, а поэтому при рассматриваемых условиях большим термическим к. п. д. будет обладать цикл с изохорным подводом к газу тепла.

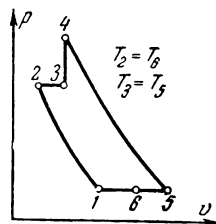


Рис. 14-15.

На рис. 14-17 представлены эти же циклы при одинаковых в них $p_{\text{мин}}$, $p_{\text{макс}}$, $T_{\text{мин}}$ и $T_{\text{макс}}$. Цикл $abcd$ — с изобарным подводом тепла и $ABCD$ — с изохорным.

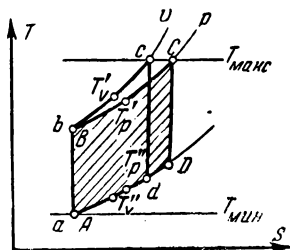


Рис. 14-16.

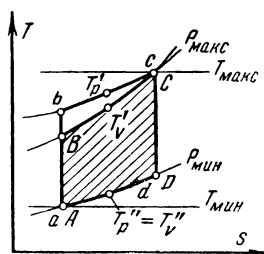


Рис. 14-17.

Как видим, в этом случае большим термическим к. п. д. обладает цикл с изобарным подводом к газу тепла.

Пример 14-1. В регенеративном цикле ($p=\text{const}$) с двумя ступенями сгорания (рис. 14-10) $p_1 = 1 \text{ атма}$; $t_1 = 290^\circ \text{ К}$; $T_3 = T_5 =$

$= 973^\circ \text{K}$; степень повышения давления $\beta = 5$; степень регенерации $\sigma = 0,7$. Определить термический к. п. д. цикла, степени расширения газа в обеих ступенях турбины одинаковые.

Находим:

$$p_4 = p_5 = \sqrt[p_2 \cdot p_1]{} = \sqrt{1,5} = 2,24 \text{ ата};$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}};$$

$$T_2 = T_1 \beta^{\frac{k-1}{k}} = 290 \cdot 5^{\frac{0,4}{1,4}} = 458^\circ \text{K};$$

$$T_4 = T_3 \left(\frac{p_4}{p_3} \right)^{\frac{k-1}{k}} = 973 \left(\frac{2,24}{5} \right)^{\frac{0,4}{1,4}} = 773^\circ \text{K}$$

(так как $p_3 = p_2$, а $p_2 = p_1 \beta = 1,5 = 5 \text{ ата}$).

При этих условиях

$$\Delta = \frac{T_2}{T_1} = \beta^{\frac{k-1}{k}} = 5^{\frac{0,4}{1,4}} = 1,58$$

и

$$\gamma = \frac{T_3}{T_1} = \frac{973}{290} = 3,35.$$

Термический к. п. д. определим по формуле (14-8):

$$\eta_t = \frac{2\gamma (\sqrt{\Delta} - 1) - \sqrt{\Delta} (\Delta - 1)}{(2\gamma - \Delta) \sqrt{\Delta} - \gamma - \sigma (\gamma - \Delta \sqrt{\Delta})} =$$

$$= \frac{2 \cdot 3,35 (\sqrt{1,58} - 1) - \sqrt{1,58} (1,58 - 1)}{(2 \cdot 3,35 - 1,58) \sqrt{1,58} - 3,35 - 0,7 (3,35 - 1,58 \sqrt{1,58})} = 0,47.$$

ГЛАВА ПЯТНАДЦАТАЯ ЦИКЛЫ РЕАКТИВНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

15-1. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы Отечественной войны получили боевое применение самолеты с реактивными двигателями. Этот вид авиации обладает многими существенными положительными особенностями.

Уже в настоящее время отдельные самолеты с реактивными двигателями развивают скорость более 2 500 км/ч и имеются основания к значительному увеличению этой ско-

рости, тогда как наибольшая скорость самолетов с поршневыми двигателями не превышает 750 км/ч.

Преимущество реактивных двигателей в достижении высоких скоростей обуславливается многими обстоятельствами и, в частности, тем, что эти двигатели способны развивать значительно большие мощности, чем поршневые.

Для скоростной авиации преимущество воздушно-реактивных двигателей (ВРД) перед винтомоторными установками заключается также в том, что в то время как мощность, потребная на преодоление сопротивления самолета, сильно возрастает с увеличением скорости полета, мощность винтомоторной группы не изменяется, а мощность ВРД значительно увеличивается.

Достоинством ВРД являются также простота конструкции и их легкость. Некоторые простейшие ВРД представляют собой канал определенного профиля, через который при полете проходит воздух, воспринимающий в камере горения теплоту топлива.

Идею реактивного полета, подтвержденную соответствующими расчетами, высказал Н. И. Кибальчич (80-е годы прошлого столетия). Затем этот вопрос был поставлен К. Э. Циолковским в начале XX столетия.

Н. И. Кибальчич на предложенном им летательном аппарате предусматривал постановку реактивного двигателя, работающего на твердом топливе (порох), К. Э. Циолковский — жидкостно-реактивный двигатель. Двигатель Циолковского (он был построен) явился первым жидкостно-реактивным двигателем.

Первичные идеи создания воздушного реактивного двигателя принадлежат русским ученым; при этом некоторые из них были высказаны еще в конце первой половины XIX столетия (Третеский — 1840 г., Саковнин — 1886 г., Караводин — 1906 г., Герасимов — 1909 г., Базаров — 1924 г. и др.).

Теория реактивных двигателей многим обязана русским и советским ученым и прежде всего Н. Е. Жуковскому, С. А. Чаплыгину и их многочисленным ученикам.

Первой работой, относящейся непосредственно к теории и расчету реактивных двигателей, явилась работа акад. Б. С. Стечкина «Теория воздушно-реактивного двигателя», 1929 г.

Дальнейшее развитие теории реактивных двигателей и методов их расчета обязано многочисленным работам боль-

шого коллектива советских ученых, инженеров и конструкторов.

Воздушно-реактивные двигатели в зависимости от характера процесса горения топлива делятся на двигатели с горением при постоянном давлении (прямоточные) и на двигатели с горением при постоянном объеме (пульсирующие).

Реактивные двигатели со сгоранием топлива при постоянном давлении имеют в авиации широкое применение.

15-2. ДВИГАТЕЛИ С ГОРЕНИЕМ ТОПЛИВА ПРИ ПОСТОЯННОМ ДАВЛЕНИИ

Особенностью этих двигателей является непрерывность протекания всех процессов, осуществляемых в отдельных их элементах. Двигатель представляет собой канал определенного профиля, обеспечивающий высокую скорость истечения из него газов, вследствие чего возникает реактивное действие вылетающей массы газа, создающее тяговую силу, движущую самолет в направлении, противоположном направлению вытекающей струи.

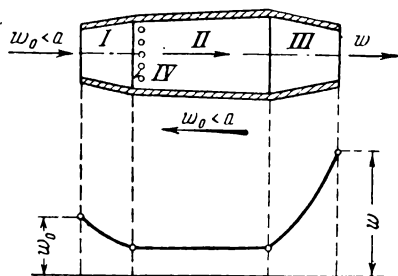


Рис. 15-1.

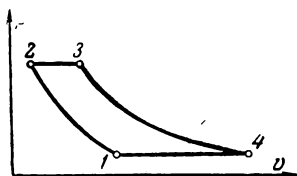


Рис. 15-2.

Прямоточный воздушно-реактивный двигатель. На рис. 15-1 дана простейшая схема прямоточного воздушно-реактивного двигателя.

На схеме показаны: I—диффузор; II— камера сгорания топлива при постоянном давлении; III— сопло; IV — форсунки, через которые топливо подается насосом в камеру сгорания.

В нижней части рис. 15-1 дана диаграмма изменения скорости газа при его прохождении через отдельные части канала двигателя.

Идеальным циклом для этих двигателей является цикл, представленный на рис. 15-2.

Линия 1—2 этого цикла соответствует процессу сжатия воздуха в диффузоре; линия 2—3 — процессу изобарного сообщения газу теплоты; 3—4 — процессу расширения газа в сопле. По термодинамическим процессам, входящим в этот цикл, он таков же, как и рассмотренный выше цикл газотурбинной установки (при $p = \text{const}$). В связи с этим формула термического к. п. д., выведенная в § 14-2 и имеющая вид:

$$\eta_t = 1 - \frac{1}{\beta^{\frac{1}{k-1}}} \quad \text{или} \quad \eta_t = 1 - \frac{1}{\epsilon^{\frac{1}{k-1}}}, \quad (15-1)$$

будет применима и для рассматриваемого цикла ВРД. В формуле (15-1) β — степень повышения давления при адиабатном сжатии воздуха в диффузоре, равная $\frac{p_2}{p_1}$;

ϵ — степень сжатия газа в этом же процессе, равная $\frac{v_1}{v_2}$.

Формула (15-1) показывает, что *термический к. п. д. цикла является прямой функцией степени повышения давления*. Поэтому термический к. п. д. будет возрастать при увеличении сжатия воздуха в диффузоре, т. е. при увеличении скорости полета. При скорости полета до 1 000 км/ч двигатель имеет еще невысокую степень сжатия воздуха в диффузоре и небольшую величину термического к. п. д. Общий к. п. д. двигателя при этих скоростях полета не превышает 3—4%. Этот двигатель является перопективным. Его применение будет эффективным при скоростях полета самолетов значительно больших скорости звука.

Циклы турбокомпрессорного воздушно-реактивного двигателя. Эти двигатели в настоящее время являются основными реактивными двигателями.

Прямоточные воздушно-реактивные двигатели имеют незначительную степень сжатия воздуха, создаваемую в диффузоре за счет скоростного напора, и поэтому низкие значения к. п. д. особенно при невысоких скоростях полета.

Увеличения к. п. д. этих двигателей можно достигнуть путем увеличения степени сжатия. Для этой цели применяются компрессоры центробежные или осевые, приводимые в движение газовой турбиной.

Осевые компрессоры являются более компактными и более экономичными.

В этих двигателях воздух из входного диффузора направляется в компрессор, из которого попадает в камеру

сгорания, затем газы проходят газовую турбину, а из нее через выходное сопло вылетают в атмосферу.

На рис. 15-3 дана схема ТВРД, где *I*—диффузор; *II*—компрессор, сидящий на одном валу с турбиной; вал, проходящий через камеру сгорания, защищен от воздействия

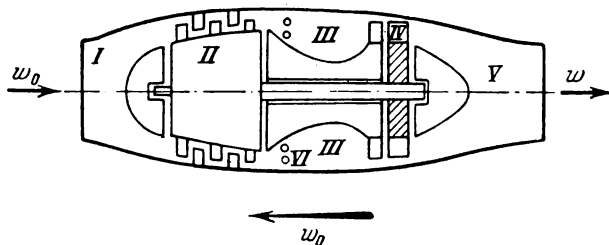


Рис. 15-3.

высоких температур; *III*—камера сгорания; *IV*—газовая турбина, в которой происходит частичное расширение газов; *V*—выходное сопло, в котором происходит окончательное расширение газов; *VI*—форсунки.

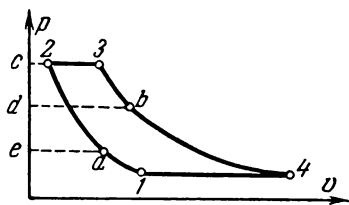


Рис. 15-4.

Идеальный цикл этого двигателя имеет тот же вид, что и цикл реактивного прямоточного двигателя.

На рис. 15-4 показаны: *1*—*a*—сжатие воздуха в диффузоре; *a*—*2*—сжатие воздуха в компрессоре; *2*—*3*—под-

вод тепла к газу при постоянном давлении; *3*—*b*—расширение газа в турбине; *b*—*4*—расширение в выходном сопле; *4*—*1*—отдача газом тепла в атмосферу.

Исследование этого цикла и сравнение его с другими циклами рассмотрены в предыдущих параграфах.

На рис. 15-4 площадь *ea2c* изображает работу компрессора, а площадь *c3bd*—работу турбины.

Термический к. п. д. этого цикла определяется по формуле (15-1). В ней β —степень повышения давления в диффузоре и компрессоре. Формула (15-1) устанавливает, что термический к. п. д. цикла этого двигателя возрастает с увеличением степени повышения давления при адиабатном сжатии газа.

15-3. ДВИГАТЕЛИ С ГОРЕНИЕМ ТОПЛИВА ПРИ ПОСТОЯННОМ ОБЪЕМЕ

Отличительной особенностью этих двигателей является пульсация рабочего процесса. Процесс горения топлива при постоянном объеме в камере сгорания обеспечивается клапанами, которые при горении топлива разобщают ее от диффузора и от сопла. На рис. 15-5 приведена схема двигателя, на которой *I*—диффузор; *II*—камера сгорания; *III*—сопло, *IV*—форсунки, подающие топливо; *V*—клапан, разобщающий камеру сгорания от диффузора, а *VI*—кла-

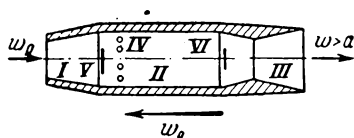


Рис. 15-5.

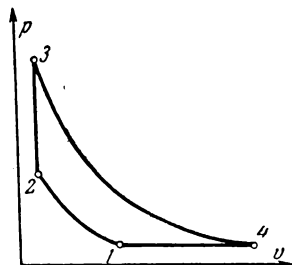


Рис. 15-6.

пан, разобщающий ее от сопла. На рис. 15-6 дан цикл двигателя. В нем 1—2 — процесс сжатия воздуха в диффузоре; 2—3 — процесс сообщения газу тепла при постоянном объеме; 3—4 — адиабатное расширение газа при прохождении сопла; 4—1 — процесс отдачи газами тепла атмосфере при постоянном давлении. Этот цикл идентичен по входящим в него термодинамическим процессам с циклом газотурбинной установки ($v = \text{const}$), рассмотренным в § 14-5. В связи с этим термический к. п. д. рассматриваемого цикла будет определяться по формуле (14-10):

$$\eta_t = 1 - \frac{k \left(\lambda^{\frac{1}{k}} - 1 \right)}{\frac{k-1}{\beta^{\frac{k}{k-1}}} (\lambda - 1)} \quad \text{или} \quad \eta_t = 1 - \frac{k \left(\lambda^{\frac{1}{k}} - 1 \right)}{\epsilon^{\frac{k-1}{k}} (\lambda - 1)}, \quad (15-2)$$

где $\beta = \frac{p_2}{p_1}$ — степень повышения давления воздуха при адиабатном сжатии в диффузоре;

$\epsilon = \frac{v_1}{v_2}$ — степень сжатия воздуха в том же процессе;

λ — степень повышения давления в процессе сообщения газу тепла в камере сгорания при постоянном объеме.

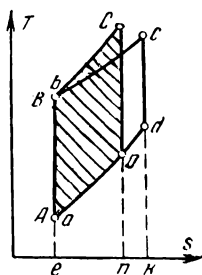


Рис. 15-7.

Формула (15-2) показывает, что *термический к. п. д. рассматриваемого цикла возрастает при увеличении степени сжатия ϵ и при увеличении степени повышения давления λ .*

На рис. 15-7 изображены в системе координат Ts цикл $ABCD$ пульсирующего двигателя и цикл $abcd$ прямооточного, осуществленные при одинаковой степени сжатия и при одинаковых теплотах, сообщаемых в них газу. Из сравнения этих циклов следует, что при рассматриваемых условиях цикл пульсирующего двигателя $ABCD$ будет обладать большим термическим к. п. д., чем цикл прямооточного $abcd$. Сравнение этих циклов при других условиях было приведено в § 14-5.

15-4. ЦИКЛ ЖИДКОСТНО-РЕАКТИВНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

За последние 10—15 лет получили значительное развитие и использование жидкостно-реактивные двигатели, роль и значение которых в ближайшее время возрастет еще в большей степени.

Эти двигатели применяются на различных летательных аппаратах, снарядах и ракетах.

Родиной жидкостно-реактивных двигателей является Россия. Первый двигатель был построен К. Э. Циолковским. В 1942 г. В. Ф. Болховитиновым был построен самолет с жидкостно-реактивным двигателем.

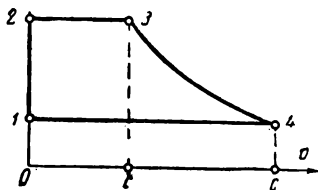


Рис. 15-8.

Принцип работы жидкостно-реактивных двигателей состоит в следующем. В реакционную камеру подаются (насосами или другим способом) горючее и окислитель, например керосин и азотная кислота. В камере при постоянном давлении происходит реакция соединения с выделением теплоты, сопровождающаяся значительным повышением температуры.

Этот процесс на рис. 15-8 изображается линией 2—3. Из камеры продукты сгорания следуют в сопло, в котором происходит адиабатное расширение газов до давления внешней среды (процесс 3—4) и значительное увеличение

их скорости движения, за счет чего создается сила тяги, необходимая для движения летательного аппарата. Продукты сгорания, вылетевшие из сопла во внешнюю среду, отдают ей теплоту при постоянном давлении (процесс 4—1).

Процесс повышения давления рабочего тела (горючего и окислителя) в насосе изображается (если пренебречь работой сжатия и объемом рабочего тела в жидком состоянии) линией 1—2.

Жидкостно-реактивные двигатели способны развивать очень большую силу тяги. Они также способны работать на любой высоте и в безвоздушном пространстве, поскольку окисление в них горючего происходит за счет особого вещества, находящегося на летательном аппарате, а не за счет воздуха.

Термический к. п. д. рассматриваемого цикла найдем по формуле

$$\eta_t = \frac{q_1 - q_2}{q_1} = \frac{Al}{q_1}.$$

Теплота q_1 , сообщаемая рабочему телу в процессе 2—3, найдется по формуле

$$q_1 = c_p (T_3 - T_2) \approx c_p T_3.$$

Работа цикла, изображаемая площадью 1—2—3—4—1, будет равна [формула (4-20)]:

$$l = \frac{k}{k-1} (p_3 v_3 - p_4 v_4)$$

или

$$l = \frac{k}{k-1} p_3 v_3 \left[1 - \left(\frac{p_4}{p_3} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right] = \frac{k}{k-1} R T_3 \left[1 - \left(\frac{p_4}{p_3} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right].$$

Но так как согласно формуле (2-13')

$$\frac{k}{k-1} R = \frac{c_p}{A},$$

то

$$Al = c_p T_3 \left[1 - \left(\frac{p_4}{p_3} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right],$$

тогда

$$\eta_t = \frac{Al}{q_1} = \frac{c_p T_3 \left[1 - \left(\frac{p_4}{p_3} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right]}{c_p T_3}$$

или

$$\eta_t = 1 - \left(\frac{p_4}{p_3} \right)^{\frac{k-1}{k}}. \quad (15-3)$$

Если степень расширения газов $\frac{p_3}{p_4}$ в адиабатном процессе 3—4 обозначить через π , то предыдущая формула примет вид:

$$\eta_t = 1 - \frac{1}{\pi^{\frac{k-1}{k}}}. \quad (15-4)$$

Формула (15-4) показывает, что *термический к. п. д. цикла является прямой функцией степени расширения π и зависит от коэффициента k* . С увеличением коэффициента k термический к. п. д. цикла возрастает.

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

ВВЕДЕНИЕ

В первой части учебника рассматривались основные законы термодинамики, законы идеальных газов и их применение при исследовании процессов и циклов. Законы идеальных газов не могут распространяться на реальные газы и в том числе и на водяной пар.

Первые систематические экспериментальные исследования физических свойств водяного пара, результаты которых были опубликованы в 1840 г. и в следующих годах, принадлежат Реньо. Данные исследований Реньо послужили основанием для составления таблиц водяного пара, применявшихся в течение более чем 50 лет.

С 90-х годов прошлого столетия в паросиловых установках стал интенсивно применяться перегретый пар, а примерно с 20-х годов текущего столетия — пар высоких параметров (если не принимать во внимание отдельных попыток применения этого пара, проводившихся ранее). Применение пара высоких параметров и развитие за это время паросиловых установок привели к созданию новых термодинамических циклов, к многочисленным теоретическим и экспериментальным исследованиям физических свойств пара и к созданию новых таблиц водяного пара. В 1906 г. Молье была предложена диаграмма *is* водяного пара, получившая широкое применение при исследованиях и расчетах паровых процессов и циклов.

С развитием теории водяного пара создавалась и термодинамическая теория паровых машин, самые начальные положения которой были высказаны Карно в 1824 г. В 50-х годах прошлого столетия Рэнкиным и Клаузиусом был установлен идеальный цикл паросиловых установок и дан термодинамический анализ их работы. Начиная с 20-х годов текущего столетия, в паросиловых установках стали осуществляться циклы с вторичным перегревом пара,

регенеративные, с использованием теплоты отработавшего пара (теплофикационные) и бинарные.

Теоретическое и экспериментальное исследование термодинамических свойств водяного пара при высоких параметрах стало осуществляться особенно в большом масштабе в СССР с конца 30-х годов.

В этой области, а также в создании таблиц водяного пара и развитии теории паросиловых установок ученые Советского Союза добились весьма больших достижений.

Здесь надо отметить исследования ВТИ имени Дзержинского, ЦКТИ имени Ползунова, Московского энергетического института и др.

ГЛАВА ШЕСТНАДЦАТАЯ

ОСНОВНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ И ФОРМУЛЫ. ДИАГРАММЫ p, v , T, s , i, s ВОДЯНОГО ПАРА

16-1. ОСНОВНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В этом параграфе приведены общие определения и термины, относящиеся к пару и процессу парообразования.

Пар. Паром называется реальный газ со сравнительно высокой критической температурой, а также близкий к состоянию насыщения.

За реальными газами с низкими критическими температурами сохраняется обычно название газов вплоть до состояния насыщения.

Парообразование. Парообразованием называется процесс перехода жидкости в пар.

Испарение. Испарением называется парообразование, происходящее только с поверхности жидкости и при любой температуре. Интенсивность испарения зависит от природы жидкости и температуры.

При испарении понижается температура жидкости. Это явление обуславливается тем, что при испарении жидкости из нее вылетают молекулы, обладающие сравнительно большими скоростями, вследствие чего и уменьшается средняя скорость движения оставшихся в ней молекул. Испарение жидкости может быть полным, если над жидкостью находится неограниченное пространство.

Кипение. При сообщении жидкости теплоты увеличивается ее температура и интенсивность испарения. При неко-

торой вполне определенной температуре, зависящей от природы жидкости и давления, под которым она находится, наступает парообразование во всей ее массе. Пузырьки пара начинают при этом образовываться у стенок сосуда и внутри жидкости. Это явление называется кипением жидкости.

Конденсация. Процесс превращения пара в жидкость, осуществляющийся при отнятии от него тепла и являющийся процессом, обратным парообразованию, называется конденсацией. Этот процесс, так же как и парообразование, происходит при постоянной температуре, если будет постоянным давление. Жидкость, образующаяся при конденсации пара в паросиловых установках, называется конденсатом.

Возгонка, или сублимация. Возгонкой, или сублимацией, называется процесс перехода вещества из твердого состояния непосредственно в пар (см. § 16-3).

Десублимация. Процесс, обратный процессу сублимации, т. е. процесс перехода пара непосредственно в твердое состояние, называется десублимацией.

Насыщенный пар. При испарении жидкости в ограниченное пространство одновременно происходит и обратное ему явление, т. е. процесс сжижения, вызываемый тем, что некоторые из молекул, движущихся в паровом пространстве по всем направлениям, ударяясь о поверхность жидкости и попадая при этом в сферу влияния ее молекул, возвращаются обратно в жидкость. По мере испарения и заполнения паром пространства над жидкостью уменьшается интенсивность испарения и увеличивается интенсивность обратного ему процесса возврата молекул из парового пространства в жидкость. В некоторый момент, когда скорость конденсации станет равной скорости испарения, в системе наступает динамическое равновесие. При этом состоянии число молекул, вылетающих из жидкости, будет равно числу молекул, возвращающихся в нее обратно из парового пространства.

Следовательно, в паровом пространстве при этом равновесном состоянии будет находиться возможное максимальное число молекул. Пар при этом состоянии имеет максимальную плотность и называется насыщенным. Следовательно, *под насыщенным понимается пар, находящийся в равновесном состоянии с жидкостью, из которой он образуется.* Насыщенный пар имеет температуру, являющуюся функцией его давления, равного давлению среды, в которой

происходит процесс кипения. При увеличении объема насыщенного пара при постоянной температуре происходит переход некоторого количества жидкости в пар, при уменьшении же объема при постоянной температуре — переход пара в жидкость, но как в первом, так и во втором случаях давление пара остается постоянным.

Сухой насыщенный пар получается при испарении всей жидкости. Объем и температура сухого пара являются функциями давления. Вследствие этого состояние сухого пара определяется одним параметром, например давлением или температурой.

Влажный насыщенный пар, получающийся при неполном испарении жидкости, является смесью пара с мельчайшими капельками жидкости, распространенными равномерно во всей его массе и находящимися в нем во взвешенном состоянии. Весовая доля пара во влажном паре называется степенью сухости и обозначается через x , а весовая доля жидкости обозначается через y и называется степенью влажности. Очевидно, $y = 1 - x$.

Для сухого пара $x = 1$, а для воды $x = 0$. В процессе парообразования степень сухости пара постепенно увеличивается от нуля до единицы.

Таким образом, состояние влажного пара определяется двумя параметрами, например давлением (или температурой) и степенью сухости.

Перегретый пар. При сообщении сухому пару теплоты при постоянном давлении температура его будет увеличиваться. Пар, получаемый в этом процессе, называется перегретым.

Таким образом, *под перегретым понимается пар, температура которого выше температуры насыщенного пара того же давления.* В отличие от насыщенного пара, температура которого является функцией лишь одного давления, перегретый пар имеет температуру, зависящую от давления и объема. Разность между температурой перегретого пара и температурой насыщенного пара того же давления называется степенью перегрева.

Так как удельный объем перегретого пара больше удельного объема насыщенного пара того же давления, то в единице объема перегретого пара содержится меньшее число молекул, чем в единице объема насыщенного пара. Вследствие этого перегретый пар является не насыщенным и обладает меньшей плотностью, чем соответствующий насыщенный пар.

Перегретые пары по своим физическим свойствам приближаются к газам и тем в большей мере, чем выше степень их перегрева. Состояние перегретого пара, так же как и газа, определяется двумя любыми независимыми параметрами (например, давлением и температурой).

16-2. ДИАГРАММА $p-v$ ВОДЯНОГО ПАРА

Процесс образования перегретого пара при постоянном давлении состоит из трех последовательно осуществляемых процессов, а именно: подогрева жидкости до температуры кипения, парообразования при постоянной температуре и пароперегрева, происходящего при увеличении температуры пара. Графиком этого процесса в координатах $p-v$ будет

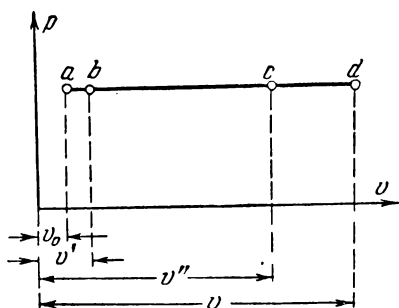


Рис. 16-1.

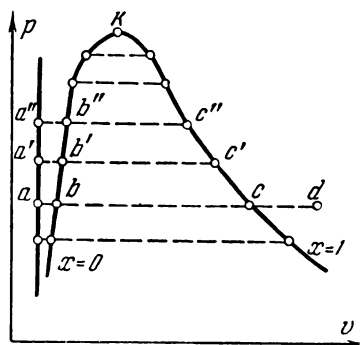


Рис. 16-2.

линия ad (рис. 16-1), отрезок которой ab соответствует подогреву жидкости, bc — парообразованию и cd — пароперегреву. Обозначим объем 1 кг воды при 0°C и температуре кипения соответственно через v_0 и v' , а объемы влажного, сухого и перегретого пара — через v_x , v'' и v . Если процесс парообразования будет осуществляться при более высоком давлении, то объем v_0 воды при 0°C незначительно уменьшится (практически не изменится), объем v' воды при температуре кипения увеличится, а объем v'' сухого пара уменьшится. Следовательно, при возрастании давления разность объемов $v' - v_0$ (отрезок ab) увеличивается, а разность объемов $v'' - v'$ (отрезок bc) уменьшается. Таким образом, при возрастании давления точки a и b будут расходиться, а точки b и c — сближаться (рис. 16-2). Соединив одноименные точки, лежащие на изо-

барах различных давлений, получим линии $aa'a''$, $bb'b''$ и $cc'c''$, каждая из которых имеет определенное значение.

Линия $aa'a''$... выражает зависимость удельного объема воды при 0°C от давления. Эта линия будет почти параллельна оси ординат, имея незначительный к ней наклон.

Линия $bb'b''$... устанавливает зависимость удельного объема воды при температуре кипения от давления. Эта линия, называемая нижней пограничной кривой, отделяет в системе координат p - v область воды от области насыщенных паров. Как видим, нижняя пограничная кривая является линией, соединяющей отдельные точки, соответствующие при различных давлениях воде при температуре кипения.

Линия $cc'c''$... выражает зависимость удельного объема сухого пара от давления. Эта линия, называемая верхней пограничной кривой, отделяет область насыщенных паров от области перегретых. Как видим, верхняя пограничная кривая является линией, соединяющей отдельные точки, соответствующие при различных давлениях сухому насыщенному пару.

При увеличении давления, чему соответствует уменьшение разности объемов $v''-v'$, пограничные кривые постепенно сближаются. При некотором, вполне определенном для каждого вещества давлении пограничные кривые сходятся в точке k , называемой критической.

Точка k , принадлежащая одновременно нижней и верхней пограничным кривым, т. е. линиям жидкости при температуре кипения и сухого пара, соответствует некоторому предельному критическому состоянию вещества, при котором отсутствует различие между жидкостью и паром. Параметры вещества при этом состоянии называются критическими и обозначаются через p_k , v_k и t_k . Для каждого вещества критические параметры имеют определенные значения. Для воды $p_k = 225,65 \text{ кг/см}^2$; $t_k = 374,15^\circ\text{C}$; $v_k = 0,00326 \text{ м}^3/\text{кг}$. В таблице 1-1 приведены значения критических параметров некоторых веществ. При критической температуре жидкость и пар имеют одинаковую плотность, вследствие чего исчезает мениск, разделяющий эти две фазы вещества. На этом явлении основан один из экспериментальных методов определения критических параметров вещества.

Из изложенного следует, что критическая температура является максимальной температурой насыщенного пара. При температуре выше критической могут быть лишь перегретые пары и газы.

Как было сказано, Д. И. Менделеев (1860 г.) первым установил, что все вещества имеют критическую температуру. Развитие учения о критическом состоянии вещества многим обязано работам Столетова, Авенариуса, Надеждина и др.

Пограничные кривые $bb'b''$ и $cc'c''$ (рис. 16-2) отделяют на диаграмме p - v области, соответствующие различным физическим состояниям вещества. Между этими линиями располагается область насыщенного пара, левее нижней пограничной кривой — область воды, а правее и выше верхней пограничной кривой — область перегретого пара.

16-3. ТРОЙНАЯ ТОЧКА

В § 16-2 рассматривались процессы перехода вещества из жидкого состояния в парообразное, осуществляемые при постоянном давлении. В настоящем параграфе этот вопрос расширяется и в нем рассматриваются не только процессы превращения вещества из жидкого состояния в парообразное, но и процессы перехода вещества из твердого в жидкое состояние и из твердого в газообразное. При рассмотрении этих процессов, каждый из которых осуществляется при постоянном давлении и при постоянной температуре, целесообразно пользоваться системой координат p - t , в которой эти процессы изображаются точками.

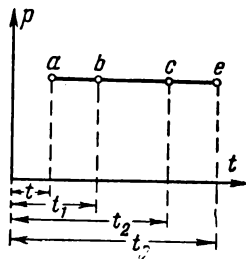


Рис. 16-3.

Допустим, что некоторому веществу, находящемуся в твердом состоянии, сообщается при постоянном давлении теплота. В результате этого будут последовательно осуществляться следующие процессы: нагревание твердого тела до температуры плавления, плавление его при постоянной, зависящей от давления температуре, нагревание жидкости до температуры кипения, парообразование при постоянной, зависящей от давления температуре и, наконец, перегрев пара. Эти процессы в координатах p - t изобразятся некоторой горизонталью $abce$ (рис. 16-3), точка которой a будет соответствовать твердому телу в начальном состоянии, а точка e — перегретому пару (газу).

Отрезки ab , bc и ce этой горизонтали соответствуют процессам нагревания твердого тела, жидкого и газообразно-

го. Точки b и c будут соответствовать процессам плавления и парообразования.

Как видим, каждый из процессов ab , bc и ce осуществляется с веществом, находящимся в каком-либо одном агрегатном состоянии, а именно: твердом ab , жидком bc и газообразном ce , т. е. веществом, состоящим лишь из одной фазы. Процессы же плавления — точка b и парообразования — точка c осуществляются с веществом, находящимся в двух агрегатных состояниях, т. е. имеющим две фазы. При этом в точке b имеются твердое и жидкое состояния вещества, а в точке c — жидкое и газообразное.

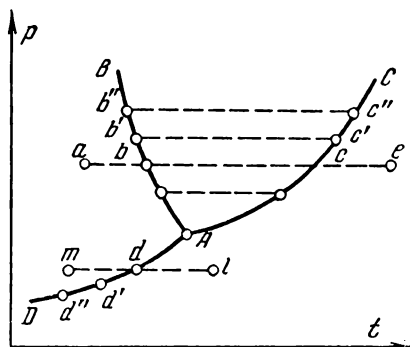


Рис. 16-4.

При изменении давления будет изменяться в координатах pt положение точек b и c .

Если рассматриваемым веществом будет вода, то очевидно, что при увеличении давления, во-первых, точка b будет располагаться ближе к оси давлений p (так как при увеличении давления уменьшается, как известно, температура плавления льда), а, во-вторых, точка c будет располагаться

дальше от оси p (так как при увеличении давления возрастает температура кипения). Тогда при увеличении давления точки b и c будут удаляться друг от друга, а следовательно, расстояние между ними, т. е. отрезок bc , будет увеличиваться (рис. 16-4).

Соединяя точки b, b', b'', \dots , соответствующие процессам плавления при различных давлениях, получаем линию AB , дающую зависимость температуры плавления от давления и отделяющую в координатах pt область твердого тела от области жидкого.

Соединяя же точки c, c', c'', \dots , соответствующие процессам парообразования при различных давлениях, получаем линию AC , дающую зависимость температуры кипения от давления и отделяющую область жидкости от области перегретого пара (газа).

Очевидно, что при уменьшении давления эти линии постепенно сближаются и при некотором определенном для

каждого вещества давления пересекутся в точке A , называемой тройной точкой.

Каждое вещество в тройной точке имеет определенные параметры. Так, для воды $p_A = 4,6 \text{ мм рт. ст.}$ ($0,006228 \text{ кг/см}^2$) и $t_A = 0,0075^\circ \text{C}$; для углекислоты $p_A = 5,1 \text{ ата}$ и $t_A = -56,7^\circ \text{C}$.

Каждое вещество при давлении и температуре, соответствующих тройной точке (принадлежащей линиям AB и AC), может одновременно существовать в трех фазах: твердой, жидкой и газообразной.

Если подвод тепла к твердому телу будет осуществляться при давлении более низком, чем давление p_A , соответствующее тройной точке, то вещество при некоторой температуре t_1 (точка d , рис. 16-4) перейдет из твердого состояния в газообразное, минуя жидкое состояние. Этот процесс перехода вещества из твердого состояния непосредственно в газообразное называется возгонкой, или сублимацией. Процесс нагревания твердого тела до температуры сублимации и самый процесс сублимации изображаются линией md и точкой d . Нанеся в координатах pt точки d , d' , d'' , ..., соответствующие процессам сублимации, осуществляемым при различных давлениях, и соединяя их между собой, получаем линию AD , устанавливающую зависимость температуры сублимации от давления и отделяющую область твердого вещества от области газа. В отдельных точках линии AD вещество одновременно может существовать в двух фазах: твердой и газообразной.

Левее линий AD и AB располагается область вещества, находящегося в твердом состоянии, между линиями AB и AC располагается область жидкости, а правее линий AD и AC — область газообразного состояния вещества (рис. 16-5).

Расположение и вид линий AB , AC и AD зависят от природы вещества.

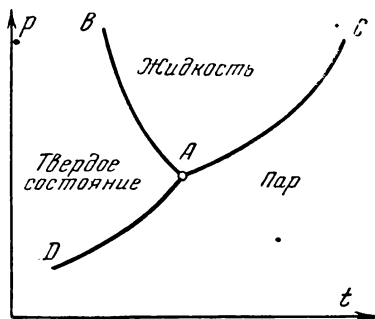


Рис. 16-5.

16-4. ПРОЦЕССЫ ПОДОГРЕВА ЖИДКОСТИ, ПАРООБРАЗОВАНИЯ И ПАРОПЕРЕГРЕВА

М. В. Ломоносов одним из первых высказал понятие о причине изменения агрегатного состояния вещества в статье «Рассуждение о твердости и жидкости тел» (1760 г.).

В современных паровых двигателях обычно применяется перегретый пар, получаемый в котельных установках, конструктивное выполнение которых во многом зависит от физических свойств водяного пара.

При увеличении давления в значительной степени изменяются особенности процесса получения пара, при этом

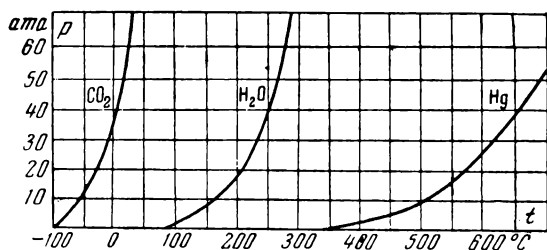


Рис. 16-6.

в нем возрастает роль процесса подогрева жидкости и уменьшается роль процесса парообразования, который совершенно прекращается при критическом давлении. В связи с этим за последние 40—50 лет, за которые значительно возросло давление пара, применяемого в паросиловых установках (с 20 до 200 атм и выше), произошли коренные изменения конструкций паровых котлов.

I. Процесс подогрева жидкости. В этом процессе, осуществляемом при постоянном давлении за счет теплоты, сообщаемой жидкости, происходит ее нагревание до температуры кипения, являющейся прямой функцией давления.

На рис. 16-6 представлены кривые, которые устанавливают для некоторых веществ зависимость между давлением и температурой кипения.

Приведенная диаграмма, построенная по экспериментальным данным, показывает, что температуры кипения различных веществ при одном и том же давлении весьма значительно отличаются друг от друга. Так, например, вода

и ртуть при давлении 1 *ата* кипят при температурах 100 и 357° С.

При одинаковых изменениях давления температура кипения различных веществ изменяется неодинаково. Так, при изменении давления от 1 до 10 *ата* температура кипения воды изменится от 100 до 179° С, а ртути — от 355 до 515° С. Таким образом, изменение температуры кипения ртути (для рассматриваемого изменения давления) почти в 2 раза превышает изменение температуры кипения воды.

Так как наклон кривых, представленных на рис. 16-6, непрерывно по их ходу увеличивается, то при высоких давлениях изменению давления на 1 *ата* соответствует меньшее изменение температуры кипения, чем при низких давлениях. Так, например, при изменении давления от 1 до 2 *ата* температура кипения воды изменяется на 19,53° С, а при изменении давления от 99 до 100 *ата* — всего на 0,79° С. Кривые, приведенные на рис. 16-6, заканчиваются для всех веществ в критической точке.

Вследствие незначительной сжимаемости воды можно приближенно принять, что удельный объем воды v_0 при 0° С и различных давлениях есть величина постоянная, равная 0,001 $\text{м}^3/\text{кг}$.

Удельный объем воды v' при температуре кипения, будучи больше объема v_0 , при невысоких давлениях незначительно от него отличается и практически при этих давлениях можно полагать, что $v' = v_0 = 0,001 \text{ м}^3/\text{кг}$. При высоких давлениях, а следовательно, и при высоких температурах объем v' становится значительно больше объема v_0 . Так, например:

$$\begin{array}{l} \text{при } 100 \text{ ата } v' = 0,001445 \text{ м}^3/\text{кг} \\ \text{при } 224 \text{ ата } v' = 0,00267 \text{ м}^3/\text{кг} \end{array}$$

Теплота, расходуемая при постоянном давлении на нагревание 1 кг жидкости от 0° С до температуры кипения, находится по формуле

$$q = i' - i_0,$$

где i_0 — энтальпия жидкости при 0° С и i' — энтальпия жидкости при температуре кипения. Принимая при 0° С энтальпию жидкости i_0 равной нулю, получаем $q = i'$.

Энтальпия жидкости i' , являющаяся прямой функцией давления, расходуется в основной своей части на увеличение внутренней энергии жидкости, так как внешняя работа в этом процессе (при незначительном изменении объема

жидкости) невелика и ею при давлении до 40 *ата* можно пренебречь. Энтальпия жидкости i' при вычислениях определяется по давлению или температуре кипения из таблиц насыщенных паров.

Внутренняя энергия жидкости u' при температуре кипения может быть определена по общей формуле $u' = i' - A p v'$. Энтропия жидкости при температуре кипения t_n вычисляется по формуле $s' = s_0 + \Delta s$, где s' — энтропия жидкости при температуре t_n ; s_0 — энтропия жидкости при 0°C и Δs — изменение энтропии жидкости в процессе ее нагревания от 0°C до t_n .

Подставляя в эту формулу значение Δs , получаем:

$$s' = s_0 + \int_{273}^{T_n} \frac{dq}{T} = s_0 + \int_{273}^{T_n} \frac{di}{T}$$

или

$$s' = s_0 + \int_{273}^{T_n} c_p \frac{dT}{T}. \quad (16-1)$$

Принимая, что при 0°C энтропия жидкости $s_0 = 0$ и что теплоемкость воды $c_p = 1 \text{ ккал/кг} \cdot \text{град}$, получаем приближенную формулу

$$s' = \ln \frac{T_n}{273}. \quad (16-1')$$

Согласно этой формуле графиком процесса подогрева жидкости в системе координат Ts будет являться линия AB (рис. 16-7).

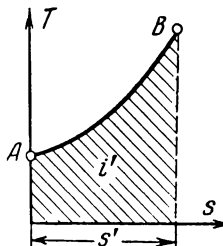


Рис. 16-7.

II. Процесс парообразования. В процессе парообразования жидкость, нагретая до температуры кипения, обращается при постоянной температуре и постоянном давлении в пар.

Теплота, расходуемая на превращение 1 кг жидкости при температуре кипения в сухой насыщенный пар, называется теплотой парообразования.

Теплота парообразования, обозначаемая через r , является обратной функцией давления, обращающейся в нуль при критическом давлении. Уменьшение теплоты парообразования при увеличении давления обуславливается тем, что при

этом уменьшается в процессе парообразования расширение тела, т. е. уменьшается разность объемов $v'' - v'$ (которая при критическом давлении равняется нулю), а уменьшение разности объемов $v'' - v'$ приводит к уменьшению изменения внутренней потенциальной энергии тела и внешней работы, на осуществление которых и расходуется теплота r .

Сравнение теплоты парообразования с энтальпией жидкости i' показывает, что при низких давлениях теплота парообразования значительно больше энтальпии жидкости, но по мере увеличения давления разность между ними уменьшается и при давлении порядка 90 *ата* эти величины становятся равными. При давлении же более высоком, чем 90 *ата*, теплота парообразования становится меньше энтальпии жидкости и тем в большей мере, чем выше будет давление пара.

Так, например:

при 0,1 <i>ата</i>	$i' = 45,45$ ккал/кг	$r = 571,6$ ккал/кг
при 93 <i>ата</i>	$i' = 327,0$ ккал/кг	$r = 326,6$ ккал/кг
при 224 <i>ата</i>	$i' = 479,0$ ккал/кг	$r = 41,1$ ккал/кг

Эти данные показывают, что при увеличении давления изменяется физическая сущность процесса получения пара — в нем возрастает роль процесса подогрева жидкости и уменьшается роль процесса парообразования (по затрате на эти процессы теплоты) что, как было уже сказано, определяет особенности работы отдельных элементов котельной установки.

Теплота парообразования расходуется на изменение внутренней потенциальной энергии тела, обозначаемой через ρ , и на внешнюю работу расширения, обозначаемую через ψ . Тогда

$$r = \rho + \psi. \quad (16-2)$$

Внешняя работа и изменение внутренней энергии в процессе парообразования, определяемые по формулам

$$\psi = Ap(v'' - v') \quad (16-3)$$

и

$$\rho = r - \psi = r - Ap(v'' - v'). \quad (16-4)$$

называются внешней и внутренней теплотами парообразования.

Внутренняя теплота парообразования ρ при всех давлениях значительно больше внешней теплоты парообразования ψ .

Так, например:

при 0,1 ата	$\rho = 536,3$ ккал/кг	$\phi = 35,3$ ккал/кг
при 100 ата	$\rho = 277,0$ ккал/кг	$\phi = 40,5$ ккал/кг
при 200 ата	$\rho = 132,0$ ккал/кг	$\phi = 18,1$ ккал/кг

Таким образом, в процессе парообразования теплота, сообщаемая воде, в основной своей части расходуется на изменение ее внутренней потенциальной энергии.

На рис. 16-8 дан в системе координат Ts график процесса парообразования, который как график изобарно-изотермического процесса изображается горизонтальной линией BC . Из рассмотрения

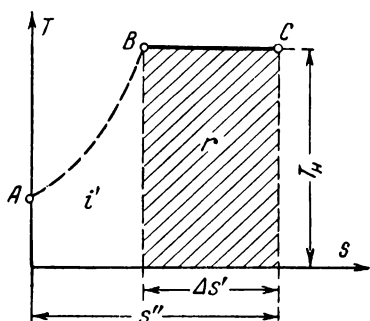


Рис. 16-8.

этой диаграммы следует, что изменение энтропии тела в процессе парообразования может быть найдено по формуле

$$\Delta s' = \frac{r}{T_n}.$$

При увеличении давления, сопровождающегося уменьшением r и возрастанием T_n , изменение энтропии в процессе парообразования

уменьшается и при критическом давлении становится равным нулю. Следовательно, при увеличении давления длина отрезка изобары BC будет уменьшаться.

III. Процесс перегрева пара. В процессе перегрева пара при постоянном давлении, наступающем с момента образования сухого насыщенного пара, происходит увеличение его температуры и объема. Теплота, сообщаемая пару в этом процессе, расходуемая на изменение его внутренней энергии и на совершение внешней работы, может быть найдена по формуле

$$q = \int_{t_n}^t c_p dt \text{ и } q = c_{pm}(t - t_n), \quad (16-5)$$

где c_p — истинная, а c_{pm} — средняя теплоемкость перегретого пара при изменении его температуры от t_n до t . Теплота q может быть найдена по формуле

$$q = i - i'',$$

где i — энтальпия перегретого пара, значение которой по давлению p и температуре t берется по таблицам перегретого пара, а i'' — энтальпия сухого пара, определяется по давлению или температуре по тем же таблицам.

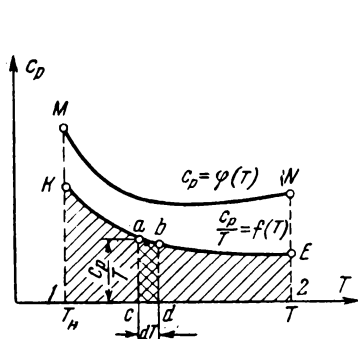


Рис. 16-9.

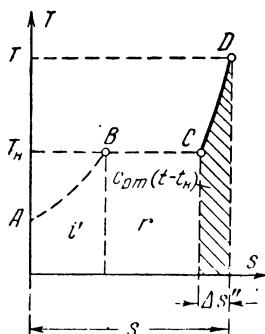


Рис. 16-10.

Изменение внутренней энергии пара в процессе его перегрева определяется по формуле

$$\Delta u = u - u'' = (i - A p v) - (i'' - A p v'').$$

или

$$\Delta u = i - i'' - A p (v - v'').$$

Изменение энтропии пара в рассматриваемом процессе находится по формуле

$$\Delta s'' = \int_{T_H}^T \frac{dq}{T} = \int_{T_H}^T \frac{di}{T} = \int_{T_H}^T c_p \frac{dT}{T}. \quad (16-6)$$

Приближенно изменение энтропии пара в этом процессе определяется по формуле

$$\Delta s'' = c_{pm} \ln \frac{T}{T_H}. \quad (16-6')$$

Изменение энтропии пара в процессе перегрева может быть найдено графически с использованием диаграммы $c_p T$ (рис. 16-9). По кривой MN [кривой $c_p = \varphi(T)$] строится кривая KE (кривая $\frac{c_p}{T} = f(T)$). Ординаты точек этой кривой, равные $\frac{c_p}{T}$, находятся как отношения ординат отдельных точек кривой MN к их абсциссам. Тогда пло-

щадка $cabd$, соответствующая бесконечно малому элементу ab , равная $\frac{c_p}{T} dT$, будет выражать изменение энтропии ds . При этом изменение энтропии $\Delta s''$ пара при его перегреве от температуры кипения T_{κ} до температуры T изобразится площадью $1KE2$.

Графиком процесса перегрева пара в системе координат Ts будет являться линия CD (рис. 16-10).

16-5. СУХОЙ НАСЫЩЕННЫЙ ПАР

Состояние сухого насыщенного пара, получаемого в результате подогрева воды до температуры кипения, а затем полного ее испарения, определяется одним параметром — давлением или температурой. Температура насыщенного пара, равная температуре кипения, является прямой функцией давления. Удельный объем сухого пара является обратной функцией давления, значительно уменьшающейся при его увеличении.

Так, например:

$$\begin{aligned} \text{при } 0,01 \text{ ата} \quad v'' &= 131,6 \text{ м}^3/\text{кг} \\ \text{при } 1 \text{ ата} \quad v'' &= 1,725 \text{ м}^3/\text{кг} \\ \text{при } 200 \text{ ата} \quad v'' &= 0,00618 \text{ м}^3/\text{кг} \end{aligned}$$

Зависимость удельного объема водяного сухого пара от давления (до 20 ата) достаточно точно выражается эмпирической формулой

$$v'' = \frac{1,7235}{p^{\frac{15}{16}}};$$

где p — в ата.

Нетрудно видеть, что соотношение

$$v'' p^{15/16} = 1,7235$$

является уравнением верхней пограничной кривой.

Из формулы удельного объема находим:

$$\gamma'' = \frac{1}{v''} = \frac{p^{\frac{15}{16}}}{1,7235} = 0,58 p^{\frac{15}{16}}$$

или

$$\gamma'' \approx 0,5 p.$$

Таким образом, приближенно удельный вес в $\text{кг}/\text{м}^3$ сухого насыщенного пара численно равен половине давления в ата (до 20 ата).

Так, например:

$$\begin{array}{ll} \text{при } 10 \text{ ата} & \gamma'' = 5,051 \text{ кг/м}^3 \\ \text{при } 20 \text{ ата} & \gamma'' = 9,852 \text{ кг/м}^3 \\ \text{при } 30 \text{ ата} & \gamma'' = 14,93 \text{ кг/м}^3 \end{array}$$

Удельный объем и удельный вес сухого насыщенного пара определяются по таблицам.

Энтальпия сухого насыщенного пара (i'') определяется по формуле

$$i'' = i' + r. \quad (16-7)$$

Энтальпия сухого пара, являясь функцией давления, при начальном увеличении давления возрастает, принимая при давлениях 30—33 ата максимальное значение, равное 669,6 ккал/кг. При дальнейшем увеличении давления i'' уменьшается и при критическом давлении, при котором $r=0$, становится равной энтальпии жидкости i' , принимающей при этом давлении значение 501,5 ккал/кг. При вычислениях значения i'' берутся по таблицам.

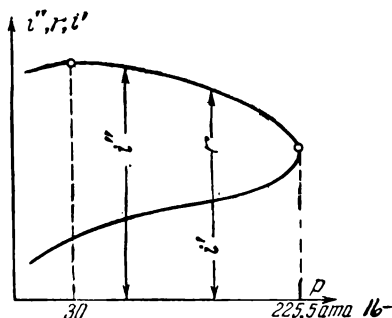


Рис. 16-11.

На рис. 16-11 приведены кривые i' , r и i'' . Внутренняя энергия сухого насыщенного пара определяется по формуле

$$u'' = i'' - A p v''.$$

Энтропия сухого насыщенного пара находится по формуле

$$s'' = s' + \Delta s' = \int_{T_H}^T c_p \frac{dT}{T} + \frac{r}{T_H} \approx \ln \frac{T_H}{273} + \frac{r}{T_H}. \quad (16-8)$$

16-6. ВЛАЖНЫЙ НАСЫЩЕННЫЙ ВОДЯНОЙ ПАР

Состояние влажного насыщенного водяного пара определяется двумя параметрами — давлением (или температурой) и степенью сухости. Объем, удельный вес, внутренняя энергия, энтальпия и энтропия влажного насыщенного пара обозначаются соответственно через v_x , γ_x , u_x , i_x и s_x .

Температура влажного пара, так же как и температура сухого пара, равняется температуре кипения и является функцией давления.

Объем влажного пара, как объем смеси, состоящей из $(1 - x)$ [кг] воды и x [кг] пара, определяется по формуле

$$v_x = (1 - x)v' + xv'' = v' + (v'' - v')x. \quad (16-9)$$

В этой формуле разность $v'' - v'$ выражает приращение объема жидкости в процессе парообразования. Для невысоких давлений и больших степеней сухости пара величиной объема воды $(1 - x)v'$ можно пренебречь, при этом формула (16-9) примет вид:

$$v_x \approx v''x. \quad (16-10)$$

Таким образом, удельный объем влажного пара приближенно равняется произведению удельного объема сухого пара того же давления на степень сухости.

Удельный вес влажного пара находится по формуле

$$\gamma_x = \frac{1}{v_x} = \frac{1}{v''x} = \frac{\gamma''}{x}. \quad (16-11)$$

Следовательно, удельный вес влажного пара приближенно равняется отношению удельного веса сухого пара к степени сухости.

Энтальпия влажного пара i_x , являющаяся теплотой, израсходованной на получение 1 кг влажного пара из воды при 0°C ($i_0 = 0$), определяется по формуле

$$i_x = i' + rx. \quad (16-12)$$

В этой формуле i' — теплота, расходуемая на нагревание 1 кг воды до температуры кипения; rx — теплота, расходуемая на испарение x -доли 1 кг жидкости.

Внутренняя энергия влажного пара найдется по формуле $u_x = i_x - A p v_x$.

Энтропия влажного пара определяется по формуле

$$s_x \approx \ln \frac{T_n}{273} + \frac{r}{T_n} x, \quad (16-13)$$

где первое слагаемое является приращением энтропии при подогреве жидкости, а второе — приращением энтропии при испарении x [кг] жидкости.

При вычислениях v_x , γ_x , i_x и s_x применяются формулы (16-9) — (16-13), в которые подставляются значения соот-

ветствующих величин сухого насыщенного пара, определяемые по таблицам. Параметры влажного пара и его величины i_x , s_x и v_x могут быть также найдены по диаграмме is .

16.7. УРАВНЕНИЕ КЛАПЕЙРОНА — КЛАУЗИУСА

Уравнение Клапейрона имеет применение при исследовании изменений агрегатных состояний вещества. В общем виде оно применимо не только к процессам перехода вещества из жидкого состояния в парообразное, но и к процессам перехода его из твердого состояния в жидкое. Применительно к пару это уравнение позволяет теоретически

определять объем, а следовательно, и удельный вес сухого пара при различных давлениях. Уравнение Клапейрона применимо также при определении теплоты парообразования и плавления. Оно может быть выведено несколькими способами, например из рассмотрения цикла Карно или

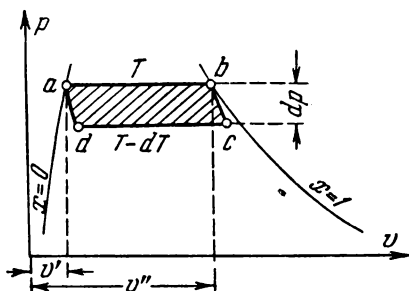


Рис. 16-12.

к процессу парообразования одного из дифференциальных уравнений тепла.

Рассмотрим элементарный цикл $abcd$ (рис. 16-12) в области насыщенных паров, в котором давление и температура пара изменяются на dp и dT . Для насыщенного пара линии cd и ab будут одновременно изобарами и изотермами. Допустим, что точка a лежит на нижней пограничной кривой, а точка b — на верхней.

Термический к. п. д. цикла Карно, величина которого не зависит от природы рабочего тела, находится по формуле

$$\eta_t = \frac{Adl}{q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Применительно к циклу $abcd$ будем иметь $dl = \text{пл. } abcd = (v'' - v')dp$; $q_1 = r$; $T_1 = T$; $T_2 = T - dT$, тогда

$$\eta_t = \frac{A(v'' - v')dp}{r} = \frac{dT}{T}.$$

Из этого отношения найдем:

$$r = AT(v'' - v') \frac{dp}{dT}. \quad (16-14)$$

По этой же формуле возможно определить скрытую теплоту плавления или сублимации. При этом будем иметь:

$$\rho = AT(v_{\text{жид}} - v_{\text{тв}}) \frac{dp}{dT} \quad (16-15)$$

и

$$\sigma = AT(v_{\text{пар}} - v_{\text{тв}}) \frac{dp}{dT}. \quad (16-16)$$

16-8. ПЕРЕГРЕТЫЙ ПАР

Перегретый пар в производственных условиях получается в перегревателях, в которые поступает влажный насыщенный пар. В перегревателях сначала происходит подсушка пара, т. е. полное испарение содержащейся в нем жидкости, а затем его перегрев. Температура пара на выходе из перегревателя зависит от количества теплоты, воспринимаемой в нем паром.

Состояние перегретого пара в отличие от насыщенного пара определяется не одним, а двумя независимыми параметрами, например давлением и температурой.

Параметры перегретого пара связаны между собой определенной зависимостью, которая, так же как и для газов, выражается уравнением состояния вида $F(p, v, T) = 0$. Большинство имеющихся уравнений состояния перегретого пара является эмпирическими, составленными по тем или иным экспериментальным данным.

Перегретый пар, приближающийся при увеличении перегрева к газу, обладает перед насыщенным паром многими преимуществами. Применение в паросиловых установках перегретого пара, повышающее их экономичность и улучшающее эксплуатационные условия работы, стало осуществляться лишь с 90-х годов прошлого столетия, хотя положительное влияние перегретых паров на экономичность работы паросиловой установки было известно на основании экспериментальных исследований значительно ранее.

До конца XIX столетия внедрение перегретых паров задерживалось многими техническими трудностями. В частности, оно задерживалось применявшейся в то время орга-

нической смазкой, не выдерживавшей высоких температур.

В первых установках, работавших перегретым паром, применялся пар с незначительным перегревом.

Как увидим, повышение температуры пара, особенно при высоких давлениях, благоприятно влияет на многие стороны работы паросиловых установок.

В начале XX столетия в паросиловых установках применялся перегретый пар с температурой 250—300° С.

В первых мощных паросиловых установках СССР, построенных за первую пятилетку, температура пара была повышена до 425° С.

В настоящее время применяется перегретый пар с температурой до 600° С и имеются тенденции к дальнейшему ее повышению. .

Уравнение состояния перегретого пара. Экспериментальные исследования свойств разреженных газов привели к установлению законов идеального газа и обнаружили соотношение между его параметрами, выражаемое уравнением $pv = RT$. Это уравнение при низких давлениях и высоких температурах может быть применено (как приближенное) для реальных газов. Действительное соотношение между параметрами p , v и T реальных газов и перегретых паров значительно сложнее соотношения, устанавливаемого уравнением состояния идеального газа.

Взаимодействия между молекулами, их объем, явление ассоциации и другие особенности реальных газов обуславливают не только характер соотношения между параметрами, а следовательно, и общий вид уравнения состояния, но и особенности всех их физических величин и общие законы их изменений. В связи с этим к уравнению состояния реальных газов предъявляются высокие требования — они должны устанавливать и отображать всю совокупность физических особенностей реальных газов, связь между их параметрами и термодинамическими величинами, особенно — законов их изменения, имеющие между собой определенную внутреннюю зависимость.

Эта внутренняя взаимосвязь между отдельными величинами и параметрами, аналитически выражаемая общими дифференциальными уравнениями термодинамики (гл. 8), открывает пути исследования физических свойств реальных газов и, в частности, пути составления на основании экспериментальных данных их уравнения состояния. Этот метод составления уравнения состояния, широко использованный за последние десятилетия, привел к многочислен-

ным и углубленным экспериментальным исследованиям свойств реальных газов. Эти исследования особенно широко и интенсивно развиваются в Советском Союзе.

Существует несколько методов экспериментального исследования физических свойств водяного пара, а в соответствии с ними и методов составления его уравнения состояния. Основными из этих методов являются следующие: 1) непосредственное измерение удельных объемов перегретого пара при различных давлениях и температурах; 2) экспериментальное исследование дроссель-эффекта; 3) экспериментальное исследование теплоемкости c_p водяного пара как функции давления и температуры.

Имеются многочисленные уравнения состояния водяного пара, многие из которых в настоящее время не имеют никакого значения. Одним из наиболее точных уравнений состояния, принятым в Советском Союзе, является уравнение проф. М. П. Вукаловича и И. И. Новикова, выведенное в 1939 г. с учетом особенностей реальных газов и явления ассоциации молекул.

Это уравнение имеет вид:

$$pv = 47,053T - \frac{1}{v} \left\{ \left(63,2 + \frac{10390,08}{\left(\frac{T}{100} \right)^{2,468}} - 0,04235T \right) + \right. \\ \left. + \frac{1}{v} \left[\frac{9,35107}{\left(\frac{T}{100} \right)^{2,468}} - \left(1 - \frac{21,5}{T^{0,5}} \right) \left(\frac{91786}{\left(\frac{T}{100} \right)^{5,936}} \right) \left(1 + \frac{0,0027}{v} \right) \right] \right\}.$$

На основании этого уравнения были вычислены общим термодинамическим методом (гл. 8) значения основных физических величин перегретого пара при различных условиях (u , c_p , c_v , i и s), составлены таблицы и построена диаграмма ts .

Теплоемкость перегретого пара. Теплоемкость водяного перегретого пара, как это показывают экспериментальные и теоретические данные, является величиной переменной, зависящей от давления и температуры.

Углубленные и систематические экспериментальные исследования по определению значения теплоемкости c_p водяного перегретого пара при различных температурах и давлениях стали проводиться с начала XX столетия.

Мюнхенская лаборатория (Кноблаух, Райх, Хаузен и Кох) была одной из первых, в которой поставлены были

подобные исследования, проводившиеся в ней в течение многих десятилетий.

Теплоемкость c_p водяного пара может быть определена аналитическим путем по уравнению состояния. Этот метод применен при составлении таблиц проф. Вукаловича. При вычислении этим методом теплоемкости c_p в формулу (8-16) подставляется значение второй производной $\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p$, найденное по уравнению состояния.

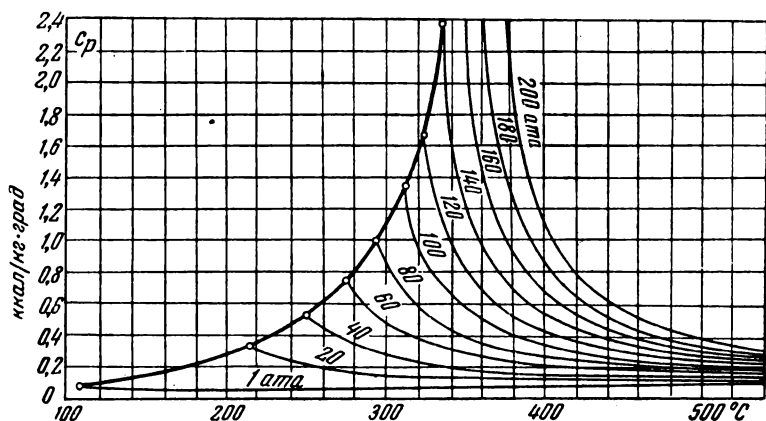


Рис. 16-13.

На рис. 16-13 приведена диаграмма, выражающая зависимость теплоемкости c_p водяного пара от давления и температуры. Из рассмотрения этой диаграммы и соответствующих таблиц следует, что теплоемкость c_p перегретого водяного пара зависит от давления и температуры — она увеличивается при возрастании давления и уменьшается при увеличении температуры (при постоянном давлении) и тем в большей мере, чем выше давление и чем ближе пар к состоянию насыщения.

Общая закономерность изменения теплоемкости перегретого водяного пара при увеличении температуры значительно отличается от закономерности изменения теплоемкости c_p газов. Отличие в характере изменения теплоемкости пара наблюдается лишь на начальных участках перегрева, лежащих у кривой насыщения; на этих участках

теплоемкость пара является не прямой функцией температуры, как у газов, а обратной. Особенно значительно уменьшается на начальных участках перегрева теплоемкость паров высокого давления, имеющих очень высокую начальную теплоемкость и тем большую, чем выше давление. Так, например, при увеличении температуры от 360 до 540° С при 170 *ата* теплоемкость пара уменьшается

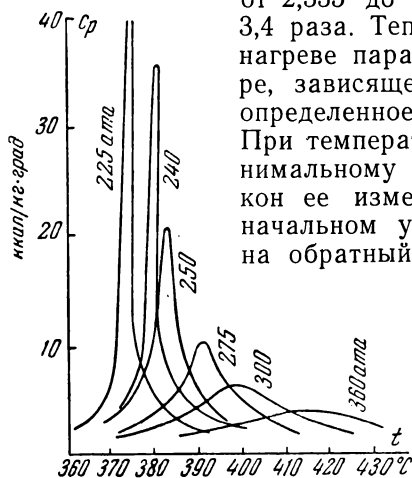


Рис. 16-14.

от 2,335 до 0,686 ккал/кг · град, т. е. в 3,4 раза. Теплоемкость, уменьшаясь при нагреве пара, при некоторой температуре, зависящей от давления, принимает определенное минимальное значение. При температурах, соответствующих минимальному значению теплоемкости, закон ее изменения, наблюдавшийся на начальном участке перегрева, меняется на обратный и теплоемкость при дальнейшем возрастании температуры не уменьшается, а увеличивается, т. е. становится, так же как и теплоемкость газов, прямой функцией температуры.

На рис. 16-14 приведены экспериментальные кривые, показывающие

изменение теплоемкости пара при критическом и сверхкритическом давлении в зависимости от изменения температуры, составленные по данным физико-технической лаборатории ВТИ. Ниже критической точки теплоемкость пара с увеличением температуры резко возрастает и в критической точке равняется бесконечности.

В сверхкритической области теплоемкость c_p имеет максимум, значение которого уменьшается при увеличении давления.

Удельный объем перегретого пара. На рис. 16-15 и 16-16 представлены кривые, выражающие зависимость удельного объема перегретого пара от давления и температуры, построенные по табличным данным. Кривые показывают, что удельный объем перегретого пара при постоянной температуре уменьшается при увеличении давления и увеличивается при возрастании температуры при постоянном давлении.

Энтальпия перегретого пара является теплотой, расходуемой на получение 1 кг перегретого пара (при постоянном давлении) из воды 0° С, она может быть найдена по формуле

$$i = i' + \Delta i' + \Delta i'' = i' + r + c_{pm}(t - t_n), \quad (16-17)$$

где i' — энтальпия 1 кг воды при температуре кипения;

$\Delta i'$ — изменение энтальпии при парообразовании;

$\Delta i''$ — то же при перегреве пара.

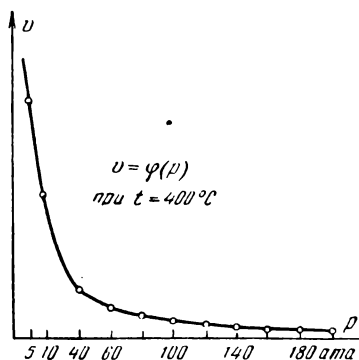


Рис. 16-15.

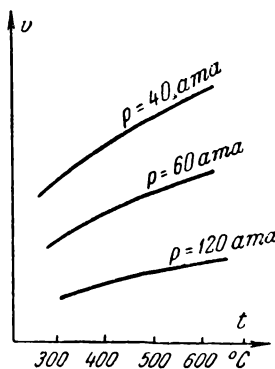


Рис. 16-16.

На рис. 16-17 и 16-18 кривые AB и CD , выражающие зависимость энтальпии перегретого пара от давления и температуры, построены по табличным данным.

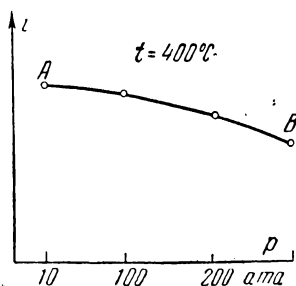


Рис. 16-17.

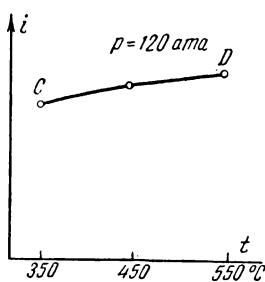


Рис. 16-18.

Кривые показывают, что энтальпия перегретого пара уменьшается при увеличении давления и увеличивается при возрастании температуры. При вычислениях энтальпия пе-

перегретого пара берется из таблиц. На рис. 16-19 приведены кривые, выражающие зависимость энтальпии перегретого пара от давления и температуры. На этой же диаграмме нанесены кривые i' , r и i'' .

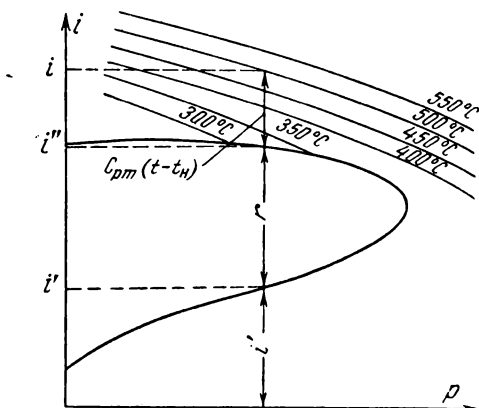


Рис. 16-19.

Внутренняя энергия перегретого пара определяется по формуле $u = i - A p v$.

Энтропия перегретого пара, зависящая от давления и температуры, в соответствии с данными § 16-4 определяется по формуле

$$s = \int_{273}^{T_H} c \frac{dT}{T} + \frac{r}{T_H} + \int_{T_H}^T c_p \frac{dT}{T}.$$

Принимая, что $c = 1$, и переходя в последнем слагаемом правой части равенства на среднюю теплоемкость, получаем приближенную формулу

$$s = \ln \frac{T_H}{273} + \frac{r}{T_H} + c_{pm} \ln \frac{T}{T_H}. \quad (16-18)$$

16-9. ТАБЛИЦЫ ВОДЯНОГО ПАРА

Создание теории водяного пара и составление таблиц его физических величин, неразрывно связанных между собой, в своем развитии имеют более чем столетнюю историю. За начало систематических работ в этом направлении можно принять опыты Раньо по изучению свойств водяного

пара, первичная постановка которых относится к 40-годам прошлого столетия. До этих экспериментальных исследований, поставленных по тому времени достаточно широко, были лишь отдельные и притом несистематические попытки изучения некоторых свойств водяного пара. На основании этих опытов были определены при различных температурах теплота жидкости, скрытая теплота парообразования и другие параметры пара. Этими исследованиями завершился первичный период начального изучения свойств водяного пара для давлений до 20 *ата*.

В 60-х годах Цейнером на основании данных исследований Реньо были созданы таблицы водяного пара, имевшие применение вплоть до начала XX столетия, т. е. более чем в течение 50 лет. Примерно в те же годы на основании тех же данных были в Англии составлены таблицы водяного пара Ренкином, которые тоже имели применение в течение многих десятилетий. Такое длительное применение таблиц Цейнера и Ренкина объясняется тем, что за этот период основными первичными двигателями продолжали оставаться поршневые паровые машины, работавшие паром низкого давления, свойства которого полностью охватывались имевшимися таблицами. До 1900 г. давление пара, применявшегося в машинах, не превышало 10—12 *ата*. Развитие во второй половине XIX столетия экспериментальных и теоретических исследований физических свойств водяного пара позволило углубить его начальную теорию и установить некоторые общие термодинамические уравнения, заменившие в отдельных случаях эмпирические формулы; кроме того, за этот период были уточнены числовые значения физических величин водяного пара, т. е. данные таблиц для давлений до 20 *ата*.

Опытные и теоретические исследования свойств водяного пара стали особенно интенсивно развиваться в начале нынешнего столетия в связи с широким развитием паросиловых установок больших мощностей, применением паровых турбин и перегретых паров, повышенных давлений и температур. Эти исследования проводились во многих лабораториях различных стран.

Для этого периода типичны: дальнейшее уточнение уравнения состояния перегретого пара, установление общих термодинамических уравнений и аналитического метода определения физических величин пара, отказ от многих эмпирических уравнений, повышение точности экспериментальных исследований свойств водяного пара, притом

для давлений, значительно более высоких чем 20 ата, и введение графического метода паротехнических расчетов с применением диаграммы *is*. Характерным для этого периода было также то, что таблицы водяного пара доводились посредством экстраполирования до критического давления.

В результате развития за рассматриваемый период теоретических и экспериментальных исследований в области водяного пара были созданы новые таблицы, обеспечивавшие требуемую для того времени точность расчетов.

Из этих таблиц надо отметить таблицы, составленные Молье в 1904—1906 гг. Метод составления этих таблиц, явившийся значительным достижением по сравнению с методом, примененным при составлении таблиц Цейнера, состоял в том, что физические величины пара вычислялись по общим термодинамическим уравнениям и по уравнению состояния, выведенному по некоторым опытным данным. Ценность метода заключалась в том, что физические величины, определенные этим методом, находились между собой в соотношениях, установленных общими термодинамическими зависимостями.

Через несколько лет после выпуска в свет этих таблиц были опубликованы таблицы водяного пара Шюле (1911 г.) и таблицы Попова (1916 г.), составленные на основании различных и очень многочисленных опытных данных. В 1923 г. были опубликованы таблицы Кноблауха. В основу вычисления этих таблиц, так же как и таблиц Молье, были положены общие термодинамические уравнения, но за исходное было принято уравнение вида: $c_p = f(p, T)$, составленное по данным многочисленных опытов.

За рассматриваемый период исключительно большая и плодотворная работа в области углубления и систематизации теории водяного пара и анализа таблиц была проведена А. А. Радцигом, А. А. Брандтом, Н. И. Мерцаловым и др.

Конечным этапом рассматриваемого периода развития таблиц водяного пара можно считать работу международных конференций, состоявшихся: первая — в Лондоне в 1929 г., вторая — в Берлине в 1930 г. и третья — в Вашингтоне в 1934 г. Конференции эти были созданы под влиянием возросших требований к точности паротехнических расчетов, а следовательно, и к точности таблиц водяного пара, что в свою очередь было обусловлено исключительным развитием паросиловых установок. На конферен-

циях были составлены скелетные таблицы водяного пара, содержавшие для некоторых параметров наиболее вероятные по тому времени значения основных его физических величин и допуски точности к ним.

Третьей скелетной таблицей охватывалась область насыщенных паров до температуры 374°C . В скелетной таблице перегретого пара удельные объемы были даны для давлений до 400 атa и для температур до 550°C , а энтальпии—для давлений до 300 атa и для температур до 550°C .

Скелетные таблицы водяного пара позволили оценить точность существовавших в то время таблиц. В результате сравнения таблиц с третьей скелетной таблицей выяснилось, что таблицы Молье, Шюле, Кноблауха и многие другие, имевшие широкое применение, не обладают нужной степенью точности. В настоящее время скелетные таблицы потеряли свое практическое значение, так как последующие экспериментальные исследования свойств воды и пара далеко ушли за рамки этих таблиц, особенно в области высоких параметров.

Начало следующего и наиболее важного периода развития теории водяного пара и составления его таблиц можно отнести к 30-м годам текущего столетия. Характерными для этого периода являются: дальнейшее развитие теории реальных газов и водяного пара и углубление экспериментальных исследований его физических свойств, особенно при высоких параметрах.

Большие достижения в этих вопросах имеются в Советском Союзе.

Великая Октябрьская социалистическая революция создала неограниченные возможности для развития техники и науки. Коренным образом изменились при этом постановка, масштабы и пути научных исследований. Одиночные, разрозненные исследования сменились после революции исследованиями в специальных, мощных, вновь созданных научных институтах и лабораториях, оборудованных современной экспериментальной техникой. Работа этих институтов, глубоко согласованная с нуждами бурно развивающегося социалистического хозяйства, протекает в непрерывно возрастающих масштабах.

Электрификация Советского Союза обеспечила исключительный рост суммарной мощности паросилового хозяйства и поставила новые задачи научных исследований. В связи с этим широко развернулись теоретические и экспериментальные исследования физических свойств воды и

пара, особенно в области высоких параметров, которая никем еще не была исследована. Экспериментальные и теоретические исследования свойств воды и пара доведены до давления 1 000 *ата* и температуры 1 000°С, что оставило далеко позади зарубежные исследования в этой области. Так, например, исследования Коха были доведены до 200 *ата* и 450°С, Смита и Кейса — до 360 *ата* и 460°С, Гавличека и Мишковского — до 400 *ата* и 500°С.

Научные исследования свойств воды и пара в Советском Союзе проводятся в институтах: ВТИ, Московском энергетическом, Одесском институте инженеров морского флота и др.

В области теоретических и экспериментальных исследований свойств воды и пара при высоких параметрах широкой известностью пользуются исследования М. П. Вукаловича, В. А. Кириллина, А. Е. Шейндлина, Д. Л. Тимрота, Н. Б. Варгафтика, А. М. Сироты, Д. С. Рассказова, Я. З. Казавчинского и др.

В результате этих исследований были созданы таблицы водяного пара М. П. Вукаловича и ВТИ, принятые в Советском Союзе и являющиеся наиболее точными и полными.

В 1958 г. таблицы термодинамических свойств воды и водяного пара М. П. Вакуловича вышли шестым изданием. Они составлены для температур до 1 000°С и давлений до 1 000 *ата*.

В 1954 г. в Филадельфии состоялась четвертая Международная конференция и в 1956 г. в Лондоне пятая. В работе этой конференций впервые приняли участие представители Советского Союза М. П. Вукалович, Н. Б. Варгафтик, В. П. Ромадин.

На конференции было принято решение о разработке скелетных таблиц до температур 800°С и давлений 1 000 *ата*. Эти таблицы должны быть рассмотрены и утверждены на предстоящей шестой Международной конференции. В этой большой работе активное участие принимают ученые СССР.

16-10. ДИАГРАММА Ts ДЛЯ ВОДЯНОГО ПАРА

Изобары нагревания жидкости, парообразования и пароперегрева изображаются в системе координат Ts отрезками ab , bc и cd (рис. 16-20). При построении изобары $abcd$ было принято, что энтропия воды при 0°С равна нулю. Отдельные точки рассматриваемой изобары соответ-

ствуют: a — воде при температуре 0°C ; b — воде при температуре кипения T_n ; e — влажному насыщенному пару при степени сухости x ; c — сухому насыщенному пару; d — перегретому пару. Площади этой диаграммы, располагающиеся под изобарами ab , bc и cd , будут соответственно равны i' , r и $c_{pm}(t - t_n)$. Из формул $rx = be \cdot T_n$ и $r = bc \cdot T_n$ следует, что степень сухости пара x при некотором произвольном состоянии e может быть определена по диаграмме Ts как отношение отрезков be и bc , т. е. по формуле $x = \frac{be}{bc}$. Общий вид изобары $abcd$ в системе координат Ts может быть установлен при анализе формулы (6-8)

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

в которой $\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p$ является угловым коэффициентом изобары ($\text{tg } \alpha$).

Нетрудно видеть, что изобара подогрева жидкости и изобара перегрева пара будут являться некоторыми кривыми линиями, поднимающимися слева направо и обращенными своей выпуклостью к оси абсцисс. Это определяется тем, что при увеличении температуры возрастает отношение $\frac{T}{c_p}$, а при этом будет увеличиваться и угловой коэффициент изобары $\text{tg } \alpha$. Из рассматриваемой формулы также следует, что изобара перегретого пара cd будет являться более крутой линией, чем изобара жидкости ab .

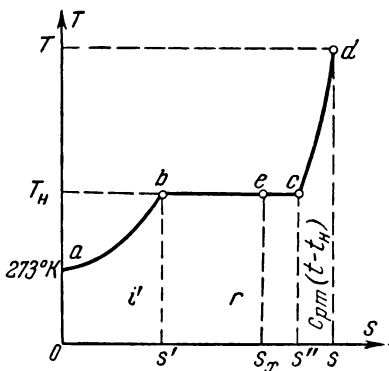


Рис. 16-20.

При увеличении давления изменяется положение на диаграмме Ts точек b и c . Оставаясь в каждом отдельном случае на горизонтальной, точки b и c при повышении давления сближаются, сливаясь при критическом давлении. Соединив между собой отдельные точки b , b' , b'' , ... и т. д., соответствующие воде при различных давлениях и при температуре кипения, получим нижнюю пограничную кривую

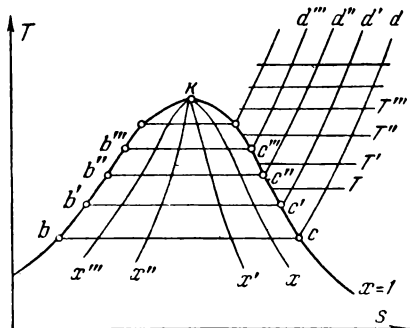


Рис. 16-21.

bk (рис. 16-21). При соединении же точек c, c', c'', \dots и т. д., соответствующих сухому пару при различных давлениях, получается верхняя пограничная кривая.

При этом изобары парообразования при различных давлениях изобразятся отрезками $bc, b'c', b''c'', \dots$ и т. д., а изобары пароперегрева — отрезками $cd, c'd', c'd'', \dots$ и т. д. Между погранич-

ными линиями располагается область влажных паров; часть диаграммы, находящаяся правее и выше верхней пограничной кривой ck , будет являться областью перегретого пара, часть же диаграммы, лежащая левее нижней пограничной кривой bk , — областью жидкости. В области влажных паров наносятся линии постоянной степени сухости пара — линии kx, kx', kx'', \dots и т. д.

16-11. ДИАГРАММА is ДЛЯ ВОДЯНОГО ПАРА

Другой диаграммой, широко применяемой при исследовании процессов и циклов водяного пара, является диаграмма is . Эта диаграмма при числовых расчетах имеет преимущества перед диаграммой Ts . Одним из основных ее преимуществ является то, что в этой диаграмме теплота, расходуемая на подогрев жидкости, на парообразование и перегрев пара (t', r, i'' и i), изображается линейными отрезками, а не площадями, как в системе координат Ts .

Появление в свое время диаграммы is водяного пара явилось фактом большого значения, изменившим коренным образом методику термодинамических исследований паровых процессов и циклов, а также и методику их расчетов. В дальнейшем применение диаграммы is было распространено и на расчеты газовых процессов и циклов. В настоящее время расчет паровых процессов обычно осуществляется с применением диаграммы is .

Первая диаграмма is для водяного пара была предложена Молье в 1906 г. (эта диаграмма была построена лишь для давлений до 20 *атм*).

Диаграмма is М. П. Вукаловича построена для давле-

ний от 0,01 до 1 000 ата и для температур от 30 до 1 000° С (изд. 1958 г.).

На рис. 16-22 приведен общий вид диаграммы i s водяного пара. Отдельные линии диаграммы i s строятся по точкам, координаты i и s которых берутся по таблицам. На рисунке линия bk — нижняя пограничная кривая; kc — верхняя пограничная кривая; bcd , $b'c'd'$, $b''c''d''$, ... — изобары

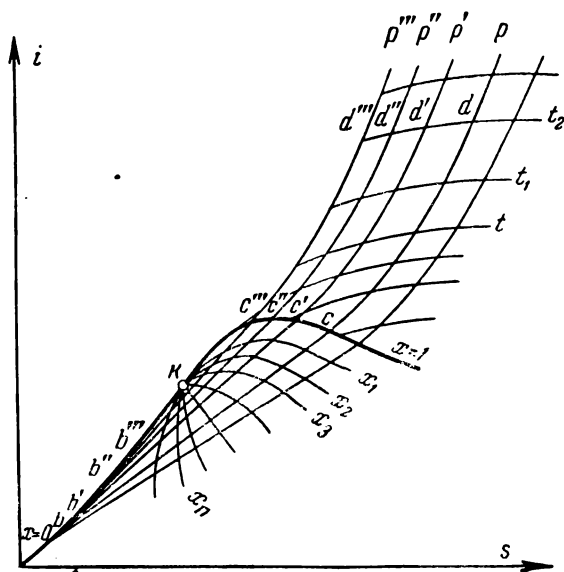


Рис. 16-22.

парообразования и пароперегрева при различных давлениях; kx , kx' , kx'' , ... — линия постоянной степени сухости; t , t' , t'' , ... — изотермы различных температур. Отрезки изобар bc , $b'c'$, $b''c''$, ... в области влажных паров располагающиеся между пограничными кривыми, являются слабо расходящимися прямыми наклонными линиями, соединяющими соответствующие точки b и c пограничных кривых. Это подтверждается уравнениями

$$i_x = i' + rx$$

и

$$s_x = \int_{273}^{T_H} c \frac{dT}{T} + \frac{r}{T_H} x,$$

в правых частях которых переменной величиной при постоянном давлении является степень сухости x , входящая в эти уравнения в первой степени и изменяющаяся при парообразовании от 0 до 1.

Изобары в области насыщенного пара являются одновременно и изотермами. Изобары в области перегретых паров являются некоторыми кривыми линиями. Общий вид в системе координат is изобар подогрева жидкости, парообразования и пароперегрева определяется формулой (см. стр. 239)

$$\left(\frac{\partial i}{\partial s}\right)_p = T.$$

Эта формула выражает тангенс угла касательной к изобаре с осью абсцисс. Формула показывает, что угол наклона касательной к изобаре с осью абсцисс (в системе координат is) зависит от температуры пара, увеличиваясь при ее возрастании. Из формулы следует, что, во-первых, изобара подогрева жидкости в системе координат is (поскольку температура жидкости в этом процессе увеличивается) будет некоторой кривой, поднимающейся слева направо и с выпуклостью, обращенной вниз; во-вторых, что изобара парообразования, поскольку в этом процессе температура постоянная, будет прямой линией, поднимающейся слева направо. Наклон этой линии к оси абсцисс определяется температурой пара. При этом очевидно, что изобара подогрева жидкости плавно переходит в изобару парообразования, для которой последняя линия является касательной. Из формулы следует также, что изобары парообразования при больших давлениях имеют больший угол наклона к оси абсцисс. Таким образом, изобары парообразования различных давлений являются в системе координат расходящимися прямыми наклонными линиями. В-третьих, эта формула показывает, что изобары парообразования плавно переходят в изобары перегрева пара, являясь для них касательными. При этом изобара перегрева пара, поскольку в этом процессе температура пара увеличивается, будет некоторой кривой линией, поднимающейся слева направо и обращенной своей выпуклой частью вниз.

Изотермы перегретого пара в системе координат is будут кривыми линиями, поднимающимися слева направо; вид их в значительной мере зависит от температуры, которой они соответствуют. С увеличением температуры кривизна изотерм увеличивается и становится особенно зна-

чительной у изотерм температур, превышающих 250°C . При температурах же меньше 100°C кривизна изотерм незначительна, и изотермы при этих температурах обращаются почти в горизонтальные линии. Вообще же кривизна изотерм и их подъем слева направо при их удалении от верхней пограничной кривой постепенно уменьшаются и они переходят при этом в горизонтали, т. е. в линии постоянных энтальпий. Эти изменения формы изотерм объясняются тем, что при изотермическом расширении происходит уменьшение давления, а следовательно, увеличение степени перегрева пара. При увеличении же степени перегрева

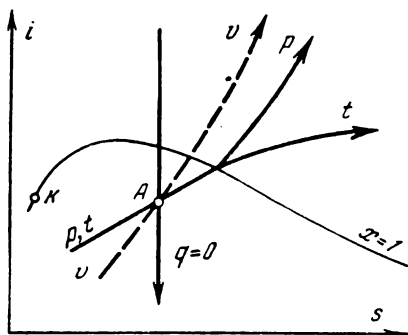


Рис. 16-23.

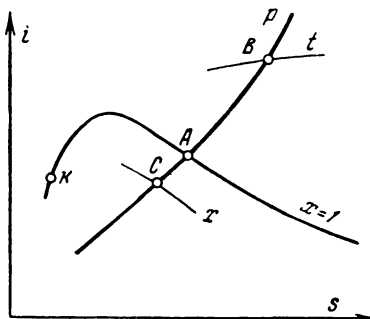


Рис. 16-24.

и уменьшении давления пары по своим физическим свойствам приближаются к идеальным газам, для которых при постоянных температурах постоянной будет и энтальпия (см. § 4-1).

На рис. 16-23 даны в системе координат is графики основных термодинамических процессов, проходящие через общую точку A . Стрелками отмечены направления этих графиков для процессов расширения пара.

На рис. 16-24 точки C , A и B изображают соответственно состояния влажного, сухого и перегретого пара. При этом точка C находится на пересечении изобары данного давления и линии постоянной сухости пара; точка A лежит на пересечении изобары данного давления и верхней пограничной кривой; точка B определяется пересечением изобары данного давления и изотермы данной температуры.

Определение по диаграмме is параметров пара. Если на диаграмме is дано положение точки, соответствующей некоторому состоянию пара, то по ее положению можно определить числовые значения всех пара-

метров пара, а также и значения его (энтальпии) и энтропии. Величина параметров пара находится по изобаре, изохоре, изотерме и другим линиям, проходящим через данную точку. Внутренняя энергия пара определяется по формуле $u = i - Apr$.

ГЛАВА СЕМНАДЦАТАЯ

ОСНОВНЫЕ ПРОЦЕССЫ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ВОДЯНОГО ПАРА

17-1. ГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД РАСЧЕТА ПАРОВЫХ ПРОЦЕССОВ

Расчет процессов изменения состояния водяного пара можно проводить аналитическим методом или графическим с применением диаграммы *is*. Аналитический метод расчета при современных достаточно сложных по форме уравнениях состояния водяного пара обладает весьма значительными трудностями.

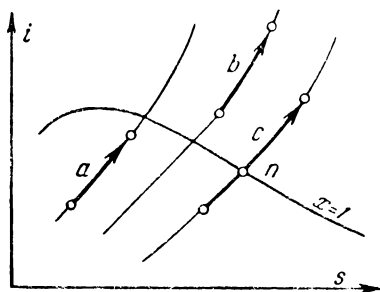


Рис. 17-1.

Графический метод расчета процессов перед методом аналитическим имеет существенные преимущества—он является предельно простым и универсальным. Универсальность этого метода обуславливается тем, что он пригоден для всех процессов, совершающихся как с насыщенным, так и с перегретым паром.

В связи с этим при применении графического метода расчета нет необходимости выяснять вопрос об изменении агрегатного состояния пара в процессе, что неизбежно приходится проводить при аналитическом методе. Если все же по каким-либо обстоятельствам этот вопрос приходится выяснять, то при применении диаграммы *is* его решение крайне просто. Переход пара из перепретого состояния в насыщенное или обратно—из насыщенного в перегретое — происходит в тех случаях, когда график процесса, нанесенный на диаграмму *is*, пересекает верхнюю пограничную кривую. Так, например, в изобарных процессах *a* и *b* (рис. 17-1) не происходит изменения агрегатного состояния пара: в первом случае пар в процессе остается насыщенным, а во втором — перегретым.

В процессе с пар из насыщенного состояния переходит в перегретое.

Простота графического метода расчета определяется тем, что при его применении не приходится пользоваться сложными формулами, приводящими к громоздким результирующим уравнениям и к многочисленным вычислениям, что неизбежно при аналитическом методе. Расчет процессов с применением диаграммы *is* фактически сводится к определению по диаграмме *is* числовых значений параметров пара в его начальном и конечном состояниях.

Общий метод расчета процессов состоит в следующем:

1. По данным, при которых рассчитывается процесс, наносится на диаграмму *is* его график.

2. По положению начальной и конечной точек этого графика определяются по диаграмме *is* числовые значения параметров пара в начальном и конечном состояниях, т. е. параметры p_1, v_1, T_1, i_1, s_1 и p_2, v_2, T_2, i_2, s_2 .

3. По общей формуле для всех процессов и для всех агрегатных состояний пара вычисляются изменения внутренней энергии пара в процессе. Эта формула имеет вид:

$$\begin{aligned}\Delta u &= u_2 - u_1 = (i_2 - A p_2 v_2) - (i_1 - A p_1 v_1) = \\ &= i_2 - i_1 - A(p_2 v_2 - p_1 v_1).\end{aligned}\quad (17-1)$$

4. Определяется теплота, сообщаемая пару в процессе, по формулам:

а) для изохорного процесса

$$q = u_2 - u_1 = i_2 - i_1 - A v (p_2 - p_1);$$

б) для изобарного процесса

$$q = i_2 - i_1;$$

в) для изотермического процесса

$$q = T \Delta s = (t + 273)(s_2 - s_1).$$

5. Вычисляется по общей формуле для всех процессов внешняя работа

$$l = 427 (q - \Delta u).$$

Простота и универсальность графического метода позволяют рекомендовать его как основной метод расчета изменения состояния водяного пара.

Изохорный процесс. Допустим, что в изохорном процессе начальное состояние пара определяется параметрами p_1 и x_1 , а конечное — параметром t_2 .

График этого процесса в системе координат is будет линия 1—2 (рис. 17-2). Начальная точка 1 графика определится пересечением изобары давления p_1 и линии постоянной сухости x_1 , конечная же точка 2 — пересечением изоchoры, проходящей через точку 1, и изотермы температуры t_2 . По расположению найденных точек 1 и 2 определяются по диаграмме is все параметры пара в начальном и конечном состояниях, т. е. параметры i_1 , v , p_1 , t_1 и p_2 , i_2 .

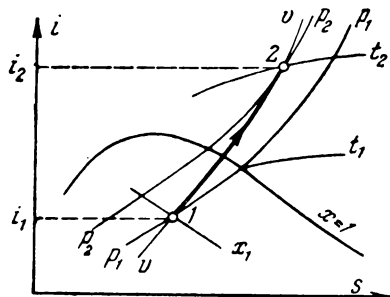


Рис. 17-2.

Расположение на диаграмме is графика 1—2 показывает, что в изохорном процессе при подводе тепла к насыщенному пару вначале происходят его подсушка, а затем перегрев при непрерывном возрастании давления и температуры.

Изменение внутренней энергии пара и теплота, сообщаемая пару в этом процессе, определяются по формулам

$$\Delta u = i_2 - i_1 - Av(p_2 - p_1) \text{ и } q = \Delta u.$$

Изобарный процесс. Допустим, что в изобарном процессе начальное и конечное состояния пара определяются параметрами p , x_1 и t_2 .

Графиком этого процесса на диаграмме is будет линия 1—2 (рис. 17-3), начальная точка которой определится пересечением линий p и x_1 , а конечная — пересечением изобары p и изотермы t_2 . По расположению точек 1 и 2 определяются параметры t_1 , v_1 , i_1 , v_2 , i_2 .

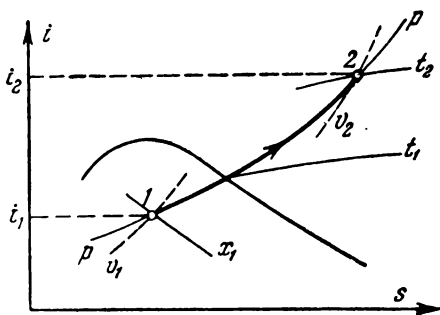


Рис. 17-3.

Расположение на диаграмме is графика 1—2 показывает, что при изобарном расширении насыщенного пара вначале происходит его подсушка, а затем перегрев.

Изменение внутренней энергии пара, теплота, сообщаемая пару, и внешняя работа определяются в этом процессе по формулам

$$\Delta u = i_2 - i_1 - Ap(v_2 - v_1);$$

$$q = i_2 - i_1;$$

$$l = 427(q - \Delta u) \text{ или } l = p(v_2 - v_1).$$

Изотермический процесс. Допустим, что в изотермическом процессе начальное и конечное состояния пара определяются параметрами p_1 , x_1 и p_2 .

Графиком этого процесса будет линия 1—2 (рис. 17-4), начальная точка которой определяется пересечением линий p_1 и x_1 , а конечная — пересечением изотермы, проходящей через точку 1, и изобары давления p_2 .

По расположению точек 1 и 2 определяются по диаграмме параметры пара в начальном и конечном состояниях t , v , i , s , i_1 , s_1 , i_2 , s_2 .

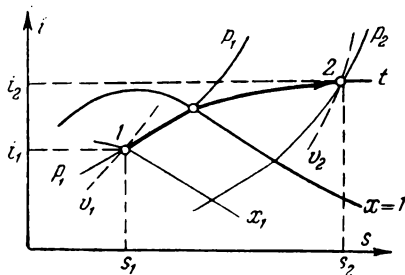


Рис. 17-4.

Расположение на диаграмме is графика 1—2

показывает, что при изотермическом расширении насыщенного пара вначале происходит его подсушка, а затем перегрев. При этом, пока изотермический процесс осуществляется с насыщенным паром, он одновременно является и процессом изобарным. В этой части процесса увеличение объема при расширении пара происходит при постоянном давлении и постоянной температуре. При осуществлении же изотермического расширения перегретого пара увеличение его объема происходит при непрерывном уменьшении давления.

Изменение внутренней энергии пара в изотермическом процессе определяется по формуле

$$\Delta u = i_2 - i_1 - A(p_2 v_2 - p_1 v_1).$$

Теплота, сообщаемая пару в этом процессе, и внешняя работа находятся по формулам

$$q = (t + 273)(s_2 - s_1);$$

$$l = 427(q - \Delta u).$$

Адиабатный процесс. Допустим, что происходит адиабатное расширение пара от начального состояния, определяемого параметрами p_1 и t_1 , до конечного, определяемого параметром p_2 . Графиком этого процесса будет линия 1—2 (рис. 17-5), начальная точка которой определится пересечением линий p_1 и t_1 , а конечная точка 2 — пересечением адиабаты, проходящей через точку 1, и изобары p_2 . По расположению точек 1 и 2 находятся параметры начального

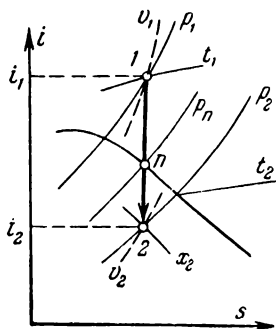


Рис. 17-5.

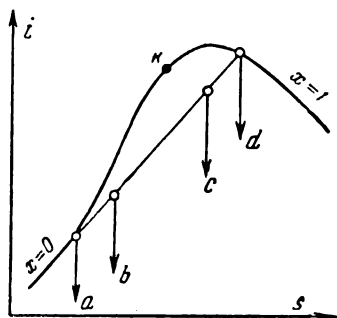


Рис. 17-6.

состояния пара v_1 , i_1 и параметры конечного состояния v_2 , x_2 , t_2 , i_2 .

Расположение на диаграмме ts графика 1—2 показывает, что при адиабатном расширении перегретого пара вначале происходит уменьшение его степени перегрева, а затем переход при давлении p_n в пар насыщенный. Дальнейшее расширение пара будет сопровождаться увеличением его степени влажности.

Заметим, что с очень влажными парами при их адиабатном расширении происходит обратное явление, а именно — их степень сухости не уменьшается, а увеличивается. Так, в процессах a и b (рис. 17-6) степень сухости пара при адиабатном расширении увеличивается, в процессах же c и d — уменьшается.

Изменение внутренней энергии пара и внешняя работа в адиабатном процессе находятся по формулам

$$\Delta u = i_2 - i_1 - A(p_2 v_2 - p_1 v_1)$$

и

$$l = -427 \Delta u = 427 [i_1 - i_2 - A(p_1 v_1 - p_2 v_2)].$$

Пример 17-1. Параметры пара на входе в перегреватель $p=60$ ата и $x=0,98$. Температура пара при выходе из перегревателя 500°C .

Определить:

- 1) теплоту, сообщаемую в перегревателе 1 кг пара;
- 2) отношение диаметра паропровода, подводящего пар в перегреватель, к диаметру паропровода, отводящего от него пар, если скорость пара в первом паропроводе 60 м/сек, а во втором 80 м/сек.

Построив на диаграмме is по данным параметрам пара график процесса, находим:

$$i_1 = 658 \text{ ккал/кг}; v_1 = 0,03249 \text{ м}^3/\text{кг};$$

$$i_2 = 817,6 \text{ ккал/кг}; v_2 = 0,05785 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

Теплоту, сообщаемую 1 кг пара, определим по формуле

$$q = i_2 - i_1 = 159,6 \text{ ккал/кг}.$$

Соотношение диаметров паропроводов определится по формуле

$$G = \frac{f_1 w_1}{v_1} = \frac{f_2 w_2}{v_2}$$

или

$$G = \frac{0,785 d_1^2 w_1}{v_1} = \frac{0,785 d_2^2 w_2}{v_2},$$

откуда

$$\frac{d_1}{d_2} = \sqrt{\frac{w_2 v_1}{w_1 v_2}} = \sqrt{\frac{80 \cdot 0,03249}{60 \cdot 0,05785}} = 0,865.$$

Пример 17-2. В конденсатор поступает влажный пар при давлении $p=0,05$ ата и степени сухости $x_1=0,83$. Вода, полученная от конденсации пара при постоянном давлении, покидает конденсатор при температуре насыщения.

Определить тепло, отдаваемое 1 кг пара в конденсаторе. Построив на диаграмме is по данным параметрам пара график процесса 1—2 (рис. 17-7), находим:

$$i_1 = 513 \text{ ккал/кг} \text{ и } i_2 = 32,55 \text{ ккал/кг}.$$

Тогда тепло, отдаваемое 1 кг пара в конденсаторе, определится по формуле

$$q = i_1 - i_2 = 480,5 \text{ ккал/кг}.$$

Пример 17-3. Перегретый пар при давлении $p_1=60$ ата и температуре $t_1=400^\circ\text{C}$ адиабатически расширяется до давления $p=0,04$ ата. Определить:

конечное состояние пара; давление, при котором пар при расширении обращается в насыщенный; изменение внутренней энергии пара; внешнюю работу.

График процесса 1—2, нанесенный на диаграмме is по параметрам пара, представлен на рис. 17-8. По диаграмме is находим,

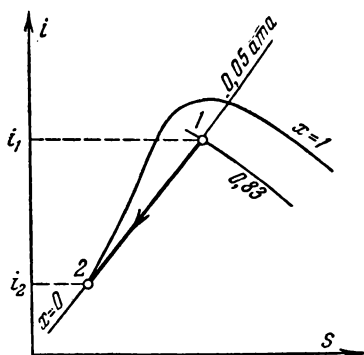


Рис. 17-7.

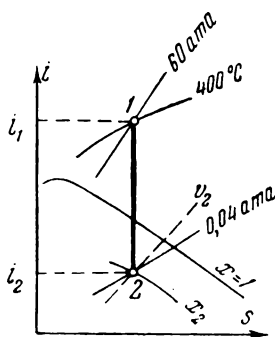


Рис. 17-8.

что пар после расширения будет влажным со степенью сухости, равной 0,76, и что переход пара из перегретого в насыщенный происходит при $p_a = 11,5 \text{ атм}$.

По диаграмме is имеем:

$$i_1 = 758 \text{ ккал/кг}; i_2 = 470 \text{ ккал/кг};$$

$$v_1 = 0,04845 \text{ м}^3/\text{кг}; v_2 = 26,95 \text{ м}^3/\text{кг},$$

тогда

$$\Delta u = i_2 - i_1 - A(p_2 v_2 - p_1 v_1) = -330,8 \text{ ккал/кг};$$

$$l = -427 \Delta u = 141\,251 \text{ кгм/кг}.$$

17-2. ИСТЕЧЕНИЕ ВОДЯНОГО ПАРА

Основные положения и формулы теории истечения газа, установленные в гл. 9, в полной мере относятся к процессам истечения пара.

При исследовании процесса истечения пара вопрос усложняется лишь тем, что пар при адиабатном расширении может изменить свое агрегатное состояние и перейти из перегретого состояния в насыщенное.

В связи с этим усложняется также вопрос выбора значения коэффициента k , входящего в основные формулы скорости истечения, секундного расхода и пр.

Это заставляет во всех случаях, когда это возможно, расчет процесса истечения пара проводить с применением диаграммы is и с использованием формулы (9-15).

В тех же случаях, когда приходится пользоваться формулами, в которые входит коэффициент k , то его значение надо вычислять в каждом отдельном случае по формуле (4-19) по параметрам конечных состояний пара, которые

могут быть найдены по диаграмме *is*. Обычно рекомендуемые постоянные значения коэффициента *k* (перегретый пар *k*=1,3, сухой насыщенный *k*=1,135 и т. д.) не могут обеспечить точность расчетов. Если для пара при невысоких начальных параметрах (15—20 *ата*) принять *k*=1,3, то формулы (9-21), (9-22) и (9-18) примут вид:

$$w_k = 3,33 \sqrt{p_1 v_1}; G_{\text{макс}} = 2,09 f \sqrt{\frac{p_1}{v_1}}; \beta = 0,55.$$

Истечение пара через суживающиеся сопла. Так же как и для газа, скорость истечения пара через суживающиеся сопла зависит от отношения давлений $\frac{p_2}{p_1}$. При этом возможны три типичных случая.

Первый случай. Отношение давлений $\frac{p_2}{p_1} > \beta$. При этих условиях при движении пара через сопло происходит полное его расширение от давления p_1 до давления среды p_2 . Скорость истечения пара, которая будет в этом случае меньше критической, определится по формуле (9-15)

$$w = 91,53 \sqrt{i_1 - i_2}.$$

Секундный расход пара найдется по формуле

$$G = \frac{91,53 \cdot f \sqrt{i_1 - i_2}}{v_2}. \quad (17-2)$$

Энтальпии i_1 , i_2 и объем v_2 определяются по диаграмме *is*.

Второй случай. Отношение давлений $\frac{p_2}{p_1} = \beta$, так же как и в предыдущем случае, при $\frac{p_2}{p_1} = \beta$ происходит полное расширение пара от давления p_1 до давления p_2 . Скорость истечения пара, равная критической скорости, и секундный расход, равный максимальному, определяются по формулам

$$w_k = 91,53 \sqrt{i_1 - i_2}$$

и

$$G_{\text{макс}} = \frac{91,53 f \sqrt{i_1 - i_2}}{v_2}.$$

Третий случай. Отношение $\frac{p_2}{p_1} < \beta$. В этом случае полного расширения пара не наблюдается. Давление пара

при истечении из сопла будет равно критическому $p_k = \beta p_1$. Скорость истечения и секундный расход будут ω_k и G_{\max} , определяемые по формулам (9-15) и (17-2). Определение i_1 , $i_2 = i_k$ и $v_2 = v_k$ показано на рис. 17-9.

Истечение пара через комбинированные сопла (Лавала). Как было показано в § 9-7, для осуществления глубокого расширения пара до давлений меньше критического и получения при этом сверхзвуковых скоростей истечения применяются комбинированные сопла вначале суживаю-

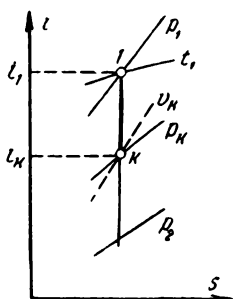


Рис. 17-9.

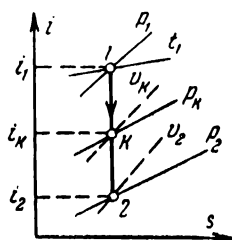


Рис. 17-10.

щиеся, а затем расширяющиеся. В минимальном сечении этих сопел устанавливается критическая скорость, равная местной скорости звука. При расчетном режиме давление пара при истечении из сопла равно давлению среды.

О расчете комбинированных сопел было сказано в § 9-7. Энтальпии i_1 , i_k и i_2 , а также объемы v_k и v_2 , входящие в соответствующие формулы скорости, вычисляются по диаграмме is рис. 17-10, тогда

$$f_{\min} = \frac{G \cdot v_k}{\omega_k} = \frac{G \cdot v_k}{91,53 \sqrt{i_1 - i_k}}$$

и

$$f_{\text{вых}} = \frac{G \cdot v_2}{\omega} = \frac{G \cdot v_2}{91,53 \sqrt{i_1 - i_2}}.$$

Пример 17-4. Определить критическое отношение давлений для случая истечения через сопло Лавала перегретого пара при давлении $p_1 = 60 \text{ атм}$ и температуре 500°С . Давление среды $p_2 = 0,04 \text{ атм}$.

Определяем конечное состояние пара. Энтропия пара после адиабатного расширения будет:

$$s_2 = s_1 = 1,6453 \text{ ккал/кг} \cdot \text{град}.$$

Энтропия перегретого пара s_1 определялась по таблицам. Определяем энтропию сухого пара s_2'' по таблицам насыщенных паров при давлении 0,04 *ата*:

$$s_2'' = 2,0255 \text{ ккал/кг} \cdot \text{град.}$$

Так как

$$s_2 = 1,6455 < s_2'',$$

то пар после расширения будет влажный. Определим значение x_2 из уравнения

$$s_2 = s_2' + (s_2'' - s_2') x_2 = 1,6453.$$

По таблицам насыщенных паров находим значение

$$s_2' = 0,0998 \text{ ккал/кг} \cdot \text{град.}$$

Тогда

$$x_2 = \frac{s_2 - s_2'}{s_2'' - s_2'} = 0,802.$$

Определяем объемы при v_1 и v_2 . Объем перегретого пара при давлении 60 *ата* и температуре 500° С берем по таблицам:

$$v_1 = 0,057 \text{ м}^3/\text{кг.}$$

Объем влажного пара находим по формуле

$$v_2 = v_2' (1 - x_2) + v_2'' x_2 = 28,43 \text{ м}^3/\text{кг.}$$

Объемы v_2' и v_2'' берутся по таблицам насыщенных паров. Определяем показатель адиабаты:

$$k = \frac{\lg \frac{p_1}{p_2}}{\lg \frac{v_2}{v_1}} = \frac{\lg \frac{60}{0,04}}{\lg \frac{28,43}{0,057}} = 1,179.$$

Определяем критическое отношение давлений

$$\beta = \left(\frac{2}{k+1} \right)^{\frac{k}{k-1}} = \left(\frac{2}{1,179+1} \right)^{\frac{1,179}{0,179}} = 0,5651.$$

Пример 17-5. Определить применительно к условиям предыдущего примера располагаемую работу и скорость истечения.

При $k = 1,179$

$$\begin{aligned} l_0 &= \frac{k}{k-1} (p_1 v_1 - p_2 v_2) = \\ &= \frac{1,179}{1,179-1} \cdot 10^4 (60 \cdot 0,05785 - 0,04 \cdot 28,4391) = 153\,543 \text{ кгм/кг.} \end{aligned}$$

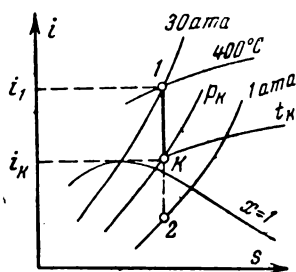


Рис. 17-11.

Пример 17-6. Перегретый пар под давлением $p_1=30$ ата и температуре $t_1=400^\circ\text{С}$ вытекает из суживающегося сопла в среду с давлением $p_2=1$ ата.

Определить состояние и параметры пара при истечении и скорость истечения.

Так как при рассматриваемых условиях

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{1}{30} = 0,33 < \beta$$

(для перегретого пара можно принять $\beta=0,55$), то пар при истечении будет иметь критическое давление

$$p_K = \beta p_1 = 0,55 \cdot 30 = 16,5 \text{ ата.}$$

При этом адиабатой расширения пара при его протекании через сопло будет линия $1-k$ (рис. 17-11), которая показывает, что пар при вытекании будет перегретым при температуре $t_K=313,3^\circ\text{С}$. Скорость истечения пара определится по формуле

$$\omega = 91,53 \sqrt{i_1 - i_K} = 91,53 \sqrt{771 - 731} = 579 \text{ м/сек.}$$

Пример 17-7. Перегретый пар при давлении 30 ата и температуре 450°С вытекает из комбинированного сопла в среду с давлением 0,05 ата.

Определить состояние и скорость пара в минимальном и выходном сечениях сопла.

В минимальном сечении пар будет иметь критическое давление $p_K = \beta p_1$. Полагая $\beta = 0,55$, получаем:

$$p_K = 0,55 \cdot 30 = 16,5 \text{ ата.}$$

Так как в расширяющемся сопле происходит полное расширение пара, то давление пара на выходе будет равно 0,05 ата.

По диаграмме $i-s$ находим, что пар, адиабатически расширяясь при давлении 16,5 ата, будет перегретым при 310°С , а при 0,05 ата — влажным со степенью сухости 0,83.

Скорость пара в минимальном и выходном сечениях определится по формулам

$$\omega_K = 91,53 \sqrt{798 - 755} = 603 \text{ м/сек}$$

$$\omega = 91,53 \sqrt{798 - 515} = 1541 \text{ м/сек.}$$

Пример 17-8. Определить основные размеры комбинированного сопла, работающего при условиях, рассмотренных в предыдущем примере, если секундный расход пара равняется 0,5 кг/сек.

Определим размеры минимального сечения (горловины) по формуле

$$f_{\text{мин}} = \frac{G v_K}{\omega_K}.$$

Объем пара v_k при критическом давлении 16,5 *ата* и температуре 310° С, равный 0,1599 *м³/сек*, берем по таблицам, тогда

$$f_{\text{мин}} = \frac{0,5 \cdot 0,1599}{603} = 0,0001325 \text{ м}^2 = 132,5 \text{ мм}^2,$$

при этом

$$d = 13 \text{ мм.}$$

Определяем размеры выходного сечения по формуле

$$f = \frac{Gv_2}{w}.$$

Объем влажного пара v_2 при давлении 0,05 *ата* и степени сухости $x_2 = 0,835$ находим по таблицам насыщенных паров и по формуле

$$v_2 = (1 - x_2) v'_2 + v''_2 x_2 = 0,001 (1 - 0,835) +$$

$$+ 28,72 \cdot 0,835 = 23,9814 \text{ м}^3/\text{кг},$$

тогда

$$f = \frac{0,5 \cdot 23,9814}{1541} = 0,00778 \text{ м}^2 = 7780 \text{ мм}^2.$$

При этом

$$d = 100 \text{ мм.}$$

Длина расширяющейся части сопла при угле конусности $\alpha = 12^\circ$ определяется по формуле

$$l = \frac{d - d_{\text{мин}}}{2 \operatorname{tg} \frac{\alpha}{2}} = 414 \text{ мм.}$$

17-3. ПРОЦЕСС ДРОССЕЛИРОВАНИЯ ВОДЯНОГО ПАРА

При прохождении пара через суженные сечения наступает процесс дросселирования, сопровождающийся уменьшением давления, температуры и увеличением объема и энтропии пара.

Общее уравнение энергии газового потока (3-10) позволяет установить основные закономерности и особенности процесса дросселирования пара. Это уравнение при адиабатном процессе дросселирования и при условии, что изменением скорости пара при дросселировании можно пренебречь, принимает вид:

$$di = 0 \text{ и } i_2 = i_1.$$

Эти соотношения показывают, что энтальпия пара после дросселирования равна его энтальпии до дросселирования.

Диаграмма $i-s$ позволяет установить особенности изменения состояния пара при дросселировании. Согласно соотношению $i_2 = i_1$ точки 1 и 2, соответствующие начальному и конечному состояниям пара при дросселировании, лежат на одной горизонтали.

Дросселирование насыщенных паров. На рис. 17-12 горизонталь a и b соответствуют процессам дросселирования насыщенных паров.

Расположение этих горизонталей показывает, что при дросселировании насыщенных паров происходят уменьше-

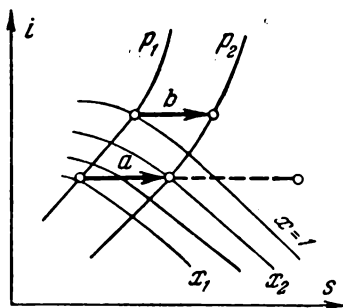


Рис. 17-12.

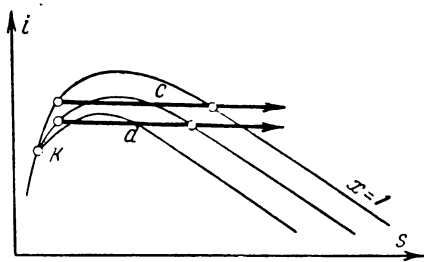


Рис. 17-13.

ние их давления и температуры и увеличение объема и энтропии. Кроме этого, влажные пары при дросселировании подсушиваются (x возрастает), а при некотором уменьшении давления могут обратиться в сухие и даже в перегретые пары. Сухой пар при дросселировании переходит в перегретый, степень перегрева которого ($t - t_n$) увеличивается с уменьшением конечного давления.

Эти общие закономерности изменения состояния насыщенных паров изменяются при дросселировании насыщенных паров высокого давления — выше 40—50 *ата* (рис. 17-13) горизонталь c и d .

Расположение этих горизонталей показывает, что при дросселировании насыщенных паров высокого давления сначала происходят их некоторое увлажнение, а затем подсушка и перегрев.

Дросселирование перегретых паров. Расположение на диаграмме $i-s$ горизонталь e (рис. 17-14) устанавливает, что при дросселировании перегретых паров происходит уменьшение их давления и температуры и увеличение объема, энтропии и степени перегрева.

Эти общие закономерности изменяются при дросселировании перегретых паров высокого давления с незначительной степенью перегрева (горизонталь n , рис. 17-15). Как видим, при дросселировании этих паров они сначала превращаются в насыщенные, а затем вновь в перегретые. Эти

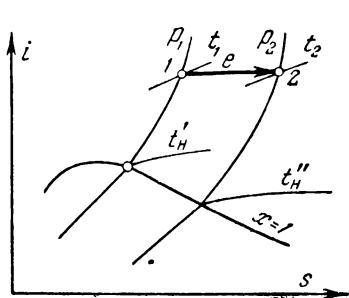


Рис. 17-14.

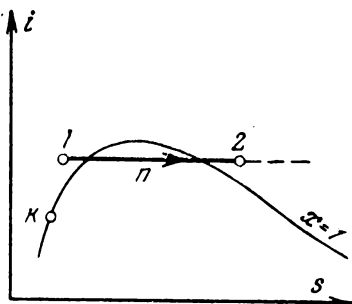


Рис. 17-15.

особенности изменения при дросселировании состояния перегретых паров высокого давления наблюдаются во всех случаях, когда начальная точка 1 располагается на диаграмме is ниже и левее вершины верхней пограничной кривой.

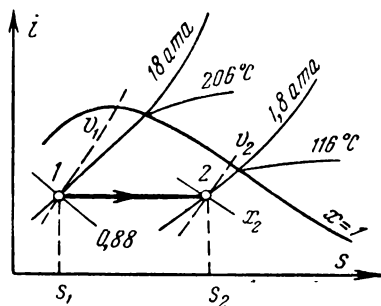


Рис. 17-16.

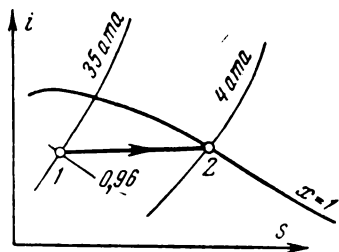


Рис. 17-17.

Пример 17-9. Давление влажного пара, имеющего начальную степень сухости $x_1=0,88$, уменьшается при дросселировании с 18 до 1,8 атм. Определить: состояние пара после дросселирования и изменение его параметров. На рис. 17-16 точка 1 определяется параметрами $p_1=18$ атм и $x_1=0,88$; точка 2, лежащая в пересечении горизонтали, проходящей через точку 1 и изобары давления 1,8 атм, соответствует состоянию пара после дросселирования. По положению точек 1 и 2 на диаграмме is находим:

$$t_1 = 206^\circ \text{C}; t_2 = 116^\circ \text{C}; x_2 = 0,943;$$

$$v_1 = 0,1 \text{ м}^3/\text{кг}; \quad v_2 = 0,91 \text{ м}^3/\text{кг};$$

$$s_1 = 1,410 \text{ ккал/кг} \cdot \text{град}; \quad s_2 = 1,642 \text{ ккал/кг} \cdot \text{град}.$$

Пример 17-10. Влажный пар при давлении 35 ата и степени сухости $x_1=0,96$ обращается путем дросселирования в сухой насыщенный пар. Определить давление пара после дросселирования.

На рис. 17-17 точка 1, лежащая в пересечении изобары давления 35 ата и линии постоянной степени сухости пара $x_1=0,96$, соответствует начальному состоянию пара. Точка 2, лежащая в пересечении горизонтали, проходящей через точку 1 и верхней пограничной кривой, соответствует состоянию пара после дросселирования.

По изобаре, проходящей через точку 2, находим, что $p_2=4 \text{ ата}$.

17-4. СМЕШЕНИЕ ПОТОКОВ ВОДЯНОГО ПАРА

Формулы, выведенные при рассмотрении процессов смешения газов, применимы и при смешении водяных паров. Так, при смешении паров в суммарном объеме справедлива формула

$$u = u_1 g_1 + u_2 g_2 + \dots,$$

а при смешении потоков пара (если пренебречь изменением скорости) формула

$$i = i_1 g_1 + i_2 g_2 + \dots$$

При выводе этих формул принималось, что процесс смешения осуществляется без теплообмена с внешней средой.

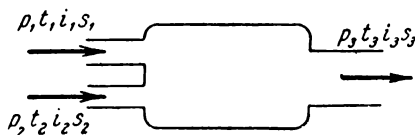


Рис. 17-18.

Из этих случаев большее значение имеет смешение потоков, осуществляемое во многих технических процессах, например в пароструйных аппаратах, смешивающих подогревателей и т. п.

Допустим, что происходит обратимое смешение двух потоков, доставляющих в единицу времени в камеру смешения (рис. 17-18) G_1 и G_2 [кг] водяного пара при параметрах $p_1, t_1, i_1, s_1, \dots$ и $p_2, t_2, i_2, s_2, \dots$, и определим параметры $p_3, t_3, i_3, s_3, \dots$ пара, образовавшегося при смешении потоков.

Для рассматриваемого случая смешения потоков пара будут иметь место следующие соотношения:

$$i_3 = i_1 g_1 + i_2 g_2 \text{ — уравнение баланса;}$$

$$s_3 = s_1 g_1 + s_2 g_2 \text{ — условия обратимости;}$$

и

$$g_1 + g_2 = 1,$$

где

$$g_1 = \frac{G_1}{G_1 + G_2} \quad \text{и} \quad g_2 = \frac{G_2}{G_1 + G_2}.$$

Поставленная задача весьма просто решается графическим методом с применением диаграммы is .

На диаграмме is наносятся по заданным параметрам точки 1 и 2, соответствующие состояниям пара в первом и во втором потоках до их смешения (рис. 17-19). Полученную при этом прямую линию 1—2 точкой 3 разбивают

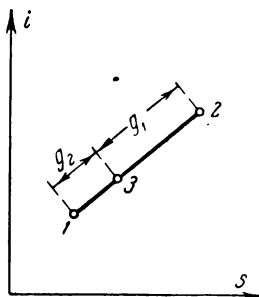


Рис. 17-19.

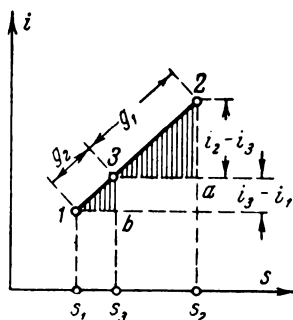


Рис. 17-20.

на два отрезка 1—3 и 3—2, которые между собой находятся в отношении g_2 к g_1 , тогда

$$\frac{1-3}{3-2} = \frac{g_2}{g_1}.$$

Точка 3 будет соответствовать состоянию пара после смешения.

По положению на диаграмме is точки 3 определяют обычным методом все параметры пара, образовавшегося после смешения потока.

Чтобы показать, что точка 3, найденная указанным методом, соответствует состоянию пара после смешения потоков, достаточно установить, что ее ордината и абсцисса удовлетворяют уравнениям смешения

$$i_3 = g_1 i_1 + g_2 i_2$$

и

$$s_3 = g_1 s_1 + g_2 s_2.$$

Из подобия треугольников $1b3$ и $3a2$ рис. 17-20 будем иметь:

$$\frac{2-\overline{a}}{3-\overline{b}} = \frac{2-\overline{3}}{3-\overline{1}} \text{ или } \frac{i_2 - i_3}{i_3 - i_1} = \frac{g_1}{g_2},$$

откуда

$$i_2 g_2 - i_3 g_2 = i_3 g_1 - i_1 g_1;$$

$$(g_1 + g_2) i_3 = i_1 g_1 + i_2 g_2$$

или

$$i_3 = i_1 g_1 + i_2 g_2. \quad (a)$$

Из подобия этих же треугольников также следует

$$\frac{a-\overline{3}}{b-\overline{1}} = \frac{2-\overline{3}}{3-\overline{1}} \text{ или } \frac{s_2 - s_3}{s_3 - s_1} = \frac{g_1}{g_2},$$

откуда

$$s_3 = s_1 g_1 + s_2 g_2. \quad (б)$$

Соотношения (а) и (б) показывают, что точка 3 действительно соответствует состоянию пара, который образуется после смешения потоков.

Необратимое смешение потоков пара. Так как смешение потоков представляет собой необратимый процесс, то конечное состояние пара (после смешения) должно удовлетворять уравнениям

$$i_3 = g_1 i_1 + g_2 i_2$$

и

$$s_3 = g_1 s_1 + g_2 s_2 + \Delta s,$$

где Δs — увеличение энтропии, вызванное необратимостью процесса смешения.

Эти уравнения показывают, что в рассматриваемом случае конечная точка $3'$ (необратимое смешение) располагается на горизонтальной линии, проходящей через точку 3 (обратимое смешение), и находится вправо от нее на расстоянии Δs (рис. 17-21).

В отдельных случаях точка $3'$ находится на диаграмме достаточно просто. Так, например, если $p_3 = p_2 = p_1 = p = \text{const}$, то точка $3'$ будет лежать в точке пересечения изобары давления $p = p_3 = p_2 = p_1$ и горизонтали, проходящей через точку 3 (рис. 17-22).

Смешение потоков пара при наличии теплообмена. Допустим, что при смешении потоков происходит сообщение пару теплоты Q . Состояние пара (точка $3''$) после смешения

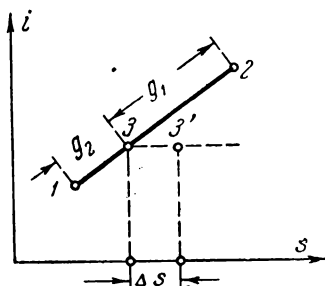


Рис. 17-21.

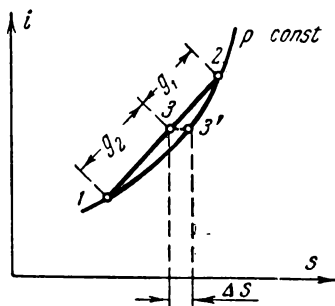


Рис. 17-22.

ния и сообщения теплоты будет определяться уравнениями

$$i_{3''} = i_1 g_1 + i_2 g_2 + q$$

и

$$s_{3''} = s_1 g_1 + s_2 g_2 + \Delta s,$$

где

$$q = \frac{Q}{G_1 + G_2}.$$

Способ нахождения на диаграмме ts точки $3''$, координаты которой будут соответствовать состоянию пара потока, образовавшегося после смешения и сообщения ему тепла, показан на рис. 17-23. Таким образом и в данном случае при нахождении конечной точки $3''$ исходной является точка 3 .

Этим же методом определяется состояние пара после смешения нескольких потоков. Решение проводится последовательным соединением потока за потоком. Сначала определяется состояние пара (точка 3) при смешении двух потоков, потом при присоединении третьего потока и т. д.

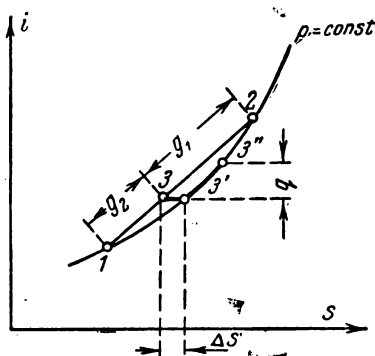


Рис. 17-23.

Пример 17-11. Поток влажного пара при давлении $p_1=10$ ата и степени сухости $x_1=0,95$ смешивается с потоком перегретого пара при давлении $p_2=p_1=10$ ата и температуре $t_2=350^\circ\text{C}$. Расходы влажного и перегретого пара составляют $G_1=0,25$ и $G_2=0,5$ кг/час. Конечное давление $p_3=p_2=p_1=10$ ата. Принимая, что смешение представляет собой необратимый процесс, определить состояние пара после

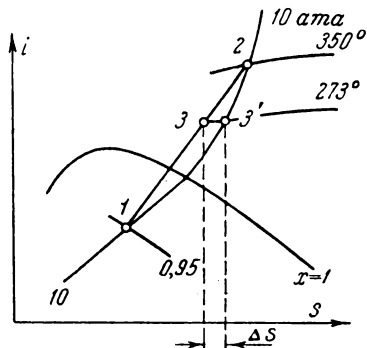


Рис. 17-24.

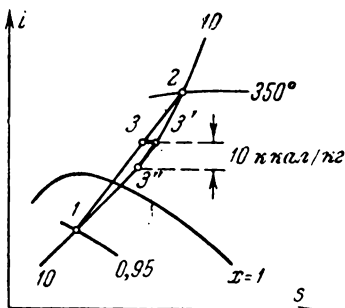


Рис. 17-25.

смешения и увеличение в этом процессе энтропии пара. Линию смешения 1—2 делим (согласно заданным расходам пара) в отношении 2 : 1, так что

$$\frac{1-3}{3-2} = \frac{2}{1}.$$

По положению точки 3' (рис. 17-24) находим, что в результате смешения образуется перегретый пар при давлении 10 ата и температуре 273°C . Энтропия пара увеличилась на $0,01$ ккал/кг·град.

Пример 17-12. Определить при условиях предыдущего примера состояние пара после смешения, если в камере смешения от пара отбиралось бы тепло, равное 10 ккал/кг.

Определив согласно (рис. 17-25) точку 3'' по ее положению на диаграмме is , находим, что после смешения и отнятия тепла имеется перегретый пар с температурой 252°C .

ГЛАВА ВОСЕМНАДЦАТАЯ ЦИКЛЫ ПАРСИЛОВЫХ УСТАНОВОК

18-1. ВВЕДЕНИЕ

Теплосиловые станции играют ведущую роль в общей энергетике СССР — они дают до 80% энергии, вырабатываемой в Советском Союзе. С созданием Куйбышевской (2,1 млн. кВт), Сталинградской (2,5 млн. кВт), Братской (4,5 млн. кВт), Красноярской (5 млн. кВт) и других круп-

нейших гидроэлектростанций в некоторой степени изменятся значения характерных составляющих энергетического баланса нашей страны. В нем несколько возрастет роль гидросиловых установок, но и тогда тепловые станции сохранят за собой ведущую роль. Одновременно с ростом мощности ГЭС по-прежнему будет возрастать мощность паровых электростанций. За семилетие мощность электростанций СССР будет увеличена более чем в 2 раза и главным образом за счет тепловых станций она будет доведена к 1965 г. до 110—112 млн. кВт.

Применение пара для получения работы ведет свое начало с очень далеких времен. Не останавливаясь на паровых атмосферных машинах, построенных Папином в 1698 г. и в том же году Сэвери, не получивших широкого применения, отметим атмосферную машину Ньюкомена, построенную в начале XVIII столетия. Машина Ньюкомена, бывшая лишь предвестником будущей паровой машины, получила широкое применение для откачивания воды из угольных копей.

60-е годы XVIII столетия ознаменовались важным событием в развитии паровой техники. В России на алтайских заводах талантливым изобретателем И. И. Ползуновым (1730—1766 гг.) была сконструирована и построена паровая машина оригинальной конструкции — она явилась первой паровой машиной, предназначавшейся не для откачки воды, а для заводских целей. Изобретение Ползунова, имеющее большое историческое значение, получило признание и заслуженную высокую оценку только после Великой Октябрьской социалистической революции. При Всесоюзной академии наук СССР учреждены премии имени И. И. Ползунова за лучшие работы в области теплотехники. Имя Ползунова присвоено Центральному научно-исследовательскому котлотурбинному институту.

Через несколько лет после создания машины Ползунова была построена паровая машина Уаттом, которая после ряда усовершенствований получила широкое применение в различных отраслях промышленности и на железнодорожном и водном транспорте.

Изобретение паровой машины обязано работе не одного поколения изобретателей. «Паровая машина была первым действительно интернациональным открытием, и этот факт в свою очередь свидетельствует об огромном историческом прогрессе»¹.

¹ Ф. Энгельс, Диалектика природы, Госполитиздат, 1952, стр. 81.

«Природа, — писал Карно, — повсюду предоставляя го-
рючий материал, дала нам возможность всегда и везде по-
лучать теплоту и сопровождающую ее движущую силу.
Развивать эту силу и приспособлять ее для наших нужд —
такова цель тепловых машин.

Изучение этих машин чрезвычайно интересно, так как
их значение весьма велико и их распространение растет
с каждым днем. Тепловая машина уже обслуживает наши
шахты, двигает наши корабли, углубляет гавани и реки,
кует железо, обрабатывает дерево, мелет зерно, тклет и пря-
дет наши ткани, переносит самые тяжелые грузы и т. д.

Паровые машины связывают народы земли, как если
бы они все жили в одном и том же месте. В самом деле,
уменьшить продолжительность, утомительность, ненадеж-
ность и опасности путешествий разве это не значит умень-
шить расстояние...».

Таблица 18-1

Годы	Суммарная мощность паро- силовых установок, л. с.
1840	1 650 000
1850	3 990 000
1860	9 380 000
1870	18 460 000
1880	34 150 000
1890	50 150 000

Паровая машина, дав
большие возможности для
увеличения мощности энер-
гетических установок, полу-
чила в XIX столетии быст-
рое и широкое распростра-
нение в самых разнообраз-
ных производствах.

Статистические данные,
приведенные в табл. 18-1,
показывают, насколько бы-

стро происходило внедрение в промышленности и на транс-
порте (за годы — 1840—1890) паровых машин. Как
видим, за каждое десятилетие того периода суммарная
мощность паросиловых установок возрастала примерно
в 2 раза. Паровая машина, способствовавшая в XIX столе-
тии необыкновенно высокому развитию и концентрации
промышленности, к концу этого столетия стала терять свое
ведущее значение как основного двигателя мощных тепло-
силовых установок.

Паровая машина, являясь по существу тихоходной и
маломощной, не могла уже обеспечить должную мощность
крупных предприятий, возникавших за этот период в ре-
зультате дальнейшего развития, объединения и concentra-
ции капиталистических предприятий (акционерные компа-
нии, тресты, монополии и пр.). На этой стадии развития
предприятий паровая машина в известной степени даже
тормозила их дальнейший рост. Силовые установки круп-

ных предприятий, оборудованных паровыми машинами, становились громоздкими, раздробленными, дорогостоящими, неудобными и малоэкономичными в эксплуатации. Так, например, на одном из крупнейших по тому времени бельгийских заводов было установлено 350 паровых машин с общей мощностью 20 000 л. с.

В связи с ростом промышленности и мощности отдельных предприятий назрела острая необходимость в реконструкции энергетического хозяйства и в создании новых мощных, быстроходных и экономичных двигателей. Эта необходимость вызывалась также еще и тем, что, начиная с 90-х годов прошлого столетия, в производство стала интенсивно внедряться электрическая энергия, выработка которой требовала высоких скоростей.

Электричество быстро стало основным видом энергии в производственных процессах, вызвав не только коренные изменения в их организации, но и полную реконструкцию энергетического хозяйства предприятий. Внедрение электричества и мощных первичных двигателей привело к объединению не только энергетического хозяйства отдельных предприятий, но и к созданию мощных электроцентральных станций для снабжения энергией целых промышленных районов. Это послужило одним из оснований к дальнейшему развитию предприятий и их производственной мощности. Новым быстроходным двигателем большой мощности, в котором остро нуждалась на этой стадии развития промышленность, явилась паровая турбина. С изобретением паровой турбины по существу началась новая эра в развитии энергетических установок. Вытеснив в начале XX столетия из многих отраслей производства поршневую машину, турбина, являющаяся величайшим изобретением конца XIX столетия, стала единственным двигателем крупных тепловых электростанций, открыв широкие возможности для дальнейшего их развития. Эту ведущую роль на тепловых электрических станциях турбина сохраняет и в настоящее время. Исключительно быстрое развитие суммарной мощности паросиловых установок при внедрении в промышленность паровых турбин иллюстрируется статистическими данными, приведенными в табл. 18-2.

Таблица 18-2

Годы	Суммарная мощность, л. с.
1896	66 100 000
1911	200 000 000
1924	300 000 000*

* В СССР за каждый год семилетки будет вводиться 11—12 млн. квт новой мощности.

В конце 80-х годов прошлого столетия была построена паровая турбина Парсонсом и почти одновременно с ним Лавалем. Паровая турбина Парсонса, построенная в 1885 г., имела мощность всего 6 л. с., а в 1913 г. была уже построена турбина мощностью 34 000 л. с. В дальнейшем техника конструирования и постройки мощных турбин развивалась еще более интенсивно, и в 20-х годах уже появились турбины мощностью 100 тысяч л. с. В настоящее время в СССР осваиваются турбины мощностью 200 тыс. кВт (первые две турбины были построены в 1958 г.) и ведутся работы по созданию турбин мощностью 300 и 600 тыс. кВт.

В России первая паровая турбина была построена в 1904 г. на Петербургском металлическом заводе. Но в общем дореволюционная Россия имела слабую паротурбинную промышленность, и в нее в основном турбины ввозились из-за границы. Исключительное развитие турбостроение получило после Великой Октябрьской социалистической революции. В СССР создана мощная паротурбинная промышленность. Отечественные заводы выпускают паровые турбины больших мощностей, работающие паром высоких параметров. В настоящее время по плану развития народного хозяйства ведутся работы по освоению в промышленной эксплуатации турбинных блоков мощностью 200 тыс. кВт на давлении пара 220 ата при температуре 600°С и введению в действие турбинных блоков мощностью 300 тыс. кВт на давлении пара 300 ата при температуре 650°С.

Темпы строительства паросиловых установок в СССР непрерывно увеличиваются, при этом происходит не только их количественное развитие, но и качественное, что является выполнением Директив XXI съезда КПСС.

На паросиловых установках освоено применение пара высоких параметров, регенеративного подогрева воды, повторного перегрева пара, комбинированной выработки электричества и теплоты.

Рассмотрению циклов современных паросиловых установок, установлению их термодинамических особенностей, определению термических к. п. д., а также выявлению в каждом отдельном случае основных факторов, от которых зависит величина термического к. п. д., посвящена настоящая глава курса. В основном метод вычисления термического к. п. д. циклов паросиловых установок тот же самый, что и метод, изложенный при исследовании газовых цик-

лов, но в отдельных деталях, а именно в методах вычисления теплоты q_1 и q_2 , имеются свои особенности. Обычно при исследовании паровых циклов определение изменения параметров пара и нахождение теплот q_1 и q_2 осуществляются по диаграмме *is*.

18-2. ЦИКЛ КАРНО

При рассмотрении цикла Карно (§ 5-3) было установлено, что в данном пределе изменения температуры цикл Карно обладает наибольшим термическим к. п. д., не зависящим от природы рабочего тела и определяемым в зависимости от температур источника и холодильника по формуле

$$\eta_t = 1 - \frac{T_2}{T_1},$$

где T_1 — абсолютная температура источника тепла;
 T_2 — абсолютная температура холодильника.

На рис. 18-1 изображен цикл Карно для насыщенного пара, состоящий из изотермического, а следовательно, и изобарного процесса парообразования ab , осуществляемого в котле, адиабатного расширения пара bc , проходящего в машине, неполной конденсации пара cd в конденсаторе, совершающейся при постоянной температуре и при постоянном давлении, и адиабатного сжатия влажного пара da , осуществляемого в насосе. Таким образом, паросиловая установка, работающая по циклу Карно, должна была бы состоять из котла, машины, конденсатора и насоса.

Термический к. п. д. цикла Карно при рабочем теле, являющемся насыщенным паром, может быть найден по формуле

$$\eta_t = \frac{q_1 - q_2}{q_1} = \frac{r_1(x_b - x_a) - r_2(x_c - x_d)}{r_1(x_b - x_a)},$$

которая для цикла, изображенного на рис. 18-1, осуществляемого при $x_a = 0$ и $x_b = 1$, примет вид:

$$\eta_t = \frac{r_1 - r_2(x_c - x_d)}{r_1}.$$

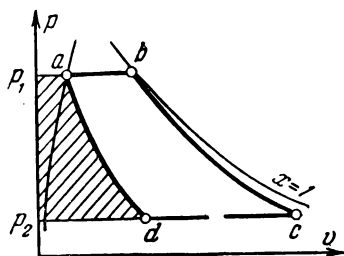


Рис. 18-1.

В этой формуле r_1 — теплота парообразования при начальном давлении p_1 , а r_2 — теплота парообразования при конечном давлении p_2 .

Перегретый пар при работе по циклу Карно в данном пределе изменения температур не имеет никаких термодинамических преимуществ перед насыщенным паром. На рис. 18-2 $abcd$ изображает цикл Карно для насыщенного пара, а $anmd$ — для перегретого пара. Нетрудно видеть, что термический к. п. д. этих циклов будет иметь одно и то же значение, определяемое по формуле.

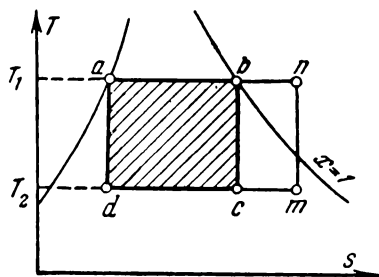


Рис. 18-2.

$$\eta_t = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

Цикл Карно вследствие некоторых особенностей в паросиловых установках не применяется. Эти особенности цикла Карно обуславливаются тем, что конденсация пара в нем при изотермическом сжатии cd осуществля-

ется неполностью, вследствие чего в последующем адиабатном процессе da сжимается не вода, а влажный пар, имеющий начальную степень сухости x_d . Сжатие же парообразного тела, имеющего достаточно большой начальный объем v_d , вызывает необходимость иметь громоздкую насосную установку, расходующую на сжатие пара значительную работу. На рис. 18-1 работа насоса изображается заштрихованной площадью.

Размеры цилиндра насоса и затрата работы на сжатие в нем влажного пара будут увеличиваться при повышении начального давления p_1 и уменьшении давления p_2 , т. е. при переходе к более выгодным температурным условиям, обеспечивающим большие значения термического к. п. д. цикла. При увеличении давления p_1 и уменьшении давления p_2 будет увеличиваться отношение $\frac{v_d}{v_c}$, определяющее соотношение объемов цилиндров насоса и машины.

Так, например, при $p_1 = 30$ *ата* и $p_2 = 1$ *ата* отношение $\frac{v_d}{v_c} = 0,36$, а при $p_1 = 60$ *ата* и $p_2 = 1$ *ата* отношение $\frac{v_d}{v_c} = 0,45$.

В силу изложенного за циклом Карно и в том случае, когда рабочим телом будет являться водяной пар, сохраняется лишь теоретическое значение как цикла, имеющего в рассматриваемых температурных условиях наибольшее значение термического к. п. д.

18-3. ОСНОВНОЙ ЦИКЛ ПАРОСИЛОВОЙ УСТАНОВКИ — ЦИКЛ РЕНКИНА

Насосная часть, которая по своим габаритам и мощности должна быть очень развитой при осуществлении в паросиловой установке цикла Карно, в значительной мере может быть уменьшена при условии частичного изменения цикла. Это достигается в том случае, если при изотермическом сжатии пара будет осуществляться полная его конденсация. При этих условиях в насосе будет происходить сжатие

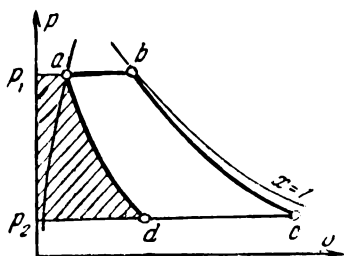


Рис. 18-3.

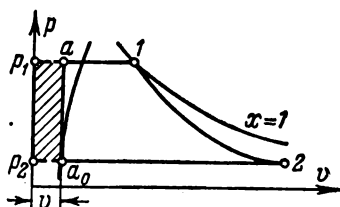


Рис. 18-4.

лишь воды (конденсата), а не влажного пара, как в цикле Карно, что и приводит к уменьшению объема цилиндра насоса, а также и к уменьшению работы, расходуемой на сжатие рабочего тела, в данном случае воды. Цикл такой паросиловой установки, называемый циклом Ренкина, при одинаковых температурных условиях будет иметь термический к. п. д. меньше к. п. д. цикла Карно.

На рис. 18-3 и 18-4 изображены для насыщенного пара при одинаковом изменении давления циклы Карно и Ренкина.

Во многих случаях работа насоса паросиловой установки, изображенная на рис. 18-4 заштрихованной площадью, настолько незначительна по сравнению с работой пара в машине, что ею можно пренебречь.

На рис. 18-5 изображена схема паросиловой установки

На схеме показаны: 1 — паровой котел; 2 — пароперегреватель; 3 — машина; 4 — конденсатор; 5 — насос.

На рис. 18-6 цикл паросиловой установки для перегретого пара представлен в системе координат Ts . При вычерчивании цикла обычно пренебрегают объемом воды как величиной, незначительной по отношению объема пара, и, кроме того, допускают, что изобары жидкости сливаются с нижней пограничной кривой.

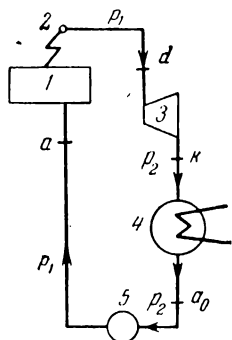


Рис. 18-5.

На рис. 18-6 ab — процесс нагревания воды в котле до температуры кипения при давлении p_1 ; bc — процесс парообразования в котле при давлении p_1 ; cd — процесс подсушки пара в перегревателе при давлении p_1 ; ed — процесс перегрева пара в перегревателе при давлении p_1 ; dk — процесс адиабатного расширения пара в машине; ka_0 — процесс конденсации пара в конденсаторе при давлении p_2 .

Термический к. п. д. цикла паросиловой установки. На рис. 18-7 приведена схема теплового баланса паросиловой установки, отнесенного к 1 кг пара. На этом рисунке q_1 — теплота, получаемая 1 кг пара в котле и перегревателе; Al — теплота, превращенная в цикле в работу; q_2 — теплота, отданная в холодильник (при

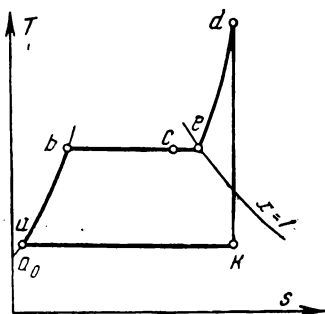


Рис. 18-6.

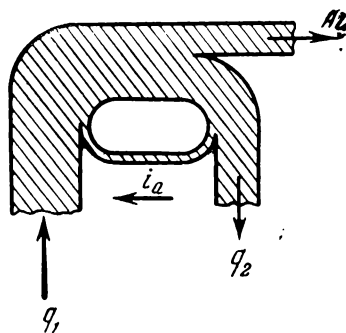


Рис. 18-7.

конденсации 1 кг пара в конденсаторе); i_a — теплота 1 кг конденсата, возвращаемого в котел.

Уравнение теплового баланса этого цикла будет иметь вид:

$$q_1 + i_a = Al + q_2 + i_a.$$

Термический к. п. д. цикла определяется по формуле

$$\eta_t = \frac{q_1 - q_2}{q_1}.$$

Теплота q_1 , сообщаемая пару в котле и перегревателе в изобарных процессах ab , bc и cd (рис. 18-6) находится по формуле

$$q_1 = i_d - i_a,$$

где i_d энтальпия острого перегретого пара при давлении p_1 и температуре t_1 , а i_a — энтальпия конденсата.

Теплота q_2 , отдаваемая в цикле в холодильник, т. е. теплота, отводимая от пара при его конденсации в изобарном процессе ka_0 , находится по формуле

$$q_2 = i_k - i_a,$$

где i_k — энтальпия отработавшего пара, а i_a — энтальпия конденсата.

При этих условиях теплота $q_1 - q_2$, превращенная в цикле в работу, будет равна:

$$q_1 - q_2 = (i_d - i_a) - (i_k - i_a) = i_d - i_k = h.$$

Следовательно, теплота, превращенная в цикле в работу, равняется разности энтальпий острого пара (до адиабатного его расширения в машине) и отработавшего пара (после расширения) или, иначе, равняется адиабатному теплопадению h .

Тогда термический к. п. д. цикла паросиловой установки найдется по формуле

$$\eta_t = \frac{q_1 - q_2}{q_1} = \frac{Al}{q_1} = \frac{i_d - i_k}{i_d - i_a} = \frac{h}{i_d - i_a}.$$

Обозначая энтальпию острого пара при давлении p_1 через i_1 , отработавшего пара при давлении p_2 — через i_2 и конденсата — через i'_2 , будем иметь:

$$\eta_t = \frac{i_1 - i_2}{i_1 - i'_2} = \frac{h}{i_1 - i'_2}. \quad (18-1)$$

Таким образом, термический к. п. д. цикла паросиловой установки равняется адиабатному теплопадению, деленному на разность энтальпий острого пара и конденсата.

Термический к. п. д. цикла паросиловой установки вычисляется обычно с помощью диаграммы $i-s$. При этом по параметрам острого пара p_1 и t_1 наносят на диаграмму $i-s$ точку 1 (рис. 18-8), соответствующую состоянию пара перед турбиной. Из точки 1 проводят вертикаль (адиабату) до пересечения в точки 2 с изобарой давления p_2 . Ординаты точек 1 и 2 определяют значения i_1 и i_2 , а следовательно, и $i_1 - i_2 = h$.

Подставляя в формулу (18-1) значение h , находим значение термического к. п. д. Теплосодержание конденсата i'_2 определяется по таблицам по заданному давлению p_2 .

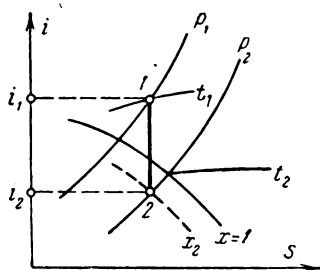


Рис. 18-8.

Расход пара на 1 л. с. ч. При многих расчетах паросиловых установок приходится определять удельный расход пара на 1 л. с. ч. или на 1 квт · ч. В частности, от удельного расхода пара и от общей мощности установки зависят размеры поперечных сечений ее трубопроводов и различных каналов, сопел, лопаток турбины и пр.

Удельный расход, так же как и термический к. п. д. цикла, зависит от параметров острого и отработавшего пара.

Чтобы вывести общую формулу удельного расхода пара, предварительно определим работу 1 кг пара за цикл при заданных условиях (p_1 , t_1 и p_2).

Работа 1 кг пара за цикл будет равна:

$$l = 427 (i_1 - i_2) = 427h \text{ [кдж/кг]}.$$

Тогда удельный расход пара (в кг/л. с. ч. и в кг/квт · ч) найдется по формулам

$$d = \frac{75 \cdot 3600}{427 (i_1 - i_2)} = \frac{632}{i_1 - i_2} = \frac{632}{h} \text{ [кг/л. с. ч.]} \quad (18-2)$$

и

$$d = \frac{860}{i_1 - i_2} = \frac{860}{h} \text{ [кг/квт · ч]}. \quad (18-2')$$

Формула термического к. п. д. цикла при учете работы насоса. При выводе формулы термического к. п. д. цикла паросиловой установки не принималась во внимание затрата работы на насос, что являлось допустимым при сравни-

тельно невысоких давлениях пара. При высоких давлениях, работа насоса, продолжая оставаться по величине относительно небольшой, уже может несколько влиять на величину к. п. д. В этом случае пренебрегать работой насоса будет уже нельзя, и термический к. п. д. должен вычисляться по следующей формуле:

$$\eta_t = \frac{Al}{i_1 - i'_a},$$

где l — полезная работа (рис. 18-4) равна работе турбины без работы насоса

$$l = l_t - l_n.$$

При адиабатном расширении пара в турбине ее работа в килокалориях будет равна:

$$Al_t = i_1 - i_2.$$

При адиабатном сжатии воды в насосе и при условии ее несжимаемости работа насоса в килокалориях будет равна:

$$Al_n = i_a - i'_2 = A \int_{p_2}^{p_1} v dp = Av \int_{p_2}^{p_1} dp = Av(p_1 - p_2),$$

тогда

$$Al = Al_t - Al_n = i_1 - i_2 - Av(p_1 - p_2).$$

Из выражения работы насоса определим значение энтальпии воды i_a в конце ее адиабатного сжатия в насосе:

$$i_a = i'_2 + Av(p_1 - p_2),$$

где i'_2 — энтальпия воды (конденсата) при выходе из конденсатора.

Подставляя найденные значения Al и i_a в формулу термического к. п. д. цикла, найдем:

$$\eta_t = \frac{i_1 - i_2 - Av(p_2 - p_1)}{i_1 - i'_2 - Av(p_2 - p_1)}. \quad (18-3)$$

Если пренебречь работой насоса, то формула (18-3) перейдет в формулу (18-1).

Атомные паросиловые установки. За последнее десятилетие в СССР и некоторых других странах были созданы

атомные электростанции, силовая часть которых оборудована паровыми турбинами. Производство пара в них осуществляется за счет тепла, выделяющегося при расщеплении веществ в реакторе.

Первая в мире атомная электростанция была построена в СССР в 1954 г. — ее создание явилось величайшим научным и техническим достижением мирового значения. Мощность этой электростанции 5 000 кВт.

Изучение особенностей ее успешной работы дает основание для постройки следующих более совершенных мощных электростанций.

Согласно решениям XX съезда КПСС в СССР началось строительство нескольких атомных электростанций.

XXI съезд КПСС подтвердил необходимость дальнейшего развития строительства атомных электростанций с различными типами реакторов.

1959 г. ознаменовался крупным достижением — вошел в строй первый атомный мощный ледокол «Ленин».

Производится строительство Ново-Воронежской атомной электростанции. Проектная мощность этой станции 420 тыс. кВт*.

Огромная концентрация атомной энергии в единице веса расщепляющегося вещества определяет основные особенности атомных силовых установок и их огромное значение. В связи с малым расходом расщепляющегося вещества в установках даже очень большой мощности атомные станции являются исключительно эффективными во многих областях техники.

На рис. 18-9 дана схема двухконтурной атомной установки с паровой силовой частью. На схеме 1 — реактор — в нем осуществляется процесс расщепления вещества, со-

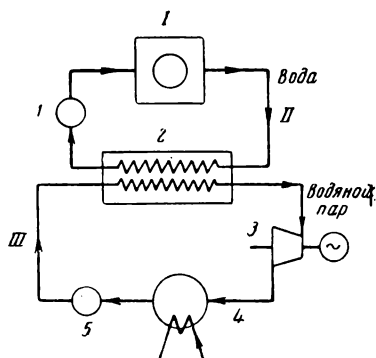


Рис. 18-9.

* В США до последнего времени наиболее мощной АЭС являлась Шиппингортская — 60 тыс. кВт, в которой теплоносителем является вода при 135 атм. В настоящее время в районе Чикаго построена Дрезденская АЭС; ее электрическая мощность составляет 180 тыс. кВт. В Англии АЭС в Колдер-Холле имеет мощность 70 тыс. кВт.

проводящийся выделением тепла; *II* — первый контур установки; *III* — второй контур установки.

В первом контуре установки циркулирует теплоноситель (в рассматриваемом случае вода высокого давления), воспринимающий тепло в реакторе и отдающий ее в парогенераторе 2 рабочему телу паросиловой установки. Циркуляция в первом контуре теплоносителя осуществляется насосом 1. Во втором контуре циркулирует рабочее тело (вода и водяной пар) паровой установки. В парогенераторе 2 вода, воспринимая тепло от теплоносителя, обращается в пар, который направляется к паровой турбине 3. Отработавший в турбине пар конденсируется в конденсаторе 4, после чего конденсат подается насосом 5 в парогенератор.

В рассмотренной установке теплоносителем является вода, но им может быть и другое вещество, например газ, расплавленный натрий или сплав натрия с калием и т. д. В качестве газового теплоносителя применяются углекислый газ, гелий и др. Вода как теплоноситель обладает тем недостатком, что даже при высоких давлениях, имея сравнительно низкие температуры кипения, не способна обеспечить высокие параметры рабочему телу — водяному пару. В результате паросиловая установка работает насыщенным паром при сравнительно низких давлениях и температурах. Так, например, в строящейся Ново-Воронежской атомной электростанции теплоноситель (вода) будет иметь давление 100 *ата*, рабочим же телом при этом будет насыщенный водяной пар при давлении 29 *ата*, а следовательно, при температуре 230°С. Чтобы получить рабочий пар более высокого давления, надо применять другой теплоноситель, имеющий более высокие температуры кипения.

На рис. 18-10 приведен цикл паросиловой установки, работающей насыщенным паром. В нем *abc* — процесс подогрева воды и частичное ее испарение в парогенераторе; *сk* — адиабатное расширение пара в турбине; *ka* — процесс конденсации пара в конденсаторе. Термический к. п. д. цикла паросиловой установки и расхода в ней пара на 1 *квт·ч* определяются по формулам (18-1) и (18-2):

$$\eta_t = \frac{i_1 - i_2}{i_1 - i_2'} \quad \text{и} \quad d = \frac{860}{i_1 - i_2} \quad [\text{кг/квт} \cdot \text{ч}].$$

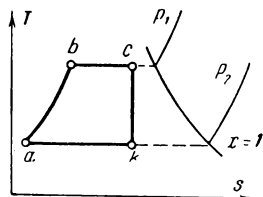


Рис. 18-10.

18-4. ВЛИЯНИЕ НА ВЕЛИЧИНУ ТЕРМИЧЕСКОГО К. П. Д. ЦИКЛА ПАРАМЕТРОВ ПАРА

Вопрос об увеличении к. п. д. паросиловой установки имеет исключительно большое значение. Увеличение к. п. д. даже на один процент для Советского Союза, обладающего паросиловым хозяйством колоссальной (и непрерывно возрастающей) суммарной мощности, приводит к огромной экономии топлива. Ввиду этого термодинамическое исследование циклов паросиловых установок, позволяющее выявить и научно обосновать условия, повышающие совершенство цикла, имеет весьма большое практическое

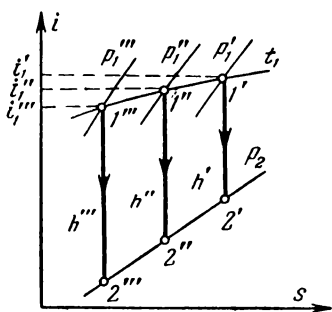


Рис. 18-11.

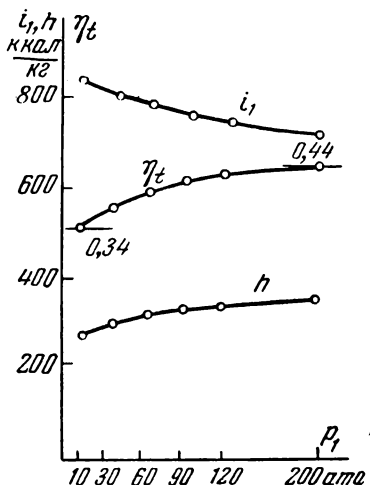


Рис. 18-12.

значение. Оно преследует также и другую цель, а именно: определение тех факторов, от которых зависит удельный расход пара. Уменьшение же удельного расхода пара приводит к сокращению размеров и веса установок, а следовательно, и к уменьшению расхода металла.

Влияние на термический к. п. д. цикла начального давления пара. На рис. 18-11 линии $1'-2'$, $1''-2''$ и $1'''-2'''$ являются графиками адиабатных процессов расширения пара в циклах при возрастающих начальных давлениях пара p_1' , p_1'' , p_1''' , ... и при одних и тех же (во всех случаях) значениях t_1 и p_2 .

В табл. 18-3 приведены значения i_1 , i_2 , i_2' , h , η_t и d , соответствующие различным начальным давлениям пара p_1 при p_2 и t_1 , равным 0,04 атм и 500°C . Значения i_1 ,

i_2 , h и t_2' найдены по диаграмме i_s , а величины η_t и d вычислены по формулам (18-1) и (18-2).

На рис. 18-12 даны кривые i_1 , h и η_t , построенные по данным табл. 18-3.

Таблица 18-3

Величины	При значениях p_1 , <i>ата</i>		
	10	60	200
i_1 , ккал/кг	830	817	775
i_2 , "	558	435	443
i_2' , "	28,6	28,6	28,6
h , "	272	322	332
η_t	0,34	0,41	0,44
d , кг/квт.ч	3,16	2,63	2,55

Из рассмотрения формулы (18-1), табл. 18-3 и рис. 18-11 и 18-12 следует, что при повышении начального давления пара p_1 термический к. п. д. цикла значительно увеличивается, а удельный расход пара уменьшается. Это обуславливается тем, что при возрастании начального давления p_1 уменьшается его энтальпия i_1 и увеличивается теплопадение h , а как одно, так и другое изменение приводит к увеличению термического к. п. д. Так, например, при переходе от $p_1 = 10$ *ата* к $p_1 = 200$ *ата* (табл. 18-3) термический к. п. д. увеличивается на 29%.

Указанное имеет исключительное значение для паросиловых установок пара высокого давления, применение которого особенно широко стало осуществляться с 20-х годов текущего столетия.

Освоению пара высоких параметров в СССР уделяется огромное внимание. Так, в пятилетнем плане на 1946—1950 гг. было записано: «Широко внедрить на электростанциях новейшую энергетическую технику — применение пара высокого давления и высокой температуры».

За последние три десятилетия на паросиловых установках СССР давление пара получило значительное увеличение. Так, если на электростанциях, строившихся по плану ГОЭЛРО, давление пара было 20 *ата*, то в шестой пятилетке оно доведено до 200 *ата* и в ближайшее время будут осваиваться давления порядка 300 *ата*.

Теоретическими же и экспериментальными исследованиями в СССР охватывается область давлений пара порядка 1 000 *ата* и выше.

Влияние на термический к. п. д. цикла начальной температуры пара. На рис. 18-13 линии 1'—2', 1''—2'' и 1'''—2''' являются графиками адиабатных процессов расширения пара в циклах с различными увеличивающимися начальными температурами пара t_1' , t_1'' и t_1''' , но с одинаковыми во всех случаях давлениями пара p_1 и p_2 .

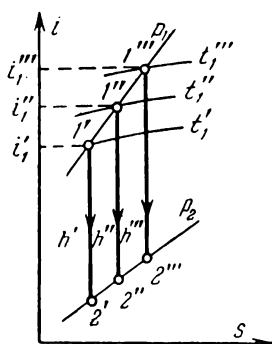


Рис. 18-13.

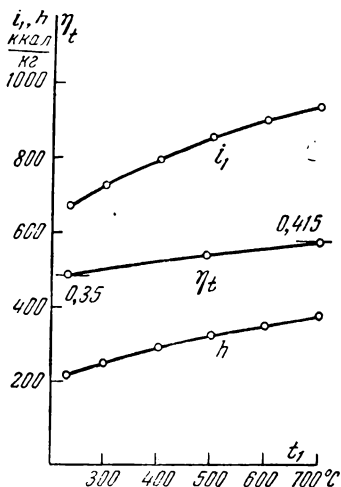


Рис. 18-14.

В табл. 18-4 приведены значения i_1 , i_2 , i_2' , h , η_t и d , найденные при различных t_1 и при $p_1 = 30$ *ата* и $p_2 = 0,04$ *ата*. На рис. 18-14 приведены кривые i_1 , h и η_t , построенные по данным табл. 18-4.

Из рассмотрения формул (18-1) и (18-2), табличных данных и рис. 18-13 и 18-14 следует, что при повышении начальной температуры пара происходит увеличение термического к. п. д. цикла. При этом повышение начальной температуры влияет на к. п. д. цикла тем интенсивнее, чем при большем начальном давлении это происходит.

Так, например, при изменении температуры пара от 400 до 500°С при начальном давлении 30 *ата* термический к. п. д. цикла увеличивается от 0,37 до 0,383, т. е. на 3,5%, а при том же изменении температуры, но при начальном давлении 200 *ата* он увеличивается от 0,418 до 0,444, т. е. на 6,2%. В обоих случаях конечное давление пара прини-

малось равным 0,04 *ата*. Таким образом, повышение начальной температуры особенно эффективно при применении пара высокого давления. Об этом свидетельствуют и кривые, приведенные на рис. 18-15.

Этим объясняется тот исторический факт, что развитие паросиловых установок неразрывно связано не только с повышением давлений, но и с повышением температуры пара.

Таблица 18-4

Величины	При значениях t_1 , °C				
	300	400	500	600	700
i_1 , ккал/кг	714	771	825	870	935
i_2 , "	470	418	520	540	558
i_2' , "	28,6	28,6	28,6	28,6	28,6
h , "	234	273	305	330	377
η_t	0,335	0,370	0,353	0,392	0,415
d , кг/квт.ч	3,55	3,14	2,73	2,59	2,26

Одновременно с увеличением термического к. п. д. цикла при повышении начальной температуры происходит уменьшение удельного расхода пара. Особенно значительное повышение начальной температуры пара осуществляется за последние десятилетия.

В настоящее время осваивается температура порядка 650° С и имеются основания к дальнейшему ее увеличению.

Влияние на термический к. п. д. цикла паросиловой установки конечного давления пара. На рис. 18-16 линии 1'—2', 1''—2'' и 1'''—2''' являются графиками адиабатного расширения пара при одних и тех же значениях p_1 и t_1 , но при различных значениях конечного давления пара p_2 .

В табл. 18-5 приведены при различных давлениях p_2 значения i_1 , i_2 , i_2' , h , η_t и d , вычисленные при начальном давлении $p_1 = 30$ *ата* и начальной температуре $t_1 = 500^\circ$ С.

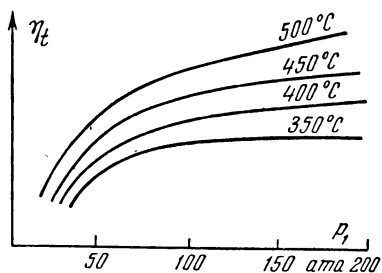


Рис. 18-15.

На рис. 18-17 приведены кривые i_1 , h и η_t , построенные по данным табл. 18-5.

Из рассмотрения формул, таблицы и рис. 18-16 и 18-17 следует, что понижение конечного давления пара p_2 значительно увеличивает термический к. п. д. цикла. Так, например, при уменьшении давления p_2 с 1 *ата* до 0,1 *ата* и до

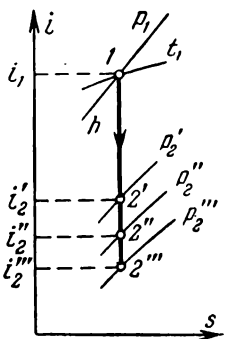


Рис. 18-16.

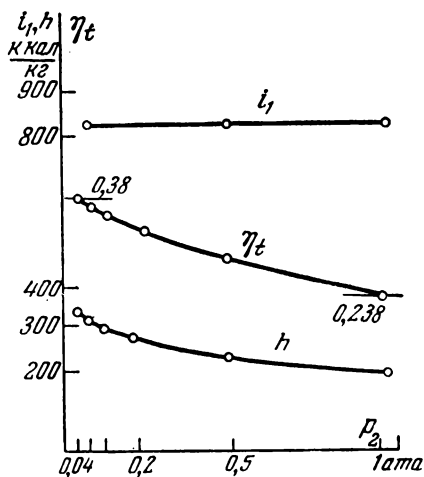


Рис. 18-17.

0,04 *ата* термический к. п. д. цикла соответственно увеличивается на 49 и на 60%.

Этим объясняется, что в конденсационных паротурбинных установках конденсация пара осуществляется при очень низких давлениях (p_2) — порядка 0,04—0,035 *ата*.

За последние 30—35 лет в результате увеличения начального давления и температуры пара, а также уменьше-

Таблица 18-5

Величины	При значениях конечного давления p_2		
	1 <i>ата</i>	0,1 <i>ата</i>	0,04 <i>ата</i>
i_1 , ккал/кг	825	825	825
i_2 , "	628	548	521
i_2' , "	—	45,4	23,6
h , "	197	277	304
η_t	0,238	0,355	0,381
d , кг/квт·ч . . .	4,35	3,12	2,72

ния его конечного давления достигнуто значительное увеличение термического к. п. д. цикла паросиловой установки. Так, например, если принять, что в начале XX столетия паросиловые установки работали при $p_1 = 12-14 \text{ ата}$, $t_1 = 250^\circ \text{С}$ и $p_2 = 0,2 \text{ ата}$, а современные установки работают при $p_1 = 200 \text{ ата}$, $t_1 = 600^\circ \text{С}$ и $p_2 = 0,04 \text{ ата}$, то за этот период термический к. п. д. цикла имеет увеличение с 0,26 до 0,46, т. е. на 77%.

Пример 18-1. Конденсационная турбина, работающая паром при давлении $p_1 = 90 \text{ ата}$ и температуре $t_1 = 500^\circ \text{С}$, имеет мощность $N = 25\,000 \text{ квт}$. Давление в конденсаторе $p_2 = 0,04 \text{ ата}$. Определить (не принимая во внимание работу насоса) термический к. п. д. цикла и часовой расход (теоретический) пара.

По диаграмме is водяного пара находим: $i_1 = 809 \text{ ккал/кг}$; $i_2 = 480 \text{ ккал/кг}$; $i'_2 = 28,67 \text{ ккал/кг}$. Термический к. п. д. цикла определяется по формуле

$$\eta_t = \frac{i_1 - i_2}{i_1 - i'_2} = 0,42.$$

Находим расход пара на 1 квт·ч:

$$d = \frac{860}{i_1 - i_2} = 2,61 \text{ кг/квт·ч}.$$

Часовой расход пара определяется по формуле

$$D = dN = 2,61 \cdot 25\,000 = 65,25 \text{ т/ч}.$$

Пример 18-2. Начальные параметры пара $p_1 = 60 \text{ ата}$ и $t_1 = 400^\circ \text{С}$. Давление в конденсаторе $p_2 = 0,04 \text{ ата}$. Определить:

- 1) термический к. п. д. цикла паросиловой установки;
- 2) термический к. п. д. цикла Карно при тех же температурных условиях;

$$3) \text{ относительный термический к. п. д., равный } \eta_{0t} = \frac{\eta_t}{\eta_t^k}.$$

По диаграмме is водяного пара находим:

$$i_1 = 758,7 \text{ ккал/кг}; i_2 = 470 \text{ ккал/кг}; i'_2 = 28,67 \text{ ккал/кг}.$$

1. Термический к. п. д. цикла паросиловой установки определяется по формуле

$$\eta_t = \frac{i_1 - i_2}{i_1 - i'_2} = 0,39.$$

2. Термический к. п. д. цикла Карно будет равен:

$$\eta_t^k = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{301}{673} = 0,55.$$

3. Относительный термический к. п. д. находится по формуле

$$\eta_{0t} = \frac{\eta_t}{\eta_t^k} = 0,71.$$

18-5. ЦИКЛ ПАРОСИЛОВОЙ УСТАНОВКИ ПРИ НЕОБРАТИМОМ АДИАБАТНОМ РАСШИРЕНИИ ПАРА

При рассмотрении в § 18-3 цикла паросиловой установки принималось, что в соплах турбины происходит адиабатное расширение пара без внутренних потерь (обратимое).

В действительности же этот процесс вследствие внутренних потерь является процессом необратимым.

Энергия, расходуемая на внутренние сопротивления (на внутреннее трение в самом паре и на внешнее о стенках канала), превращается в теплоту, которая и воспринимается паром при расширении.

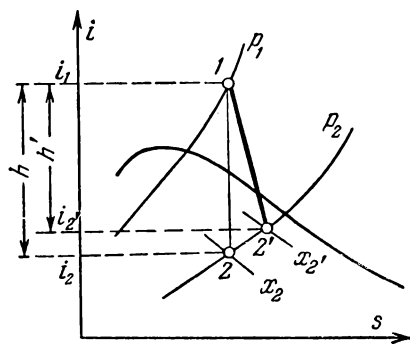


Рис. 18-18.

Частично эта теплота превращается в кинетическую энергию, а частично отдается паром в конденсаторе. Вследствие этого конечное состояние пара при необратимом расширении отличается при одном и том же изменении давления от конечного его состояния в случае обратимого расширения.

Действительный необратимый процесс расширения пара как процесс, в котором происходит увеличение энтропии, изобразится в координатах ts не вертикальной линией $1-2$, как для случая обратимого расширения, а некоторой наклонной линией $1-2'$ (рис. 18-18), которая является условным графиком необратимого процесса.

Нетрудно видеть, что при необратимом расширении пар в конечном состоянии (точка $2'$) имеет по отношению конечного состояния обратимого расширения (точка 2) большую степень сухости и большее значение энтропии и энтальпии. Таким образом,

$$s_{2'} > s_2; \quad i_{2'} > i_2 \quad \text{и} \quad x_{2'} > x_2,$$

при этом очевидно, что $h' < h$.

Сдвиг точки $2'$ вправо по изобаре конечного давления будет тем значительнее, чем больше будут при расширении пара внутренние потери.

Коэффициент полезного действия цикла паросиловой установки при внутренних потерях при расширении пара. На рис. 18-19 изображен цикл $abc12'da$ при необратимом расширении пара. Коэффициент полезного действия этого цикла определится по формуле

$$\eta'_t = \frac{q_1 - q_2}{q_1}.$$

Теплота q_1 , сообщаемая воде, а затем пару в изобарном процессе $abc1$, изобразится на рис. 18-19 площадью $eabck$, равной сумме площадей A и B , а теплота q_2 , отдаваемая паром в процессе $2'da$ в холодильник, изобразится площадью $n2'dae$, равной сумме площадей C и B . Таким образом,

$$q_1 = A + B; \quad q_2 = C + B,$$

тогда

$$\eta'_t = \frac{q_1 - q_2}{q_1} = \frac{(A + B) - (C + B)}{A + B} = \frac{A - C}{A + B}. \quad (a)$$

Нетрудно видеть, что термический к. п. д. цикла $abc12a$ при условии обратимого адиабатного расширения пара будет:

$$\eta_t = \frac{A}{A + B}. \quad (б)$$

Из сравнения формул (а) и (б) имеем, что

$$\eta'_t < \eta_t.$$

Таким образом, внутренние потери при необратимом расширении пара приводят к уменьшению термического к. п. д. цикла.

Из рассмотрения рис. 18-19 и 18-20 следует:

$$A = (i_1 - i_a) - (i_2 - i_a) = i_1 - i_2 = h; \quad B = i_2 - i_a;$$

$$C = i_{2'} - i_2;$$

при этом

$$q_1 = A + B = i_1 - i_a; \quad q_2 = C + B = i_{2'} - i_a;$$

$$q_1 - q_2 = i_1 - i_{2'} = h',$$

тогда

$$\eta'_t = \frac{q_1 - q_2}{q_1} = \frac{i_1 - i_{2'}}{i_1 - i_a} = \frac{h'}{i_1 - i_a}. \quad (18-4)$$

Внутренний относительный к. п. д. цикла. Отношение термического к. п. д. η'_t цикла при необратимом расширении пара к термическому к. п. д. η_t цикла при обратимом расширении (при одинаковых p_1 , t_1 и p_2) называется внутренним относительным к. п. д.

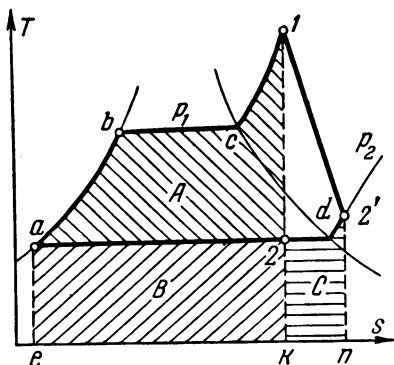


Рис. 18-19.

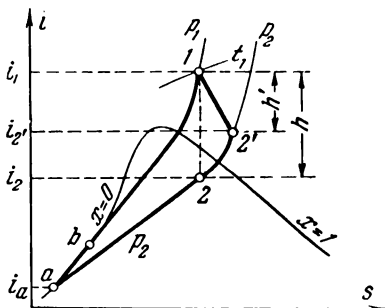


Рис. 18-20.

При значениях η_t и η'_t , равных:

$$\eta_t = \frac{A}{A+B} = \frac{h}{i_1 - i_a}; \quad \eta'_t = \frac{A-C}{A+B} = \frac{h'}{i_1 - i_a},$$

внутренний относительный к. п. д., обозначаемый через η_{oi} , будет равен:

$$\eta_{oi} = \frac{\eta'_t}{\eta_t} = \frac{h'}{h}. \quad (18-5)$$

Из этой формулы имеем:

$$h' = \eta_{oi} h. \quad (18-5')$$

Таким образом, адиабатное теплопадение h' при необратимом расширении пара равняется адиабатному теплопадению при обратимом расширении, помноженному на внутренний относительный к. п. д.

Из формулы (18-5) следует также

$$\eta'_t = \eta_{oi} \eta_t,$$

т. е. что термический к. п. д. цикла паросиловой установки при необратимом расширении равняется термическому к. п. д. цикла при обратимом расширении, помноженному на внутренний относительный к. п. д.

Точка $2'$, соответствующая конечному состоянию пара при необратимом адиабатном расширении, может быть найдена на диаграмме i s по значениям η_{oi} , p_1 , t_1 и p_2 следующим образом. Из точки 1 (рис. 18-21) проводится вертикаль $1-2$, на которой откладывается от точки 1 отрезок $1-3$, равный $h' = \eta_{oi} h$.

Из точки 3 проводится горизонталь $3-2'$ до пересечения с изобарой конечного давления p_2 .

Нетрудно видеть, что с увеличением внутренних сопротивлений, чему соответствует уменьшение внутреннего относительного к. п. д., уменьшается доля адиабатного теплопадения, переходящая в полезную работу цикла, и увеличивается теплота $i_{2'}$, отдаваемая в холодильник. При $\eta_{oi} =$

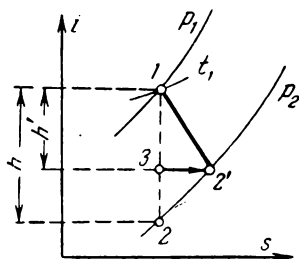


Рис. 18-21.

$=1$ будем иметь идеальный цикл паросиловой установки (при обратимом расширении пара).

Внутренним относительным к. п. д., зависящим от конструкции сопла и от режима его работы при термодинамических расчетах циклов, обычно задаются.

Пример 18-3. Начальные параметры пара $p_1=30$ ата и $t_1=450^\circ\text{C}$. Конечное давление $p_2=0,05$ ата. Определить параметры пара на выходе из турбины, если внутренний относительный к. п. д. $\eta_{oi}=0,82$.

На диаграмме i s водяного пара (рис. 18-21) находим положение точки $2'$, которая лежит в пересечении горизонтали $3-2'$ и изобары конечного давления p_2 . Положение точки 3 , лежащей на вертикали $1-2$, определяется отрезком

$$1-3 = h' = \eta_{oi} h = \eta_{oi} (i_1 - i_2).$$

По найденному на диаграмме i s положению точки $2'$ определяем параметры пара на выходе:

$$x_{2'} = 0,925; t_{2'} = 32,55^\circ\text{C}; v_{2'} = 26,6 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

При этих же условиях работы конечные параметры пара в цикле без внутренних потерь имели бы значения (точка 2)

$$x_2 = 0,835; t_2 = 32,55^\circ\text{C}; v_2 = 24,008 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

Таким образом, при наличии внутренних потерь происходит увеличение конечной степени сухости пара и его удельного объема.

Пример 18-4. По данным предыдущего примера составить тепловой баланс 1 кг пара для цикла паросиловой установки без внутренних потерь и для цикла с их учетом.

По расположению на диаграмме *is* водяного пара (рис. 18-21) точек 1, 2 и 2' находим:

$$i_1 = 798 \text{ ккал/кг}; i_2 = 515 \text{ ккал/кг};$$

$$i_{2'} = 566 \text{ ккал/кг}; i_a = 32,55 \text{ ккал/кг}.$$

Составляющие теплового баланса 1 кг пара при этих условиях приведены в табл. 18-6.

Таблица 18-6

Составляющие теплового баланса	Основной цикл паросиловой установки	Цикл с учетом потерь
Тепло, возвращенное в котел с конденсатом, ккал/кг . .	$i_a = 32,55$	$i_a = 32,55$
Тепло, сообщенное 1 кг пара, ккал/кг	$i_1 - i_a = 765,45$	$i_1 - i_a = 765,45$
Энтальпия острого пара, ккал/кг	$i_1 = 798$	$i_1 = 798$
Тепло, отданное в холодильник, ккал/кг	$i_2 - i_a = 482,45$	$i_{2'} - i_a = 533,45$
Тепло, превращенное в работу, ккал/кг	$i_1 - i_2 = 283$	$i_1 - i_{2'} = 232$

Таким образом, внутренние потери увеличивают при рассматриваемых условиях отдачу тепла в холодильник на 22% и уменьшают соответственно теплоту, превращаемую в работу на 9,5%.

Пример 18-5. Для условий предыдущего примера определить термический к. п. д. цикла и расход пара на 1 квт·ч (при наличии внутренних потерь). При найденных значениях теплосодержания пара имеем:

$$\eta_t' = \frac{h'}{i_1 - i_a} = \frac{798 - 566}{798 - 32,55} = 0,30;$$

$$d = \frac{860}{i_1 - i_{2'}} = \frac{860}{232} = 3,7 \text{ кг/квт·ч}.$$

18-6. ЦИКЛ С ВТОРИЧНЫМ ПЕРЕГРЕВОМ ПАРА

Исследование влияния на цикл паросиловой установки параметров пара (см. § 18-4) показало, что термический к. п. д. цикла увеличивается при повышении начального давления p_1 и при понижении конечного давления

p_2 , т. е. при осуществлении в установке глубоких расширений пара. Этим и объясняется тот факт, что паросиловые установки развиваются неуклонно в направлении освоения пара высокого давления при адиабатном расширении быстро теряет свой перегрев, обращаясь в насыщенный пар с большой степенью влажности. Это свойство пара высокого давления легко обнаруживается при рассмотрении диаграммы рис. 18-22, на котором представлено несколько графиков процессов расширения пара от различных начальных давлений p_1^I , p_1^{II} , p_1^{III} и p_1^{IV} до одного и того же конечного давления p_2 . Нетрудно видеть, что при повышении начального давления, чему на диаграмме соответствует переход от давления p_1^I к давлению p_1^{IV} , конечная степень влажности пара будет резко увеличиваться.

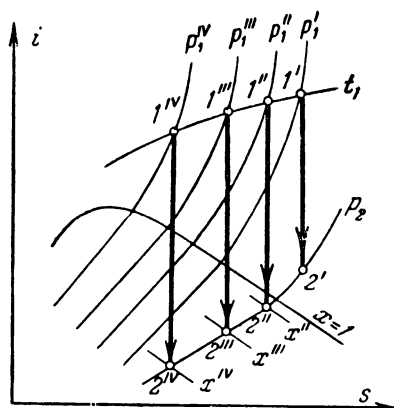


Рис. 18-22.

В табл. 18-7 приведены значения конечной степени влажности пара, соответствующие различным случаям адиабатного его расширения (найденные по диаграмме is). При составлении таблицы было принято, что конечное давление $p_2 = 0,04$ атм, а начальная температура пара $t_1 = 400^\circ \text{C}$.

Таблица 18-7

Начальное давление p_1 , атм	10	20	30	60	100	160
Конечная степень влажности пара, %	12	17	20	24	28	33

Данные табл. 18-7 и диаграммы (рис. 18-22) показывают, насколько значительно возрастает конечная степень влажности пара в зависимости от повышения начального

давления. Так, например, при увеличении начального давления от 10 до 160 *ата* конечная степень влажности пара возрастает от 0,12 до 0,33, т. е. больше чем в 2,5 раза.

Эта особенность паров высокого давления являлась одной из причин, затруднявших их освоение в конденсационных паросиловых установках, так как при работе очень влажных паров происходит значительный механический

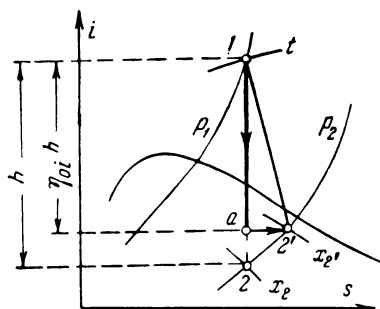


Рис. 18-23.

износ лопаток турбин выделяющимися каплями влаги. Обычно степень влажности пара при выходе из турбины не допускается больше 10—12%.

В действительных процессах расширения пара в турбинах их конечная степень влажности, как было показано в § 18-5, имеет меньшие значения, чем те, которые приведены в табл. 18-7 для слу-

чаев обратимых расширений пара. Уменьшение конечной степени влажности пара при необратимом расширении происходит тем в большей мере, чем значительнее внутреннее сопротивление, т. е. чем меньше внутренний относительный к. п. д.

В табл. 18-8 приведены значения конечной степени влажности пара при $\eta_{oi} = 0,80$; $p_2 = 0,04$ *ата* и $t_1 = 400^\circ\text{C}$.

Таблица 18-8

Начальное давление p_1 , <i>ата</i>	10	20	30	60	100	160
Конечная степень влажности пара, %	4,5	7,5	9	13,7	19	22,7

На рис. 18-23 показан способ определения по диаграмме *is* конечной сухости пара x_2 , при заданном значении η_{oi} . Для уменьшения в паросиловых установках конечной степени влажности пара (при применении паров высокого давления) осуществляются следующие мероприятия.

Повышение начальной температуры пара. Основным и наиболее эффективным мероприятием, способствующим

уменьшению конечной степени влажности пара, является повышение его начальной температуры.

На рис. 18-24 представлены графики адиабатного расширения пара с одним и тем же во всех случаях изменением давления от p_1 до p_2 [ата], но при различных начальных температурах, равных t_1^I , t_1^{II} , t_1^{III} и t_1^{IV} , из которых температура t_1^{IV} является максимальной.

Нетрудно видеть, что с возрастанием начальной температуры пара его конечная степень влажности после адиабатного расширения уменьшается.

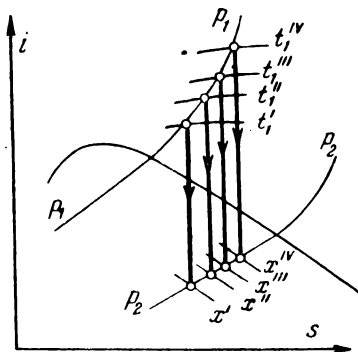


Рис. 18-24.

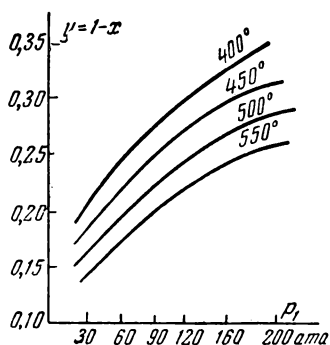


Рис. 18-25.

Значения конечной степени влажности пара, найденные по диаграмме is при различных начальных давлениях и температурах, но при одинаковых конечных давлениях $p_2 = 0,04$ ата и при $\eta_{oi} = 1$, приведены в табл. 18-9.

Данные табл. 18-9 показывают, насколько эффективно влияет повышение начальной температуры на уменьшение конечной степени влажности пара. Например, при 30 ата повышение температуры от 350 до 500°С сопровождается уменьшением конечной степени влажности пара от 0,21 до 0,14, т. е. на 33%.

На рис. 18-25 приведены кривые конечной степени влажности пара при начальных температурах 400, 450, 500 и 550°С и при различных начальных давлениях. Конечное давление принято равным 0,04 ата.

Из рассмотрения данных табл. 18-9 и диаграммы (рис. 18-25) следует, что повышение давления и повышение температуры оказывают противоположное влияние на ко-

Таблица 18-9

Начальная температура $t_1, ^\circ\text{C}$	Конечная степень влажности пара, %, при начальном давлении $p_1, \text{ атм}$					
	30	60	90	120	160	200
350	21,5	26,4	30,2	32,2	—	—
400	20	24	27	23,9	33	35,8
450	18	21,7	24,5	26,6	29,4	31,5
500	16	19,7	22,5	24,5	26,8	28,8
550	14	18	20,5	22,5	24,5	26,3

нечную степень влажности пара. При адиабатном расширении пара с повышением начального давления конечная степень влажности увеличивается, а с повышением начальной температуры значительно уменьшается. Этим объясняется тот факт, что пар высокого давления применяется в паросиловых установках обычно при высоких температурах перегрева.

Из изложенного следует, что одна и та же конечная степень влажности пара может быть получена при различных начальных давлениях, но при вполне определенных в каждом отдельном случае начальных температурах.

При повышении начального давления выбранная конечная степень влажности может сохраняться, если соответственно будет увеличиваться начальная температура.

Вторичный перегрев пара. Если начальная температура пара, равная 450—550° С, не обеспечивает получение допустимой конечной степени влажности пара, то применяют вторичный его перегрев. В этом случае полное расширение пара от давления p_1 до давления p_2 разбивают на два, а если этого будет недостаточно, то на несколько интервалов, каждый из которых осуществляется в отдельных секциях турбины. При этом после каждого расширения пара вводится добавочный промежуточный (вторичный) его перегрев. На рис. 18-26 представлены в координатах is график 1—2' полного расширения пара, если бы оно осуществлялось в одной секции турбины, и графики 1—с и d —2 последовательного расширения пара в отдельных секциях турбины с промежуточным его перегревом, графиком которого будет линия cd . Как показывает рис. 18-26, применение вторичного перегрева в значительной мере способно уменьшить конечную степень влажности пара. Введение вторичного перегрева фактически устраняет участок

расширения пара в области насыщенных паров, что имеет особенное значение при применении паров высокого давления.

Вторичный перегрев пара может осуществляться газами или острым паром.

На рис. 18-27 представлена схема паросиловой установки с одним вторичным перегревом пара. Применение нескольких промежуточных перегревов в значительной степени усложняет паросиловую установку.

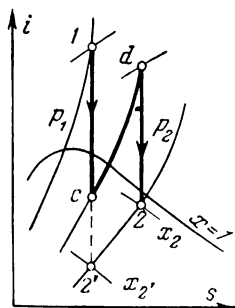


Рис. 18-26.

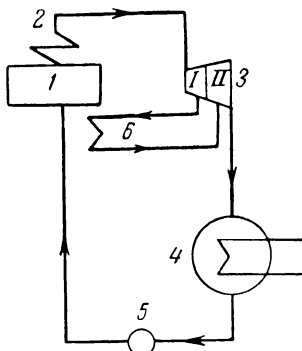


Рис. 18-27.

На рис. 18-27: 1 — котел; 2 — перегреватель; 3 — паровая турбина с двумя секциями (I и II); 4 — конденсатор; 5 — насос; 6 — вторичный перегреватель.

На рис. 18-28 представлен цикл с одним повторным перегревом в координатах Ts .

Термический к. п. д. цикла с вторичным перегревом пара. Теплота q_1 , сообщаемая пару в цикле, равна сумме теплот q'_1 и q''_1 , сообщенных ему в котельной установке и во вторичном перегревателе (в процессах $ab1$ и cd , рис. 18-28), определяется по формуле.

$$q_1 = q'_1 + q''_1 = (i_1 - i_a) + (i_d - i_c).$$

Теплота q_2 , отдаваемая паром в конденсаторе в процессе $2-a$, находится по формуле

$$q_2 = i_2 - i_a,$$

тогда теплота $q_1 - q_2$, превращенная в работу, будет равна:

$$q_1 - q_2 = [(i_1 - i_a) + (i_d - i_c)] - (i_2 - i_a).$$

или

$$q_1 - q_2 = (i_1 - i_c) + (i_d - i_2).$$

При этих условиях термический к. п. д. цикла с промежуточным перегревом пара определится по формуле

$$\eta_t = \frac{q_1 - q_2}{q_1} = \frac{(i_1 - i_c) + (i_d - i_2)}{(i_1 - i_a) + (i_d - i_c)} = \frac{h_1 + h_{II}}{(i_1 - i_a) + (i_d - i_c)}, \quad (18-6)$$

тогда термический к. п. д. цикла с двумя промежуточными перегревами пара (рис. 18-29) будет:

$$\eta_t = \frac{h_1 + h_{II} + h_{III}}{(i_1 - i_a) + (i_d - i_c) + (i_e - i_n)}. \quad (18-6')$$

Обычно при правильно выбранном давлении вторичного перегрева пара к. п. д. цикла при применении одного повторного перегрева увеличивается на 2—3,5%. С увеличением числа промежуточных перегревов к. п. д. цикла будет возрастать.

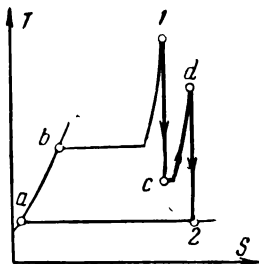


Рис. 18-23.

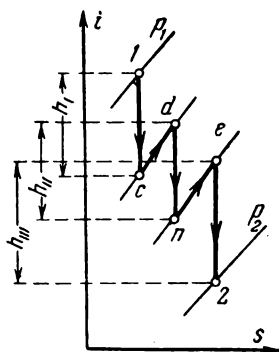


Рис. 18-29.

Расход пара на 1 кВт·ч при применении одного и двух вторичных перегревов определяется по формулам

$$d = \frac{860}{h_1 + h_{II}} \text{ [кг/кВт·ч]} \text{ и } d = \frac{860}{h_1 + h_{II} + h_{III}} \text{ [кг/кВт·ч]}. \quad (18-7)$$

При правильно выбранных давлениях повторного перегрева расход пара снижается и тем значительно, чем больше будет промежуточных перегревов.

Проведенный анализ циклов с промежуточным перегревом пара позволяет высказать следующее:

1. В циклах с промежуточным перегревом пара значительно уменьшается конечная степень влажности пара, что приводит к уменьшению износа лопаток последней ступени турбины, работающей в области низких давлений.

2. Снижается удельный расход пара, а следовательно, разгружаются в работе элементы установки.

3. Увеличивается термический к. п. д. цикла.

Повторный перегрев стал осуществляться в паросиловых установках в связи с применением паров высокого давления, что по времени относится к 20-м и к 30-м годам текущего столетия, но отдельные попытки его применения имели место и раньше.

Одной из первых паросиловых установок в СССР с промежуточным перегревом пара была Березниковская ТЭЦ (1931 г.). Параметры пара этой установки: $p_1=60 \text{ атa}$; $t_1=450^\circ\text{C}$; $p_2=0,04 \text{ атa}$. Давление пара при промежуточном перегреве равнялось 18 атa . Температура пара после вторичного перегрева 325°C .

Пример 18-6. Определить термический к. п. д. установки, имеющей промежуточный перегрев пара при 25 атa до температуры 400°C , если начальные параметры пара $p_1=130 \text{ атa}$, $t_1=500^\circ\text{C}$ и $p_2=0,04 \text{ атa}$. Внутренний относительный к. п. д. $\eta_{oi}=0,83$.

По диаграмме i s рис. 18-30 находим:

$$i_1 = 797 \text{ ккал/кг}; \quad i_{c'} = 692 \text{ ккал/кг}; \quad i_d = 733 \text{ ккал/кг};$$

$$i_{2'} = 505 \text{ ккал/кг},$$

тогда

$$h_1 = \eta_{oi}(i_1 - i_{c'}) = 87 \text{ ккал/кг}; \quad h_{II} = \eta_{oi}(i_d - i_{2'}) = 222 \text{ ккал/кг};$$

$$i_c = i_1 - h_1 = 710 \text{ ккал/кг}$$

и

$$\eta_t = \frac{h_1 + h_{II}}{(i_1 - i_a) + (i_d - i_c)} = 0,37.$$

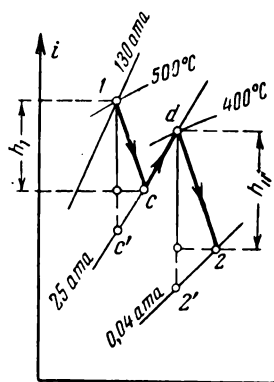


Рис. 18-30.

18-7. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕПЛОФИКАЦИИ

Рассмотрение цикла паросиловой установки, имеющей целью выработку лишь механической энергии, показало, что максимальное значение его термического к. п. д. даже при применении пара очень высоких параметров и конденсации отработавшего пара при низких давлениях не превышает 50%. Так, например, при $p_1=220 \text{ ата}$, $t_1=550^\circ \text{С}$ и $p_2=0,04 \text{ ата}$ имеем $\eta_t=0,46$. Следовательно, даже при самых благоприятных условиях конденсационные установки работают весьма несовершеннo, теряя в холодильнике (кон-

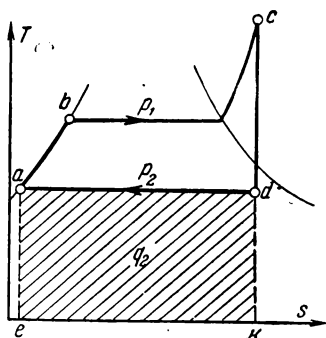


Рис. 18-31.

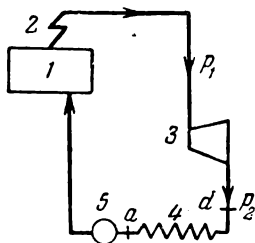


Рис. 18-32.

денсаторе) более 50% теплоты, сообщаемой пару. Это теплота q_2 , изображенная на рис. 18-31 площадью $kdae$, в конденсационных установках, имеющих очень глубокое расширение пара, не может быть использована для производственных целей, так как температура пара при выходе из машины при этих условиях очень низкая, равная примерно 30°С .

Если же повысить конечное давление пара p_2 , т. е. уменьшить глубину расширения, то при этом увеличится его конечная температура, и тогда теплота q_2 , обычно теряемая в конденсационных установках, может быть использована для тех или иных производственных целей — на нагревание отопительных приборов, для осуществления различных технологических процессов и пр. При этих условиях установка будет давать не только электрическую энергию, но и теплоту. Подобный принцип работы осуществляется в теплофикационных установках или, иначе, в теплоэлектроцентралях (ТЭЦ).

На рис. 18-32 приведена одна из возможных схем теп-

лофикационной установки. В этой установке, не имеющей конденсатора, пар из турбины, работающей с противодавлением p_2 , направляется к тепловым потребителям 4, которым отдается теплота q_2 , не использованная в машине.

Давление p_2 выбирается в этих установках в зависимости от производственных условий, при которых теплота должна отдаваться потребителям. Так, например, давление пара при снабжении теплом отопительных приборов обычно равняется 1,2—1,5 *ата*, а при обеспечении теплом различных производственных процессов оно составляет несколько атмосфер.

Необходимость повышения в теплофикационных установках давления p_2 отработавшего пара приводит к ухудшению выработки механической энергии, т. е. к ухудшению цикла $abcd$ и к уменьшению его к. п. д., равного:

$$\eta_t = \frac{q_1 - q_2}{q_1} = \frac{Al}{q_1}.$$

Но одновременно с этим в теплофикационной установке возрастает коэффициент общего использования тепла, определяемый по формуле

$$\eta = \frac{Al + q_2}{q_1}, \quad (18-8)$$

где Al — теплота, превращенная в работу;

q_2 — теплота, использованная для производственных целей.

При повышении давления пара соотношение в выработке электрической энергии и теплоты изменяется в сторону электрической энергии. Одновременно при этом происходит значительное увеличение термического к. п. д. цикла $abcd$. Так, например, при $p_1 = 20$ *ата*, $t_1 = 400^\circ \text{C}$, $p_2 = 2$ *ата* термический к. п. д. цикла равен 0,17, а при $p_1 = 100$ *ата*, $t_1 = 400^\circ \text{C}$ и $p_2 = 2$ *ата* он составляет 0,28. При этом при 20 *ата* на выработку электрической энергии расходуется $h_1 = 130$ *ккал/кг* (17%) и на тепловую 645 *ккал/кг* (83%), во втором же случае при 100 *ата* на электрическую энергию $h_2 = 178$ *ккал/кг* (28%) и на тепловую 562 *ккал/кг* (72%).

На рис. 18-33 кривая mn показывает изменение при повышении давления p_1 от 20 до 200 *ата* соотношения в выработке механической энергии и теплоты, т. е. изменение отношения $\frac{h}{q_2}$. При построении кривой mn давление p_2 принято равным 2 *ата*.

Таким образом, применение в теплофикационных установках пара высокого давления благоприятно влияет на их работу, увеличивая к. п. д. цикла, а следовательно, и выработку электрической энергии по отношению к теплоте, расходуемой на производственные цели. При комбинированной выработке электрической энергии и теплоты, обеспечивающей исключительно высокое использование теплоты, сообщенной пару, одновременно происходит и улучшение эксплуатационных условий работы турбин, выражающейся в том, что с повышением противодавления p_2 уменьшается степень влажности отработавшего пара (рис. 18-34). Увеличение же конечной степени сухости па-

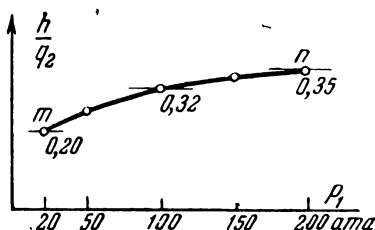


Рис. 18-33.

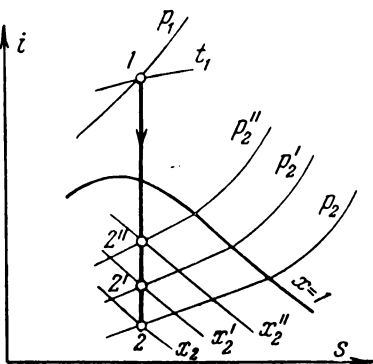


Рис. 18-34.

ра устраняет необходимость применения вторичного перегрева. Так, например, при увеличении противодавления p_2 от $0,04 \text{ атм}$ до $p_2'' = 2 \text{ атм}$ при $p_1 = 100 \text{ атм}$ и $t_1 = 400^\circ \text{С}$ степень сухости отработавшего пара увеличивается (при $\eta_{oi} = 1$) от $x_2 = 0,71$ до $x_2'' = 0,83$.

В дореволюционной России не имелось теплофикационных установок. В СССР теплофикационные установки, являющиеся наиболее совершенными энергетическими установками, начали создаваться при выполнении общего плана развития социалистического хозяйства при осуществлении планов первых пятилеток. Благодаря исключительному вниманию партии и правительства к развитию теплофикации Советский Союз занимает первое место в мире по числу и мощности ТЭЦ. Первая в Советском Союзе теплофикационная установка была осуществлена в 1924 г. в Ленинграде под руководством В. В. Дмитриева и Л. Л. Гинтера. Эта установка быстро стала развиваться

и в 1933 г. располагала уже сетью теплофикационных магистралей протяженностью более 40 км. Общий коэффициент использования теплоты в этой установке был равен $\sim 80\%$. С конца 20-х годов в строй стали вступать новые теплофикационные установки. В 1929—1930 гг. была включена в работу в Москве показательная ТЭЦ высокого давления, в 1931—1932 гг. — тепловая сеть МОГЭС, в 1931 г. — Березниковская ТЭЦ с давлением пара 60 *ата*. В течение первой пятилетки было построено 45 мощных ТЭЦ. Особенно широкое развитие теплофикации началось с 1931 г. после решения июньского Пленума ЦК ВКП(б). За период с 1929 по 1939 г. мощность ТЭЦ увеличилась с 60 000 до 1 710 000 *квт*, т. е. более чем в 28 раз. В законе о пятилетнем плане восстановления и развития народного хозяйства СССР (1946—1950 гг.) записано: «Широко внедрить на электростанциях новейшую энергетическую технику — применение пара высокого давления и высокой температуры, новейших теплофикационных турбин...».

Развитие и строительство в СССР ТЭЦ продолжает развиваться с непрерывно возрастающими темпами. В настоящее время мощность ТЭЦ достигла 12 млн. *квт*, а к 1965 г. она возрастет до 30 млн. *квт*.

Пример 18-7. Пар из противодавленческой турбины мощностью 6 000 *квт* при давлении $p_2=3$ *ата* поступает на производство. Конденсат возвращается в котельную при температуре насыщения. Начальные параметры пара $p_1=35$ *ата* и $t_1=435^\circ\text{C}$. Определить:

1) часовой расход пара;

2) соотношение электрической энергии и тепловой.

По диаграмме *is* водяного пара при $p_1=35$ *ата*, $t_1=435^\circ\text{C}$ и $p_2=3$ *ата* находим значения энтальпий пара на входе и на выходе из турбины: $i_1=788$ и $i_2=648$ *ккал/кг*. Определяем расход пара на 1 *квт* · ч:

$$d = \frac{860}{i_1 - i_2} = 6,14 \text{ кг/квт} \cdot \text{ч}.$$

Находим полный часовой расход пара:

$$D = dN = 6,14 \cdot 6\,000 = 36,84 \text{ т/ч}.$$

Расход тепла на силовую нагрузку (на 1 *кг* пара)

$$q_1 = i_1 - i_2 = 140 \text{ ккал/кг}.$$

Расход тепла для производственных целей (тепловая нагрузка)

$$q_2 = i_2 - i''_n = 648 - 132,88 = 515,12 \text{ ккал/кг}.$$

Таким образом, при рассматриваемых условиях силовая выработка составляет 27,1% от тепловой выработки энергии.

Пример 18-8. В паросиловой установке с противодавленческой турбиной тепловая выработка составляет 12 528 000 *ккал/ч*.

Начальные параметры пара $p_1=35$ ата и $t=435^\circ\text{С}$. Противодавление $p_2=2$ ата. Конденсат возвращается в котельную при $t_n=50^\circ\text{С}$. Определить мощность турбины и составить тепловой баланс для 1 кг пара.

Находим по диаграмме i s энтальпии пара:

$$i_1 = 788; i_2 = 630 \text{ ккал/кг.}$$

Определяем расход пара на 1 кВт·ч:

$$d = \frac{860}{i_1 - i_2} = 5,4 \text{ кг/кВт·ч.}$$

Находим теплоту, отдаваемую 1 кг пара для производственных целей (тепловая нагрузка):

$$q'' = i_2 - t_n = 630 - 50 = 580 \text{ ккал/кг.}$$

Определяем мощность турбины:

$$Q'' = q'' \cdot d \cdot N = 12\,528 \text{ ккал,}$$

откуда

$$N = \frac{Q''}{q'' \cdot d} = \frac{12\,528}{580 \cdot 5,4} = 4\,000 \text{ кВт.}$$

Тепловой баланс 1 кг пара:

- | | |
|--|-------------|
| 1. Тепло, возвращенное в котел с конденсатом | 50 ккал/кг |
| 2. Тепло, сообщенное 1 кг пара в котле и перегревателе | 738 ккал/кг |
| 3. Энтальпия пара на входе в турбину | 788 ккал/кг |
| 4. Тепло, превращенное в работу | 158 ккал/кг |
| 5. Тепло, отданное для производственных целей | 580 ккал/кг |

18-8. РЕГЕНЕРАТИВНЫЙ ЦИКЛ ПАРОСИЛОВОЙ УСТАНОВКИ

В современных паросиловых установках регенеративный цикл, рассмотренный в § 9-4, но в несколько измененном виде, имеет широкое применение. Отклонения от регенеративного цикла, осуществляемые в этих установках, речь о которых будет идти ниже, изменяют не только его физическую сущность, но и цели практического применения. Регенеративный цикл не только повышает термический к. п. д. паросиловой установки, но и в значительной мере оказывает влияние на ее конструкцию и эксплуатационные условия работы. В установке, работающей по регенеративному циклу, разгружаются в работе котел (в части подогрева воды) и последние ступени низкого давления турбины, через которые проходит лишь часть пара. Особенно этих циклов можно установить при рассмотрении цикла Ренкина и при выполнении условий, при которых последний может быть обращен в регенеративный.

Для обращения цикла Ренкина в цикл регенеративный необходимо, во-первых, заменить в нем процесс cd адиабатного расширения пара политропным процессом, график которого должен быть эквидистантным графику ab , и, во-вторых, теплоту, отнимаемую от пара в процессе ce , равную площади $nsek$, использовать для нагревания воды в процессе ab (рис. 18-35).

Нетрудно видеть, что практически в полной мере осуществить регенеративный цикл невозможно, так как нельзя создать процесс ce расширения пара с непрерывным отводом от него при этом теплоты на подогрев воды.

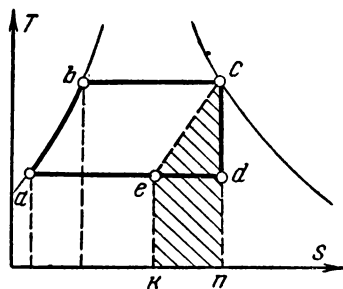


Рис. 18-35.

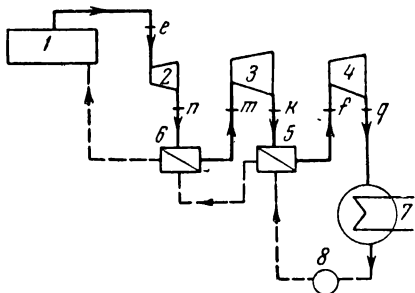


Рис. 18-36.

На рис. 18-36 представлена схема паросиловой установки, цикл которой (рис. 18-37) в некоторой мере приближается к регенеративному. В этой установке пар последовательно то подвергается расширению в отдельных ступенях турбины (2, 3 и 4), то направляется в подогреватели (6 или 5), в которых осуществляется отбор от него теплоты на нагревание питательной воды. Процессы расширения пара в ступенях турбины изображаются графиками cn , mk и fg , а процессы отдачи тепла паром в подогревателях — графиками nm и kf . При этом все тепло, отданное паром на подогрев воды, изобразится заштрихованной площадью $2nmkf/1$. При увеличении числа отводов пара, а следовательно, и числа ступеней турбины линия $cnmkfg$ будет приближаться к линии ce , эквидистантной линии ab . Термический к. п. д. цикла при увеличении числа отводов пара, возрастая, будет приближаться к к. п. д. соответствующего цикла Карно. Практически подобный принцип работы паросиловой установки из-за конструктивных и эксплуатационных трудностей не осуществляется.

[illegible]

в ступенях турбины. При этих условиях через отдельные ступени турбины будет протекать постепенно уменьшающееся количество пара.

На рис. 18-38 изображена схема паросиловой установки с тремя отборами пара на подогрев питательной воды. На рисунке означают: 3, 4, 5 и 6 — отдельные ступени турбины; 10, 11 и 12 — поверхностные подогреватели, в которых за счет теплоты некоторого количества отобранного пара происходит подогрев питательной воды; а, б и с — места отбора пара из турбины.

388

разбивается на четыре отдельных потока, работа каждого из которых осуществляется в определенных пределах изменения давления.

Обозначим количество пара (в долях килограмма первого отбора через g_1 , второго g_2 , третьего g_3 и поступающего в последнюю ступень турбины, а следовательно, и в конденсатор, g , тогда

$$g_1 + g_2 + g_3 + g = 1.$$

В поверхностных подогревателях пар и питательная вода разделены, и отдача теплоты от пара воде происходит через поверхности трубок, по которым она движется. При выбранных давлениях на отборах все параметры пара определяются по диаграмме is .

При расчете регенеративного цикла примем следующие обозначения:

1. Острый пар. Давление p_1 , температура t_1 и энтальпия i_1 .

2. Параметры пара первого отбора. Давление p' , температура насыщения t' , энтальпия i' , количество пара g_1 .

3. Параметры пара второго отбора. Давление p'' , температура насыщения t'' , энтальпия i'' и количество пара g_2 .

4. Параметры пара третьего отбора. Давление p''' , температура насыщения t''' , энтальпия i''' и количество пара g_3 .

5. Параметры пара перед конденсатором. Давление p_2 , температура насыщения t_2 , энтальпия i_2 и количество пара g .

6. Температура питательной воды t' .

7. Температура воды в питательном баке t .

Термический к. п. д. регенеративного цикла определяется по формуле

$$\eta_t = \frac{q_1 - q_2}{q_1} = \frac{Al}{q_1}.$$

Теплота q_1 , очевидно, будет равняться разности энтальпий свежего пара (острого) и питательной воды, которую можно принять равной температуре t' . Таким образом, $q_1 = i_1 - t'$.

Работа пара в цикле Al в ккал определится в соответствии с условиями его прохождения через отдельные ступени турбины по формуле

$$Al = Al_1 + Al_2 + Al_3 + Al_4;$$

$$Al = (i_1 - i') + (i' - i'')(1 - g_1) + (i'' - i''')(1 - g_1 - g_2) + (i''' - i_2)(1 - g_1 - g_2 - g_3)$$

или

$$Al = i_1 - i'g_1 - i''g_2 - i'''g_3 - i_2g.$$

Тогда формула термического к. п. д. примет вид:

$$\eta_t = \frac{Al}{q_1} = \frac{i_1 - i'g_1 - i''g_2 - i'''g_3 - i_2g}{i_1 - i'}. \quad (18-9)$$

При вычислении η_t энтальпии пара определяются по диаграмме is (рис. 18-39).

Расход пара 1 $квт \cdot ч$ определяется по формуле

$$d = \frac{860}{Al} = \frac{860}{i_1 - i'g_1 - i''g_2 - i'''g_3 - i_2g} \quad [квт/квт \cdot ч]. \quad (18-9')$$

При расчете регенеративного цикла при выбранных давлениях на отборах определяются количества пара,

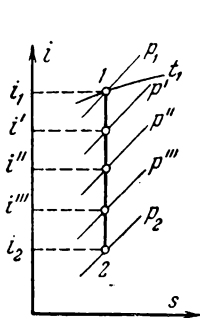
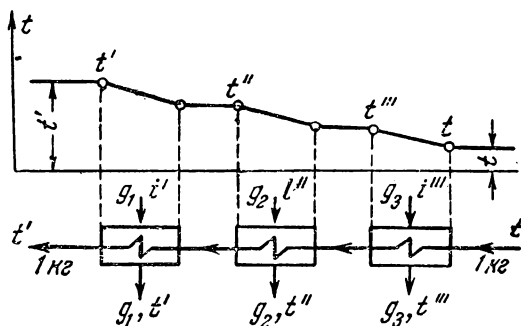


Рис. 18-39.



ватели. Кроме того, принимается, что пар, отдавая в подогревателях теплоту, конденсируется и что конденсат удаляется из подогревателей с температурой, равной температуре насыщения пара.

Уравнения теплового баланса подогревателей, составленные согласно данным рис. 18-40, имеют вид:

для первого подогревателя

$$g_3(i''' - t''') = t''' - t; \quad (б)$$

для второго подогревателя

$$g_2(i'' - t'') = t'' - t'''; \quad (в)$$

для третьего подогревателя

$$g_1(i' - t') = t' - t''. \quad (г)$$

В уравнения (а)–(г) входят пять вычисляемых величин, а именно: g_1 , g_2 , g_3 , g и t (температура питательного бака). Пятым уравнением при определении этих величин следует принять уравнение весового баланса, имеющее вид:

$$g_1 + g_2 + g_3 + g = 1. \quad (д)$$

Из уравнений (г) и (в) находим:

$$g_1 = \frac{t' - t''}{i' - t'} \quad \text{и} \quad g_2 = \frac{t'' - t'''}{i'' - t''}.$$

Для определения g_3 сложим почленно уравнения (б), (в) и (г), при этом получим:

$$g_1 i' + g_2 i'' + g_3 i''' - (g_1 t' + g_2 t'' + g_3 t''') = t' - t.$$

Так как на основании уравнения (а)

$$g_1 t' + g_2 t'' + g_3 t''' = t - g t_2,$$

то

$$g_1 i' + g_2 i'' + g_3 i''' - (t - g t_2) = t' - t.$$

Заменяя в этом уравнении g согласно равенству (д) через $1 - g_1 - g_2 - g_3$, получим:

$$g_1 i' + g_2 i'' + g_3 i''' - [t - (1 - g_1 - g_2 - g_3) t_2] = t' - t$$

или

$$g_1 (i' - t_2) + g_2 (i'' - t_2) + g_3 (i''' - t_2) = t' - t_2,$$

откуда

$$g_3 = \frac{t' - t_2 - g_1(i' - t_2) - g_2(i'' - t_2)}{i''' - t_2}.$$

Количество пара, проходящего через все ступени турбины и поступающего в конденсатор, определяется по формуле

$$g = 1 - (g_1 + g_2 + g_3).$$

Увеличение к. п. д. при применении регенеративного подогрева достигает 10—12%. При этом экономия тепла увеличивается с повышением начального давления пара. Это обуславливается в основе тем, что с повышением давления увеличивается температура кипения воды в котле, а следовательно, повышается предел возможного регенеративного подогрева.

Регенеративный подогрев воды влияет на конструкцию котельного агрегата. При его применении уменьшаются размеры тех элементов, в которых происходит подогрев воды.

Регенеративный подогрев воды начал широко осуществляться в конце 20-х и начале 30-х годов на новых мощных паросиловых установках, которые строились по плану первой пятилетки.

Температура регенеративного подогрева воды на первых установках доводилась примерно до 140°С; на Березниковской ТЭЦ вода подогревалась до 180°С, а на ТЭЦ ВТИ — до 200°С.

В общем применение регенеративного подогрева воды приводит к следующему:

1. Увеличивает к. п. д. паросиловой установки и тем в большей степени, чем выше начальное давление пара.

2. Уменьшает количество пара, проходящего через последние ступени турбины, а следовательно, уменьшает их проходные сечения и общие их габариты.

3. Устраняет необходимость применения экономайзеров, обогреваемых отходящими газами. При этих условиях теплота отходящих газов может быть использована на подогрев воздуха, поступающего в топку.

Пример 18-9. Паросиловая установка, схема которой приведена на рис. 18-38, имеет три отбора пара на подогрев питательной воды. Давление острого пара $p_1 = 30$ ата при температуре 400°С; давление в конденсаторе $p_2 = 0,04$ ата. Давление пара на отборах

$$p' = 10 \text{ ата}; p'' = 3 \text{ ата}; p''' = 0,5 \text{ ата}.$$

Определить:

- 1) количество пара на отборах;
- 2) работу 1 кг пара;
- 3) термический к. п. д. цикла установки;
- 4) повышение термического к. п. д. цикла при применении регенеративного подогрева воды;
- 5) расход пара на 1 кВт·ч.

По диаграмме is водяного пара согласно схеме рис. 18-39 находим энтальпии пара, а по таблицам насыщенных паров определяем температуры насыщения при давлениях 10; 3; 0,5; 0,04 *ата*.

Найденные значения энтальпии пара и температур даны в табл. 18-10.

Таблица 18-10

Давление, <i>ата</i>	Энтальпия, <i>ккал/кг</i>	Температура, °C
$p_1 = 30$	$i_1 = 771,4$	$t_1 = 400$
$p' = 10$	$i' = 702$	$t' = 179,04$
$p'' = 3$	$i'' = 643$	$t'' = 132,88$
$p''' = 0,5$	$i''' = 575$	$t''' = 80,86$
$p_2 = 0,04$	$i_2 = 498$	$t_2 = 28,64$

1. Определяем количество пара отдельных отборов (на 1 кг острого пара):

1) Первый отбор при 10 *ата*

$$g_1 = \frac{t' - t''}{i' - t'} = 0,088 \text{ кг (8,8\%)}$$

2) Второй отбор при 3 *ата*

$$g_2 = \frac{t'' - t'''}{i'' - t''} = 0,1 \text{ кг (10\%)}$$

3) Третий отбор при 0,5 *ата*

$$g_3 = \frac{t' - t_2 - g_1(i' - t_2) - g_2(i'' - t_2)}{i''' - t_2} = 0,06 \text{ кг (6\%)}$$

4) Количество пара, работающего в последней ступени турбины и поступающего затем в конденсатор, находится по формуле

$$g = 1 - (g_1 + g_2 + g_3) = 0,752 \text{ кг (75,2\%)}$$

Как видим, на подогрев питательной воды забирается 24,8% пара.

2. Работа, получаемая от 1 кг острого пара, находится по формуле

$$l = 427 (i_1 - g_1 i' - g_2 i'' - g_3 i''' - g i_2) \pm 100914,6 \text{ кдж}$$

В этой формуле $g_1 i'$, $g_2 i''$, $g_3 i'''$ — теплоты, отводимые с паром на отдельных отборах, а $g i_2$ — тепло, отдаваемое в холодильник.

Теплота, сообщаемая 1 кг пара, определяется по формуле

$$q_1 = i_1 - t' = 771,4 - 179,04 = 592,36 \text{ ккал/кг.}$$

В этой формуле i_1 — энтальпия острого пара, а t' — температура питательной воды, которая из последнего подогревателя выходит с температурой, равной температуре насыщения, соответствующей давлению первого отбора, т. е. 10 ата.

3. При найденных значениях l и q_1 термический к. п. д. цикла установки найдется по формуле

$$\eta_t = \frac{Al}{q_1} = 0,399.$$

Термический к. п. д. цикла установки, работающей при тождественных условиях, но не имеющий регенеративного подогрева питательной воды, будет равен:

$$\eta'_t = \frac{i_1 - i_2}{i_1 - t_2} = 0,368.$$

4. Таким образом, введение регенеративного подогрева воды повысило термический к. п. д. установки на 8,4%.

5. Расход пара на 1 квт·ч при регенеративном подогреве воды определяется по формуле

$$d = \frac{860}{Al} = 3,64 \text{ кг/квт·ч.}$$

18-9. ОБЩЕЕ ЗНАЧЕНИЕ ВОДЯНОГО ПАРА ВЫСОКИХ ПАРАМЕТРОВ

В настоящем параграфе дается обобщение данных о свойствах пара высоких параметров как рабочего тела паросиловых установок.

Из наиболее существенных особенностей пара высоких параметров как рабочего тела паросиловых установок (выявленных при исследовании паровых циклов) можно отметить следующие:

1. Применение пара высоких параметров значительно увеличивает термический к. п. д. и уменьшает удельный расход пара и тем в большей степени, чем выше будут его параметры p_1 и t_1 .

Диаграмма, приведенная на рис. 18-41, показывает, насколько значительно происходит изменение термического к. п. д. цикла и удельного расхода пара при увеличении его начального давления. При вычислениях η_t и d принято, что $p_2 = 0,04$ ата и $t_1 = 500^\circ \text{C}$.

2. Применение в паросиловых установках пара высоких параметров приводит к уменьшению их габаритов и веса. Это вызывается не только уменьшением при применении

паров высокого давления удельного расхода пара d [кг/квт·ч], но и весьма значительным при этом уменьшением его удельного объема v [м³/кг]. Уменьшение же как первой, так и второй величины приводит к еще большему уменьшению объема острого пара vd [м³/квт·ч], протекающего в единицу времени (час) через поперечное сечение паропроводов и различных каналов машин и приходящегося на единицу ее мощности. Уменьшение же объема пара,

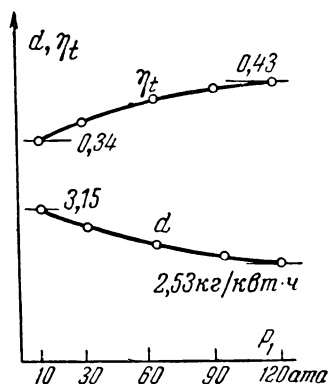


Рис. 18-41.

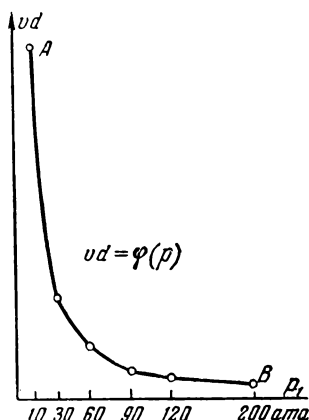


Рис. 18-42.

протекающего в единицу времени через поперечное сечение каналов, приводит к уменьшению их размеров.

В табл. 18-11 приведены значения v , d и произведения vd , вычисленные при различных начальных давлениях пара p_1 и при $t_1=500^\circ\text{C}$ и $p_2=0,04$ ата. На рис. 18-42 приведена кривая vd , построенная по данным табл. 18-11.

Таблица 18-11

Величины	При начальном давлении пара p_1 , ата					
	10	30	60	90	120	200
v , м³/кг	0,3609	0,1185	0,0578	0,03758	0,0274	0,0151
d , кг/квт·ч	3,15	2,81	2,66	2,58	2,55	2,53
vd , м³/квт·ч	1,1368	0,3329	0,1537	0,0969	0,0687	0,0382

Данные табл. 18-11 и диаграммы рис. 18-42 показывают, насколько значительно уменьшается объем пара vd при

увеличении начального давления пара. Так, например, при увеличении давления пара от 10 до 200 *ата* объем пара *vd* уменьшается от 1,1368 до 0,0382 *м³/квт·ч*, т. е. в 29 раз.

Значительное уменьшение размеров паросиловой установки при применении пара высокого давления привело к ряду попыток применения их на автотранспорте и даже в авиации.

3. Применение пара высокого давления приводит не только к уменьшению удельного расхода пара *d* [*кг/квт·ч*], но и к еще большему уменьшению произведения

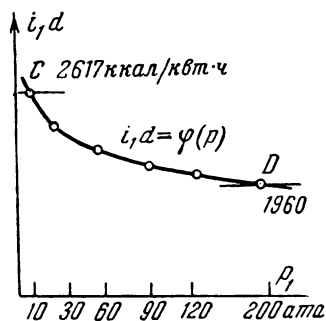


Рис. 18-43.

i₁d [*ккал/квт·ч*], которое является удельным расходом тепла за час на единицу мощности паросиловой установки. Это обуславливается тем, что при повышении давления *p₁* происходит уменьшение *d*, а также и уменьшение начальной энтальпии пара *i₁*. С уменьшением же при увеличении начального давления удельного расхода тепла *i₁d* уменьшается и расход топлива.

В табл. 18-12 приведены значения *i₁*, *d* и произведения *i₁d*, вычисленные при различных значениях начального давления и при *t₁*=500°С и *p₂*=0,04 *ата*.

На рис. 18-43 приведена кривая *CD*, выражающая зависимость удельного расхода тепла *i₁d* от начального давления, построенная по данным табл. 18-12.

Таблица 18-12

Величины	При начальном давлении пара <i>p₁</i> , <i>ата</i>					
	10	30	60	90	120	200
<i>i₁</i> , <i>ккал/кг</i>	831,0	825,8	817,6	809,0	800,5	775,4
<i>d</i> , <i>кг/квт·ч</i>	3,15	2,81	2,66	2,58	2,55	2,53
<i>i₁d</i> , <i>ккал/квт·ч</i>	2617	2320	2174	2087	2040	1960

Табличные данные и диаграмма свидетельствуют о значительном снижении удельного расхода тепла *i₁d* при увеличении начального давления пара. Так, например, при

увеличений начального давления от 10 до 200 *ата* (при $t_1=500^\circ\text{C}$ и $p_2=0,04$ *ата*) удельный расход тепла i_1d уменьшается от 2617 до 1960 *ккал/квт·ч*, т. е. на 21%.

Уменьшение удельного расхода тепла i_1d , происходящее при повышении начального давления пара, приводит не только к снижению расхода топлива, но и к уменьшению соответствующих поверхностей нагрева котельного агрегата, а следовательно, и его размеров.

4. При применении пара высокого давления существенно изменяется характер процесса получения пара в котельном агрегате, что влияет на конструкцию и работу его отдельных элементов.

Дело в том, что с увеличением давления изменяется соотношение между теплотой жидкости и теплотой парообразования, т. е. изменяется отношение $\frac{i'}{r}$, которое при этом

(за счет увеличения i' и значительного уменьшения r) увеличивается. На рис. 18-44 приведена кривая ED , устанавливающая зависимость отношения $\frac{i'}{r}$ от начального давления p_1 . При изменении давления от 10 до 200 *ата* отношение $\frac{i'}{r}$ возрастает от 0,37 до 2,8, т. е. в 7,6 раза.

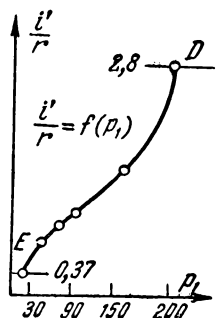


Рис. 18-44.

При возрастании же отношения $\frac{i'}{r}$ должна быть увеличена поверхность нагрева той части котла, в которой происходит подогрев воды, и уменьшена поверхность нагрева той части, в которой происходит парообразование.

5. Применение пара высокого давления в установках с регенеративным подогревом воды и в теплофикационных создаст исключительно благоприятные условия для их работы.

Применение в регенеративных паросиловых установках пара высоких параметров ввиду высоких соответствующих температур кипения, а также ввиду возрастания при высоких давлениях роли процесса подогрева воды, о чем говорилось в предыдущем пункте, значительно расширяет область для организации регенеративного подогрева воды.

С углублением же процесса регенерации увеличиваются экономичность цикла и его термический к. п. д.

В теплофикационных установках при повышении давления пара увеличивается отношение $\frac{h}{q_2}$, т. е. увеличивается выработка электрической энергии по отношению тепловой, что имеет большое эксплуатационное значение, о чем и было сказано в § 18-7. Увеличение отношения $\frac{h}{g_2}$ при возрастании давления пара весьма значительно; так, например, при изменении давления от 20 до 200 *атм* (при противодавлении 2 *атм*) отношение $\frac{h}{q_2}$ увеличивается от 0,20 до 0,35, т. е. на 75%.

Особенности пара высокого давления как рабочего тела паросиловых установок обеспечили ему широкое применение, которое в будущем возрастет еще в большей мере. Пар высокого давления имеет огромное значение для паросилового хозяйства Советского Союза. Это обуславливает то исключительное внимание, которое уделяется в Советском Союзе общей проблеме применения пара высоких параметров и изучению его физических свойств и особенностей.

18-10. БИНАРНЫЕ ЦИКЛЫ

В § 5-3 было установлено, что физические свойства тел не влияют на термический к. п. д. цикла Карно, устанавливающего в соответствии со вторым законом термодинамики наивысшее возможное превращение теплоты в работу. Термический к. п. д. цикла Карно при данных температурных условиях принимает для всех тел одно и то же значение, зависящее лишь от температур источника тепла и холодильника.

Совсем другое положение имеется для цикла паросиловой установки, термодинамические особенности которого в значительной мере зависят от природы рабочего тела и от его физических свойств. Даже для одного и того же тела, но при различных агрегатных состояниях (насыщенный пар или перегретый) термический к. п. д. цикла паросиловой установки имеет при одинаковых температурных условиях различные значения. Таким образом, при осуществлении этого цикла далеко не безразлична природа рабочего тела. Нетрудно показать, что совершенство этого цикла

определяется в известной мере теплоемкостью рабочего тела в жидком состоянии.

Чем меньше теплоемкость жидкости, тем меньше будет изменение при нагревании ее энтропии, определяемое по формуле

$$\Delta s = \int_{273}^{T_H} \frac{cdT}{T}.$$

При уменьшении же изменения энтропии жидкости изменяется положение в системе координат Ts нижней пограничной кривой, а следовательно, и общий вид цикла. Из двух пограничных кривых ab и ab' (рис. 18-45), соответствующих различным жидкостям, линия ab' будет принадлежать жидкости, имеющей меньшую теплоемкость. При увеличении же крутизны нижней пограничной кривой, т. е. при приближении ее к вертикали, степень совершенства цикла и его относительный термический к. п. д. (вследствие большей заполняемости цикла Карно) будет увеличиваться.

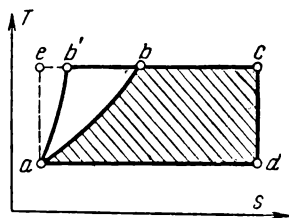


Рис. 18-45.

Другими особенностями рабочего тела, влияющими на цикл, являются характер зависимости температуры кипения от давления и величина параметров критического состояния. Применение тел, имеющих при высоких давлениях низкие температуры кипения, приводит к очень высоким давлениям в установке, а использование тел с низкими критическими температурами заставляет применять перегрев пара. В общем степень совершенства цикла повышается при применении рабочих тел, обладающих: меньшими теплоемкостями жидкостей; высокими критическими температурами; высокими температурами кипения при невысоких давлениях; параметрами, благоприятствующими реализации верхних и нижних температур цикла.

Рассмотрим, насколько полно удовлетворяют этим требованиям водяной и ртутный пар.

Водяной пар по своим физическим свойствам как рабочее тело паросиловых установок обладает многими существенными недостатками. Значительная величина энтальпии отработавшего водяного пара (при низких давлениях,

применяемых в установках) при невысоких значениях адиабатного теплопадения приводит к сравнительно низким термическим к. п. д. цикла даже при высоких давлениях и высоких температурах перегрева. Так, например, возможное максимальное значение термического к. п. д. цикла паросиловой установки будет для насыщенного водяного пара равно лишь 0,40, а для перегретого 0,46 и это при применении очень высоких давлений и высоких температур и глубоких разрежений в конденсаторе. Незначительная величина термического к. п. д. цикла для насыщенного пара определяется сравнительно низкой критической температурой этого пара, равной всего 374,2° С.

К существенным недостаткам водяного пара относится также очень неблагоприятное соотношение между температурами насыщения и соответствующими им давлениями, выражающееся в крайне небольшом увеличении температуры даже при значительном повышении давления. Так, например, при повышении давления от 1 до 225 *ата*, т. е. в 225 раз, температура насыщенного водяного пара увеличивается всего от 99,09 до 374° С. Вследствие этого, несмотря даже на сравнительно невысокие верхние температуры цикла, а следовательно, и низкие термические к. п. д. в установках, работающих водяным паром, приходится применять очень высокие давления, вызывающие удорожание оборудования и многие технические затруднения при его эксплуатации. Помимо этого, цикл паросиловой установки для водяного пара значительно отклоняется от соответствующего цикла Карно, и тем в большей мере, чем выше будет давление пара. В этом направлении на цикл оказывает влияние расположение в системе координат Ts линии подогрева жидкости, являющейся из-за большой теплоемкости воды слишком пологой.

Физические свойства водяного пара не являются благоприятными также для реализации верхних температур паросиловых установок. Металлы, применяемые в современных турбинных установках, обеспечивают надежную работу их элементов при температурах, равных 600° С и даже выше. Как видим, водяной насыщенный пар с критической температурой 374° С не в состоянии обеспечить эти верхние температуры паросиловых установок, что вызывает необходимость применения перегретых паров. Что же касается обеспечения нижних температур цикла, то в этом отношении свойства водяного пара являются вполне благоприятными. Нижним пределом для температур в пароси-

ловых установках является температура воды в естественных водоемах, посредством которой и создается температурный режим холодильников (конденсаторов). Температура отработавшего пара, поступающего в конденсатор, должна быть близка к температуре охлаждающей воды, которую в среднем можно принять равной 20—25° С. Этим температурам водяного насыщенного пара соответствуют давления порядка 0,03—0,04 *ата*. Современная техника вполне позволяет осуществлять в конденсаторах подобные давления.

Итак, рассмотрение физических свойств водяного пара подтверждает, что пар как рабочее тело паросиловых установок имеет очень существенные недостатки, особенно в области верхних температур цикла.

Пары ртути обладают перед водяным паром некоторыми существенными преимуществами, особенно в области высоких температур, для которых физические свойства водяного пара неблагоприятны. Цикл паросиловой установки для паров ртути ввиду невысокой теплоемкости ртути хорошо заполняет в координатах Ts цикл Карно. Теплоемкость ртути, равная в среднем всего 0,033 *ккал/кг·град*, в 30 раз меньше теплоемкости воды. К благоприятным физическим свойствам ртути относится также и то, что она имеет чрезвычайно высокую критическую температуру, равную 1400° С. Кроме того, ртуть обладает очень высокими температурами кипения даже при низких давлениях. Так, например, при 1 *ата* ртуть кипит при 355° С, а при 10 *ата* при 515,5° С. Следовательно, для этого интервала давлений температуры кипения ртути значительно превосходят температуры кипения воды. Максимальная температура насыщенного водяного пара, равная 374,15° С, получается при давлении 225,65 *ата*, тогда как эта же температура для ртутных паров получается при давлении, в 160 раз меньшем, т. е. при давлении 1,4 *ата*. В связи с этими физическими особенностями ртути верхние температуры порядка 550—600° С, осуществляемые в паросиловых установках, реализуются, во-первых, при применении насыщенных паров ртути и, во-вторых, при невысоких давлениях, равных 10—12 *ата*. Таким образом, при использовании ртутных паров для получения верхних температур не требуется даже их перегрева. Насыщенные пары ртути обладают благодаря очень высокой критической температуре большим температурным резервом для реализации верхних температур, значительно более высоких, чем

550—600° С. Эта особенность ртути имеет также исключительно большое значение для обеспечения теплом технологических производственных процессов, осуществляемых при высоких температурах.

Совсем иное положение наблюдается при использовании ртутных паров в области нижних температур цикла. Здесь физические свойства ртути и, в частности, ее высокие температуры кипения даже при низких давлениях оказываются весьма неблагоприятными. Действительно, для достижения нижних температур, равных 25—30° С, давление отработавших паров ртути должно было бы быть равным $\sim 0,000003$ *ата*. Реализация в установке подобных давлений практически неосуществима. При нижних же давлениях 0,03—0,04 *ата*, создаваемых в конденсаторах, пары ртути имеют слишком высокие температуры, равные 207,6—216,9° С. При таких высоких нижних температурах цикла при применении ртутных паров его термический к. п. д. будет весьма незначительным.

Таким образом, в известной мере физические свойства ртути и воды в части реализации верхних и нижних температур цикла паросиловых установок противоположны друг другу. Свойства ртути благоприятны в области верхних температур цикла и не благоприятны в области нижних температур; свойства воды, наоборот, не благоприятны в области верхних температур и вполне благоприятны в области нижних температур. Эти особенности ртути и воды привели к идее создания комбинированных ртутно-водяных циклов. Установки, работающие подобными циклами, называют бинарными. В этих установках в области верхних температур рабочим телом является ртуть, а в области нижних температур — вода.

Коэффициент полезного действия бинарных циклов значительно выше к. п. д. пароводяных циклов, осуществляемых при наиболее совершенных термодинамических условиях, т. е. при высоких параметрах водяного пара и низких давлениях в конденсаторах. Так, например, максимальное значение термического к. п. д. пароводяного цикла не превышает 40—45%, тогда как к. п. д. ртутно-водяного цикла доходит до 60%.

Статистические данные показывают, что расход топлива в бинарных установках на 10—15% меньше, чем в паросиловых установках, даже в случае, если они работают водяным паром очень высоких параметров.

Заметим, что термический к. п. д. бинарного ртутно-во-

дяного цикла (при температурах порядка 500°C) выше не только термического к. п. д. цикла поршневого двигателя внутреннего сгорания при сжигании топлива при $p=\text{const}$, но и термического к. п. д. цикла газовых турбин (при $p=\text{const}$), осуществляемых при значительно более высоких температурах. Так, значения термического к. п. д. цикла двигателя внутреннего сгорания и цикла газовых турбин при максимальных температурах порядка 1800°C соответственно равны 0,56 и 0,60.

Особое значение бинарные установки имеют для теплоэлектроцентралей, имеющих комбинированную выработку электрической энергии и теплоты. На ТЭЦ, работающих водяным паром, отношение $\frac{h}{q_{21}}$ (т. е. отношение выработки

электрической энергии к выработке тепловой) очень неблагоприятно (см. § 18-7). Так, согласно диаграмме рис. 18-33, выработка электрической энергии в зависимости от начального давления пара составляет от 20 до 35% от количества теплоты, используемой для отопительных целей (при изменении начального давления пара от 20 до 200 *ата*). В бинарных установках для отопительных целей можно использовать лишь теплоту отработавшего водяного пара, так как теплота отработавшего ртутного пара используется в самой установке на образование водяного пара. Мощность же пароводяной турбины обычно равна половине мощности всей бинарной установки. Вследствие этого в бинарных теплофикационных установках значительно возрастает (по сравнению с ТЭЦ водяного пара) выработка электрической энергии, что для обычных условий работы ТЭЦ благоприятно.

Приведенные данные показывают, что бинарные ртутно-водяные циклы обладают некоторыми преимуществами перед другими циклами.

Бинарные циклы. Схема бинарной установки представлена на рис. 18-46. В этой установке ртутный пар из котла 1 поступает в ртутно-паровую турбину 2. Из турбины отра-

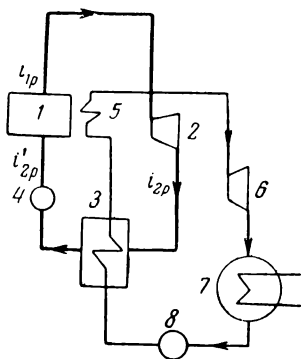


Рис. 18-46.

ботавший ртутный пар при высокой температуре поступает в конденсатор 3, охлаждаемый водой. Конденсат ртутного пара из конденсатора 3 насосом 4 или самотеком подается в котел 1.

Конденсатор 3 ртутного пара является одновременно паровым котлом для воды. Водяной насыщенный пар из котла 3, пройдя через перегреватель 5, поступает в пароводяную турбину 6. Отработавший водяной пар направляется в конденсатор 7, из которого конденсат насосом 8 подается в котел 3.

В некоторых установках конденсат водяного пара перед паровым котлом нагревается в экономайзерах, обогреваемых отходящими газами ртутного котла.

Одним из основных вопросов при расчете бинарных циклов является определение весового соотношения в них ртути и воды. Обозначая это соотношение через m , найдем:

$$m = \frac{i''_{1в} - i'_{2в}}{i_{2р} - i'_{2р}},$$

где m — количество ртути, кг, приходящееся на 1 кг воды;

$i''_{1в}$ — энтальпия насыщенного пара при выходе из водяного котла;

$i'_{2в}$ — энтальпия конденсата водяного пара при входе в водяной котел;

$i_{2р}$ — энтальпия отработавшего ртутного пара при входе в конденсатор;

$i'_{2р}$ — энтальпия конденсата ртутного пара при выходе из конденсатора.

При выводе этой формулы принято, что тепло m [кг] отработавшего ртутного пара расходуется на парообразование 1 кг водяного пара. В среднем в ртутно-водяных циклах на 1 кг воды приходится 10 кг ртути, но в общем величина m зависит от параметров ртутного и водяного пара. Так, например, при параметрах ртутного пара $p_1 = 6$ ата и $p_2 = 0,06$ ата, а водяного пара $p_1 = 20$ ата, $t_1 = 450^\circ \text{C}$ и $p_2 = 0,04$ ата найдем:

$$m = \frac{i''_{1в} - i'_{2в}}{i_{2р} - i'_{2р}} = \frac{668 - 28,6}{62 - 7,63} = 11,7 \text{ кг}.$$

При вычислении m энтальпия i_{2p} определяется по диаграмме is для ртутного пара, а энтальпия i'_{2p} конденсата этого пара берется по таблицам ртутного пара. Энтальпия водяного пара $i'_{1в}$ и конденсата $i'_{2в}$ берется по таблицам водяного пара.

На рис. 18-47 изображен бинарный цикл в Ts -координатах. Нетрудно видеть, что бинарный цикл по сравнению с пароводяным циклом обладает лучшей заполняемостью цикла Карно, а следовательно, и более высокой степенью термодинамического совершенства.

Термический к. п. д. бинарного цикла вычисляется по формуле

$$\eta_t = \frac{AL}{Q_1} = A \frac{m l_p + l_b}{m(i_{1p} - i'_{2p})},$$

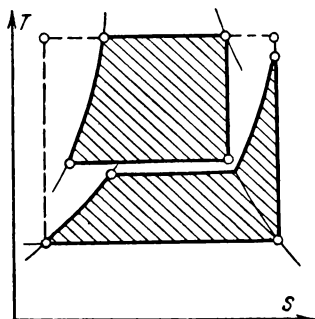


Рис. 18-47.

где $Q_1 = m(i_{1p} - i'_{2p})$ — тепло, сообщаемое в котле m [кг] ртути;

$Al_p = i_{1p} - i_{2p} = h_p$ — работа 1 кг ртутного пара;

$Al_b = i_{1в} - i_{2в} = h_b$ — работа 1 кг водяного пара. Величины h_p и h_b определяются по диаграммам is ртутного и водяного пара.

Тогда

$$\eta_t = \frac{m(i_{1p} - i_{2p}) + (i_{1в} - i_{2в})}{m(i_{1p} - i'_{2p})} = \frac{m h_p + h_b}{m(i_{1p} - i'_{2p})}. \quad (18-11)$$

В результате преобразований формула (18-11) примет вид:

$$\eta_t = \eta_p + \eta_b - \eta_p \cdot \eta_b, \quad (18-12)$$

где $\eta_p = \frac{i_{1p} - i_{2p}}{i_{1p} - i'_{2p}}$ — термический к. п. д. ртутного цикла;

$\eta_b = \frac{i_{1в} - i_{2в}}{i_{1в} - i'_{2в}}$ — термический к. п. д. водяного цикла.

Термический к. п. д. бинарного цикла в целом зависит от термических к. п. д. ртутного и водяного циклов, на зна-

чение которых влияют, как было показано в § 18-4, начальные и конечные параметры пара.

На основании практических данных эксплуатации бинарных установок и теоретических исследований комбинированных циклов принимается, что оптимальное давление отработавшего ртутного пара лежит в пределах 0,10—0,15 *ата*, чему соответствует температура 250—265° С. Начальное давление ртутного пара в бинарных установках, находящихся в эксплуатации, равняется 5—10 *ата*, чему соответствует температура 459—516° С, очень близкая к предельной допустимой верхней температуре (560—600° С) паросиловых установок. Начальное давление водяного пара этих установок лежит в пределах 15—30 *ата* при температуре перегрева 250—400° С.

Первая бинарная ртутно-водяная паросиловая установка была построена в США в 1923 г.

ГЛАВА ДЕВЯТНАДЦАТАЯ

ЦИКЛЫ ХОЛОДИЛЬНЫХ МАШИН. ТЕПЛОВОЙ НАСОС

19-1. ОБЩИЕ СООТНОШЕНИЯ

Для поддержания в каком-либо теле температуры более низкой, чем температура окружающей среды, необходимо от этого тела отводить во внешнюю среду определенное количество теплоты. Подобный процесс осуществляется в холодильных установках. В них тепло, отводимое от охлаждаемого тела, воспринимается рабочим телом — холодильным агентом, которое затем отдается окружающей среде.

Этот процесс создается посредством обратного цикла при затрате внешней работы. Если тепло, отдаваемое в обратном цикле телом низкой температуры, обозначить через q_0 , а тепло, воспринимаемое в нем телом более высокой температуры, через q_1 , то согласно первому закону термодинамики будем иметь:

$$q_1 = Al + q_0,$$

где l — работа, расходуемая на осуществление обратного цикла.

Количество тепла Q , которое в холодильной установке отводится от охлаждаемого тела в единицу времени (обычно в час), называется холодопроизводительностью.

Эффективность цикла холодильной установки определяется холодильным коэффициентом, равным отношению q_0 — тепла, отведенного от холодного тела, к затраченной работе l .

Тогда

$$\varepsilon = \frac{q_0}{Al} . \quad (19-1)$$

Между термическим к. п. д. прямого цикла η_t и холодильным коэффициентом ε обратного цикла имеется следующее соотношение:

$$\varepsilon = \frac{1}{\eta_t} - 1 . \quad (19-2)$$

Формула (19-1) позволяет определить работу l , необходимую для осуществления обратного цикла. Из этой формулы имеем:

$$l = \frac{q_0}{A\varepsilon} . \quad (19-3)$$

Если холодопроизводительность установки будет Q [ккал/ч], то теоретическая мощность ее двигателя найдется по формуле

$$N = \frac{L}{75 \cdot 3600} = \frac{Q}{75 \cdot 3600 \cdot A \cdot \varepsilon} = \frac{Q}{632 \cdot \varepsilon} \text{ [л. с.]} . \quad (19-4)$$

Для обратного цикла Карно формулы (19-1), (19-3) и (19-4) принимают следующий вид.

Формула холодильного коэффициента для цикла Карно

$$\frac{q_1}{q_0} = \frac{T_1}{T_0}$$

или

$$\frac{q_1 - q_0}{q_0} = \frac{T_1 - T_0}{T_0} ,$$

тогда

$$\varepsilon = \frac{q_0}{q_1 - q_0} = \frac{T_0}{T_1 - T_0} . \quad (19-5)$$

Формула (19-5) показывает, что холодильный коэффициент обратного цикла Карно зависит лишь от низшей

температуры T_0 и от температуры окружающей среды T_1 . Он возрастает с увеличением низшей температуры и с уменьшением температуры среды.

Формула работы и мощности для цикла Карно будет иметь вид:

$$l = \frac{q_0}{A_\epsilon} = \frac{q_0}{A} \frac{T_1 - T_0}{T_0} \quad (19-3')$$

и

$$N = \frac{Q}{632_\epsilon} = \frac{Q}{632} \frac{T_1 - T_0}{T_0}. \quad (19-4')$$

19-2. КОМПРЕССИОННЫЕ ХОЛОДИЛЬНЫЕ МАШИНЫ

Наиболее распространенными холодильными машинами являются компрессионные, которые могут быть воздушными и паровыми. В паровых компрессионных холодильных машинах рабочим телом являются вещества, имеющие низкие температуры кипения, — аммиак, фторхлорпроизводные метана и этана — фреоны, углекислота, сернистый ангидрид, хлорметил и др.

Из них наибольшее применение имеет аммиак. За последние годы получили широкое применение фреоны.

Вода как рабочее тело не используется в паровых холодильных машинах. Это объяс-

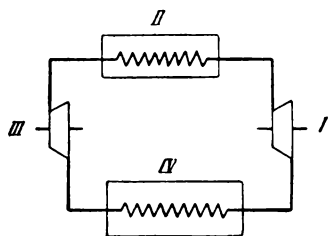


Рис. 19-1.

няется тем, что низким температурам ее кипения соответствуют очень низкие давления, не осуществимые в машинах. Так, например, температуре кипения воды, равной 2°C , соответствует давление порядка $0,007 \text{ атa}$.

Воздушная компрессионная холодильная установка. На рис. 19-1 дана схема воздушной компрессионной установки, где I — компрессор; II — воздушный охладитель; III — расширитель (детандер), который может быть так же, как и компрессор, поршневым или турбинным; IV — охлаждаемое помещение, в котором рабочее тело — воздух — воспринимает тепло.

В цикле холодильной установки (рис. 19-2 и 19-3) входят: $1-2$ — процесс сжатия воздуха в компрессоре I ; $2-3$ — охлаждение воздуха при $p = \text{const}$ в охладителе II ; $3-4$ — процесс расширения воздуха в расширителе (де-

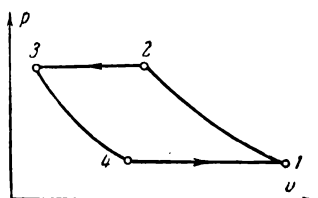


Рис. 19-2.

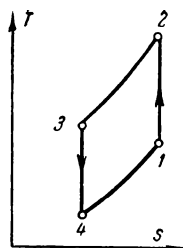


Рис. 19-3.

тандере) III; 4—1 — процесс нагревания воздуха при $p = \text{const}$ в охлаждаемом помещении IV.

Холодильный коэффициент рассматриваемой установки при условии, что процессы 1—2 и 3—4 будут адиабатными, найдется по формуле

$$\varepsilon = \frac{q_0}{Al} = \frac{q_0}{q_1 - q_0}.$$

Применительно к циклу (рис. 19-2)

$$q_0 = c_p(T_1 - T_4); \quad q_1 = c_p(T_2 - T_3)$$

и

$$Al = q_1 - q_0 = c_p(T_2 - T_3 - T_1 + T_4),$$

тогда

$$\varepsilon = \frac{T_1 - T_4}{T_2 - T_3 - T_1 + T_4} = \frac{1}{\frac{T_2 - T_3}{T_1 - T_4} - 1}.$$

Для адиабатных процессов 1—2 и 3—4

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}} \quad \text{и} \quad \frac{T_3}{T_4} = \left(\frac{p_3}{p_4}\right)^{\frac{k-1}{k}}.$$

При $p_2 = p_3$ и $p_4 = p_1$ будем иметь:

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{T_3}{T_4} \quad \text{или} \quad \frac{T_2}{T_3} = \frac{T_1}{T_4},$$

откуда

$$\frac{T_2 - T_3}{T_2} = \frac{T_1 - T_4}{T_1}$$

или

$$\frac{T_2 - T_3}{T_1 - T_4} = \frac{T_2}{T_1},$$

тогда

$$\epsilon = \frac{1}{\frac{T_2}{T_1} - 1} = \frac{T_1}{T_2 - T_1}, \quad (19-6)$$

или

$$\epsilon = \frac{1}{\frac{\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}}{-1}}. \quad (19-6')$$

Очевидно, чем меньше будет отношение давлений $\frac{p_2}{p_1}$, тем больше будет холодильный коэффициент.

Однако существует некоторое допустимое давление, меньше которого нельзя выбирать давление p_2 в цикле, так как иначе при сжатии воздуха можно не достигнуть температуры воды, охлаждающей воздушный охладитель *II* (рис. 19-1).

К недостаткам воздушных холодильных машин надо отнести их громоздкость, что является следствием незначительной теплоемкости воздуха, в результате чего через установку приходится пропускать большое его количество. Несмотря на указанный недостаток, а также и на некоторые другие недостатки, воздушные холодильные машины имели широкое применение, уступив затем ведущую роль паровым холодильным машинам.

Паровые холодильные машины. В этих установках в основном осуществляются те же процессы, что и в воздушных холодильных машинах, а именно — сжатие рабочего тела, отдача им тепла в охладителе, понижение его давления и, наконец, восприятие тепла в охлаждаемом помещении. Но в связи с тем, что рабочим телом в паровых холодильных установках являются пары вещества с низкой температурой кипения, то все указанные процессы имеют некоторые особенности.

Кроме того, в паровых холодильных машинах понижение давления рабочего тела осуществляется не в поршневых расширителях, а посредством процесса дросселирования.

На рис. 19-4 дана схема паровой холодильной установки, а на рис. 19-5 — ее цикл в системе Ts .

На рис. 19-4 показаны: *I* — компрессор; *II* — конденсатор; *III* — дроссельный вентиль, понижающий давление рабочего тела; *IV* — испаритель, в котором происходит испарение вещества при низкой температуре за счет теплоты, воспринимаемой от охлаждаемого помещения.

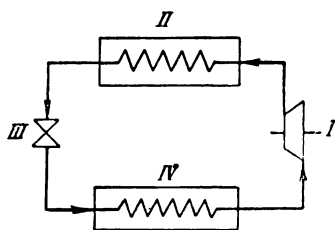


Рис. 19-4.

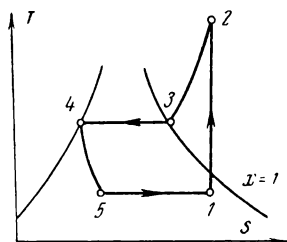


Рис. 19-5.

Процесс работы установки осуществляется следующим образом. В компрессоре *I* происходит адиабатное сжатие пара — процесс *1—2*, затем пар попадает в конденсатор, в котором сначала происходит охлаждение при $p = \text{const}$ перегретого пара — процесс *2—3*, а затем полная конденсация пара *3—4*. В точке *4* имеется жидкость при температуре насыщения.

Из конденсатора жидкость направляется к дроссельному вентилю *III*, где происходит процесс дросселирования, сопровождающийся понижением давления и частичным испарением жидкости.

Процесс дросселирования, являющийся необратимым, на рис. 19-5 изображен условно линией *4—5*. В нем рабочее тело в состояниях *4* и *5* будет иметь одно и то же значение энтальпии ($i_5 = i_4$). После дросселирования (точка *5*) получается влажный насыщенный пар, имеющий низкую температуру. Поступая в охлаждаемое помещение *IV*, пар, воспринимая в нем теплоту, подсушивается (процесс *5—1*), после чего он поступает в компрессор и т. д.

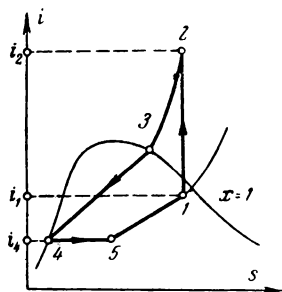


Рис. 19-6.

Холодильный коэффициент этой установки будет:

$$\varepsilon = \frac{q_0}{Al},$$

где q_0 — тепло, воспринимаемое паром от охлаждаемого помещения, в процессе 5—1. Очевидно, что

$$q_0 = i_1 - i_5 = i_1 - i_4;$$

l — работа, расходуемая при адиабатном сжатии пара в компрессоре, определяется по формуле (12-5)

$$Al = i_2 - i_1,$$

тогда

$$\varepsilon = \frac{i_1 - i_4}{i_2 - i_1}. \quad (19-7)$$

Энтальпии пара i_1 , i_2 и i_4 , входящие в формулу (19-7), могут быть определены по диаграмме is (рис. 19-6).

19-3. ТЕПЛОВОЙ НАСОС

Для отопительных целей расходуется огромное количество ценного топлива, тогда как в природе имеются неиспользуемые или вернее очень мало используемые, практически бесконечные источники тепла низкой температуры (наружный воздух, вода различных водоемов).

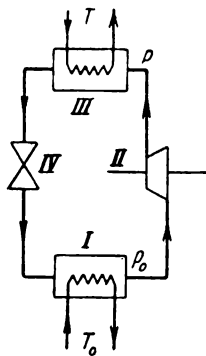


Рис. 19-7.

Использование тепла низкотемпературных источников является проблемой, имеющей исключительно большое практическое значение. Эта задача может быть разрешена при применении тепловых насосов, являющихся установкой, в которых температура рабочего тела (теплоносителя) повышается посредством затраты работы (или другой энергии) до нужного уровня, при котором теплоноситель способен отдать теплоту в отопительную систему. Работа теплового насоса, не отличаясь в принципе от работы холодильной установки, состоит в сле-

дующем: в испарителе I (рис. 19-7) происходит за счет теплоты, воспринятой от наружной среды (положим, речной воды), парообразование низкокипящего рабочего тела

(аммиака, фреона); образовавшийся пар сжимается в компрессоре *II* с повышением температуры от T_0 до температуры T (зависящей от степени сжатия в компрессоре); затем пар поступает в конденсатор *III*, в котором он, конденсируясь, отдает теплоту в отопительную систему; образовавшийся при этом конденсат рабочего тела (фреона) направляется в дроссельный вентиль, в котором происходит понижение его давления с p до p_0 , после чего конденсат вновь поступает в испаритель *I*.

На рис. 19-8 дан в системе координат Ts идеальный цикл теплонасосной установки: 1—2 — процесс парообразования рабочего тела (фреона) в испарителе; 2—3 — процесс сжатия пара в компрессоре; 3—1 — процесс сначала охлаждения, а затем конденсации пара в конденсаторе с отдачей тепла в отопительную систему. Как видим, в рассматриваемом цикле, как в каждом обратном цикле, теплота холодного тела (речной воды) посредством затраты работы передается горячему телу (воде отопительной системы).

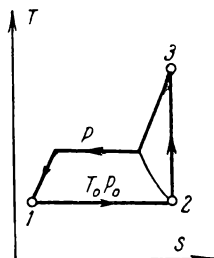


Рис. 19-8.

Если обозначить тепло, получаемое рабочим телом (фреоном) в испарителе от речной воды, через q_0 (при температуре T_0), тепло, отдаваемое паром (фреоном) в отопительную систему (в испарителе), через q (при температуре $T > T_0$) и затраченную работу на осуществление цикла через Al , то

$$q = q_0 + Al.$$

Отношение $\frac{q}{Al}$, т. е. тепла, отданного в отопительную систему, к затраченной работе называется коэффициентом теплоиспользования. Коэффициент теплоиспользования, обозначаемый через ϵ , при всех условиях является величиной, значительно большей единицы.

Из рисунка (19-8) следует, что

$$q = i_3 - i_1;$$

$$q_0 = i_2 - i_1;$$

$$Al = q - q_0 = (i_3 - i_1) - (i_2 - i_1) = i_3 - i_2,$$

тогда

$$\epsilon = \frac{q}{Al} = \frac{i_3 - i_1}{i_3 - i_2}. \quad (19-8)$$

Значения энтальпий i_1 , i_2 и i_3 могут быть найдены по соответствующей диаграмме is . Если бы теплонасосная установка работала по циклу Карно, то коэффициент теплоиспользования был бы равен:

$$\varepsilon = \frac{q}{Al} = \frac{T}{T - T_0} \quad (19-9)$$

или

$$\varepsilon = \frac{1}{1 - \frac{T_0}{T}}.$$

Как видим (при постоянстве температуры T_0 речной воды), коэффициент теплоиспользования теплонасосной установки, работающей по циклу Карно, является обратной функцией верхней температуры T , при которой рабочее тело (фреон) отдает тепло в отопительную систему.

Если принять, что температура речной воды $T_0 = 275^\circ \text{K}$, а температура, при которой тепло рабочим телом отдается в отопительную систему $T = 340^\circ \text{K}$ (67°C), то найдем:

$$\varepsilon = \frac{T}{T - T_0} = \frac{340}{340 - 275} = 5,2;$$

$$q = \varepsilon Al = 5,2 Al.$$

Это соотношение показывает, что при рассматриваемых условиях тепловой насос передает отопительной системе теплоту, которая будет в 5,2 раза больше теплового эквивалента израсходованной на насос работы.

Так, например, если на работу теплового насоса расходуется $1 \text{ кВт} \cdot \text{ч}$, то насос (при рассмотренных условиях) будет в отопительную систему отдавать тепло, равное:

$$q = 5,2 \cdot 860 = 4\,472 \text{ ккал/ч}.$$

Если же для целей нагревания электроэнергия ($1 \text{ кВт} \cdot \text{ч}$) была непосредственно превращена в теплоту (с помощью электрического сопротивления), то в течение часа было бы получено всего 860 ккал/ч , т. е. в 5,2 раза меньше, чем в случае теплового насоса.

Приведенные данные показывают высокую эффективность теплонасосных установок, получающих за последние десятилетия все большее и большее применение. Их широкое использование является вопросом ближайшего времени. Особенно благоприятны условия для применения теплонасосных установок во многих областях СССР в связи со значительным развитием в нем мощных гидроэлектростанций.

Идеи о тепловом насосе впервые были высказаны в 1852 г. Томсоном.

Как было сказано, рабочим телом в теплонасосных установках являются вещества, имеющие низкие температуры кипения, например аммиак и фреоны. Аммиак обычно применяется в установках с верхней температурой, не превышающей 60°С и не служащих для целей отопления. Аммиак ядовит, а его смесь с воздухом (при содержании последнего более 16%) взрывоопасна. Аммиак находит применение в установках для совместного получения тепла и холода. Подобные комбинированные установки имеют значение для многих отраслей промышленности (химической, пищевой и пр.) В табл. IV (см. приложение) приведены термодинамические свойства насыщенных паров аммиака. Критические параметры аммиака

$$p_k = 116 \text{ ата}; t_k = 132,9^\circ \text{С}; v_k = 4,283 \text{ л/кг.}$$

Наиболее благоприятным рабочим телом в тепловых насосах как с точки зрения безопасности, так и по своим физическим особенностям являются фреоны (Ф-12, Ф-11, Ф-113 и Ф-142):

В табл. V (см. приложение) приведены термодинамические свойства насыщенных паров фреона-12. Критические параметры фреона-12

$$p_k = 40,86 \text{ ата}; t_k = 111,5^\circ \text{С};$$

$$v_k = 1,7934 \text{ л/кг.}$$

ГЛАВА ДВАДЦАТАЯ ВЛАЖНЫЙ ВОЗДУХ

20-1. ОСНОВНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Влажный воздух представляет смесь сухого воздуха и водяного пара, который может быть в насыщенном или перегретом состоянии. По своим физическим свойствам влажный воздух мало отличается от идеального газа. Это обуславливается тем, что пар в нем находится в большинстве случаев в перегретом состоянии и имеет очень незначительное парциальное давление, выражающееся несколькими миллиметрами ртутного столба. Кроме того, влажный воздух обычно имеет низкое давление, порядка барометри-

ческого. Вследствие этого к влажному воздуху обычно применяют законы идеального газа.

Давление влажного воздуха согласно закону Дальтона равно сумме парциального давления воздуха и парциального давления пара. Следовательно,

$$p = p_v + p_n.$$

Максимальным значением парциального давления водяного пара p_n является давление насыщенного водяного пара p_n , соответствующее температуре влажного воздуха. Если парциальное давление пара будет равно давлению насыщения ($p_n = p_n$), то во влажном воздухе будет находиться насыщенный пар, который может быть сухим или влажным.

Если во влажном воздухе содержится сухой пар, то его удельный вес γ_n будет равен удельному весу γ'' сухого насыщенного пара при давлении p_n насыщения, соответствующем температуре влажного воздуха. При этом состоянии воздух будет насыщен влагой.

Если же во влажном воздухе будет содержаться влажный насыщенный пар, то его удельный вес γ_n будет больше γ'' . В этом случае, иногда встречающемся на практике, воздух будет пересыщен влагой.

Наконец, если в воздухе содержится перегретый пар, то его удельный вес γ_n будет меньше γ'' — при этом состоянии воздух не насыщен влагой и его давление p_n меньше давления насыщения p_n .

Таким образом, могут быть следующие три типичных состояния влажного воздуха и содержащегося в нем пара:

1. $p_n = p_n$ — пар сухой, $\gamma_n = \gamma''$ — воздух насыщен влагой.
2. $p_n = p_n$ — пар влажный, $\gamma_n > \gamma''$ — воздух пересыщен влагой.
3. $p_n < p_n$ — пар перегретый, $\gamma_n < \gamma''$ — воздух не насыщен влагой.

Абсолютная влажность воздуха. Вес пара, содержащегося в 1 м³ влажного воздуха, называется абсолютной влажностью.

В связи с тем, что все газы, составляющие смесь, занимают полный объем смеси (в данном случае 1 м³), абсо-

лютная влажность будет определяться удельным весом пара $\gamma_{\text{п}}$, соответствующим его парциальному давлению $p_{\text{п}}$.

Влагосодержание. Для определения состояния влажного воздуха в части его насыщенности влагой, кроме абсолютной влажности, пользуются также другим параметром, называемым влагосодержанием. Влагосодержание есть отношение веса пара $G_{\text{п}}$, находящегося во влажном воздухе, к весу содержащегося в нем сухого воздуха $G_{\text{в}}$.

Влагосодержание, обозначаемое буквой d , показывает вес пара в килограммах, приходящийся на 1 кг сухого воздуха, содержащегося во влажном воздухе, тогда

$$d = \frac{G_{\text{п}}}{G_{\text{в}}}$$

или иначе

$$d = \frac{\gamma_{\text{п}}}{\gamma_{\text{в}}}. \quad (20-1)$$

Если количество пара и сухого воздуха выражается в молях, то влагосодержание, обозначаемое в данном случае через x , называется молярным. Следовательно,

$$x = \frac{M_{\text{п}}}{M_{\text{в}}} = \frac{\frac{G_{\text{п}}}{\mu_{\text{п}}}}{\frac{G_{\text{в}}}{\mu_{\text{в}}}} = \frac{\mu_{\text{в}} G_{\text{п}}}{\mu_{\text{п}} G_{\text{в}}}$$

или

$$x = \frac{29 G_{\text{п}}}{18 G_{\text{в}}} = 1,61 \, d, \quad (20-2)$$

тогда

$$d = 0,622 x. \quad (20-3)$$

Так как числа молей газов, входящих в смесь, относятся между собой как парциальные давления этих газов, то

$$x = \frac{M_{\text{п}}}{M_{\text{в}}} = \frac{p_{\text{п}}}{p_{\text{в}}} = \frac{p_{\text{п}}}{p - p_{\text{п}}}, \quad (20-4)$$

где $p_{\text{п}}$ — парциальное давление пара;

p — давление влажного воздуха;

$p - p_{\text{п}}$ — парциальное давление сухого воздуха. Тогда

$$d = 0,622 x = 0,622 \frac{p_{\text{п}}}{p - p_{\text{п}}}. \quad (20-5)$$

Если давление будет выражаться в *мм рт.ст* (h), то предыдущая формула примет вид:

$$d = 0,622 \frac{h_{\text{п}}}{h_{\text{с}} - h_{\text{п}}} = \frac{h_{\text{п}}}{h_{\text{в}}}. \quad (20-6)$$

Если парциальное давление водяного пара $p_{\text{п}}$ равно давлению насыщения (насыщенный воздух), то

$$x' = \frac{p'_{\text{п}}}{p - p'_{\text{п}}} \quad \text{и} \quad d' = 0,622 \frac{p'_{\text{п}}}{p - p'_{\text{п}}}, \quad (20-7)$$

где $p'_{\text{п}} = p_{\text{п}}$, а x' и d' — содержание влаги в насыщенном воздухе.

Формула (20-7) выражает максимальное количество пара, которое может приходиться на 1 кг сухого воздуха, содержащегося во влажном воздухе. Давление насыщения $p'_{\text{п}} = p_{\text{п}}$, входящее в формулу (20-7), может быть взято по температуре t из таблиц насыщенного пара.

Относительной влажностью называется отношение действительной абсолютной влажности ненасыщенного воздуха к абсолютной влажности насыщенного воздуха при той же температуре. Обозначая относительную влажность буквой φ , получаем:

$$\varphi = \frac{\gamma_{\text{п}}}{\gamma''}. \quad (20-8)$$

Так как $\gamma_{\text{п}}$ и γ'' берутся при одной и той же температуре, то

$$\frac{\gamma_{\text{п}}}{\gamma''} = \frac{v''}{v_{\text{п}}} = \frac{p_{\text{п}}}{p_{\text{н}}},$$

тогда будем иметь:

$$\varphi = \frac{\gamma_{\text{п}}}{\gamma''} = \frac{v''}{v_{\text{п}}} = \frac{p_{\text{п}}}{p_{\text{н}}}. \quad (20-9)$$

Заметим, что абсолютная влажность насыщенного воздуха γ'' вполне определяется его температурой и совершенно не зависит от его давления, так что в 1 м³ насыщенного воздуха при различных давлениях, но при одной и той же температуре содержится одно и то же количество пара.

С понижением температуры ненасыщенного влажного воздуха (при $p = \text{const}$) уменьшается γ'' и увеличивается φ .

При $\varphi=1$, когда $\gamma_n=\gamma''$, воздух из ненасыщенного обратится в насыщенный.

При дальнейшем понижении температуры из воздуха будет выделяться влага — в виде росы. Вследствие этого температуру, при которой φ становится равной единице, называют точкой росы — она определяется как температура насыщения при парциальном давлении пара p_n , которое находится посредством прибора — психрометра.

Определив с помощью психрометра парциальное давление пара p_n и найдя по таблицам давление насыщения p_n по температуре влажного воздуха, можно по формуле (20-9) вычислить относительную влажность φ :

$$\varphi = \frac{p_n}{p_n},$$

тогда абсолютная влажность γ_n найдется по формуле

$$\gamma_n = \varphi \gamma''$$

(γ'' берется из таблиц по температуре воздуха t).

20-2. УДЕЛЬНЫЙ ВЕС, ГАЗОВАЯ ПОСТОЯННАЯ И ЭНТАЛЬПИЯ ВЛАЖНОГО ВОЗДУХА

Удельный вес влажного воздуха. Удельный вес влажного воздуха равен сумме удельного веса пара при парциальном давлении и удельного веса сухого воздуха при его парциальном давлении, взятых при температуре влажного воздуха, тогда

$$\gamma = \gamma_n + \gamma_v.$$

Предварительно определим γ_v и γ_n .

Из формулы (20-9) следует, что $\gamma_n = \varphi \gamma''$. Удельный вес γ_v определим из уравнения состояния

$$\gamma_v = \frac{10\,333 p_v}{760 RT} = \frac{10\,333 p_v}{760 \cdot 29,27 T} = 0,465 \frac{p_v}{T},$$

где p_v — в мм рт. ст.

Но $p_v = p - p_n$ или согласно формуле (20-9)

$$p_v = p - \varphi p_n,$$

тогда

$$\gamma_b = 0,465 \frac{p - \varphi p_n}{T}.$$

При этом удельный вес влажного воздуха будет:

$$\gamma = \gamma_b + \gamma_n = 0,465 \frac{p - \varphi p_n}{T} + \varphi \gamma''.$$
 (20-10)

Газовая постоянная влажного воздуха. Газовую постоянную влажного воздуха, как смеси сухого воздуха и пара, определим по формуле (1-14):

$$\begin{aligned} R &= \frac{848}{\mu} = \frac{848}{\mu_b r_b + \mu_n r_n} = \frac{848}{\mu_b \frac{p_b}{p} + \mu_n \frac{p_n}{p}} = \\ &= \frac{848}{28,29 \frac{p - p_n}{p} + 18 \frac{p_n}{p}} = \frac{848}{28,29 - 10,9 \frac{p_n}{p}}. \end{aligned}$$

Итак,

$$R = \frac{848}{28,29 - 10,9 \frac{\varphi p_n}{p}}.$$
 (20-11)

Энтальпия влажного воздуха. Энтальпию влажного воздуха обычно относят к 1 кг сухого воздуха, т. е. к $(1 + d)$ кг влажного воздуха. Она будет равна сумме энтальпии 1 кг сухого воздуха и энтальпии d [кг] пара. Тогда

$$J = i_b + d i_n$$

при отсчете от $0^\circ \text{C} - i_b = c_p t = 0,24t$.

Энтальпия же пара достаточно точно может быть вычислена по формуле

$$i_n = 595 + 0,46t,$$

тогда

$$J = 0,24t + d(595 + 0,46t).$$
 (20-12)

ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ

ВВЕДЕНИЕ

В технической термодинамике рассматривались законы взаимного превращения теплоты и работы и физические процессы, посредством которых эти превращения осуществляются. Кроме этого, в технической термодинамике рассматривались физические свойства газов и паров, являющихся в процессах рабочими телами. Одним из основных вопросов технической термодинамики является установление общих аналитических зависимостей между термодинамическими функциями, величинами и параметрами. Эти зависимости являются основой для построения теории термодинамики и установления некоторых принципиальных ее положений. В прикладной части технической термодинамики на основе ее законов были установлены некоторые общие положения теории тепловых машин. В этой части был дан общий термодинамический метод исследования циклов и, кроме того, был установлен общий метод определения термического к. п. д. Исследование циклов позволило в каждом отдельном случае установить основные факторы, влияющие на величину термического к. п. д. Эта часть исследования имеет глубокое принципиальное значение, так как она позволяет обосновать основные пути развития отдельных типов тепловых машин, ведущие к повышению степени совершенства превращения в них теплоты в работу.

В химической термодинамике на основании общих законов термодинамики и ее методов исследования изучаются энергетические и некоторые другие особенности химических процессов. Основные положения термохимии позволяют, например, установить в каждом отдельном случае энергетический баланс химических процессов, возможное направление их развития, состояние химической системы при равновесии, влияние на состояние равновесия внешних условий, зависимость скорости химической реакции от температуры и др.

Все эти вопросы играют огромную роль в тепловой технике и при установлении основных положений теории горения.

Установление и развитие основных положений термохимии многим обязаны открытиям и исследованиям М. В. Ломоносова, Г. Г. Гесса, Д. И. Менделеева, А. М. Бутлерова, Н. Н. Бекетова, В. Ф. Лугинина, Д. П. Коновалова и др. О влиянии на развитие термодинамики открытий М. В. Ломоносова и Д. И. Менделеева было сказано в предыдущих частях курса. Русский академик, химик Г. Г. Гесс (1802—1856 гг.) установил один из основных законов термохимии, открытие которого в 1840 г. оказало исключительно благотворное влияние на ее развитие.

А. М. Бутлеров (1828—1886 гг.) — творец теории химического строения — является одним из основоположников органической химии. Гениальная теория А. М. Бутлерова, будучи глубоко материалистической, явилась прочным фундаментом органической химии, определившим правильные, научные пути ее развития. Несмотря на то, что теория Бутлерова была создана почти 100 лет тому назад, она продолжает оставаться прогрессивной, правильно отражающей закономерности химических явлений. Большой интерес представляет учение А. М. Бутлерова о сущности энергетических явлений в химических процессах, проникнутое материалистическим мировоззрением. Развивая первичные положения зарождавшейся в то время молекулярно-кинетической теории, А. М. Бутлеров смело применял ее при анализе химических явлений и в создании последовательного, научно обоснованного учения, вскрывающего природу их энергетических особенностей.

Акад. Н. Н. Бекетову (1823—1911 гг.) принадлежат многочисленные теоретические и экспериментальные термохимические исследования, начало которых относится к первым годам второй половины XIX столетия. Н. Н. Бекетов в 1865 г. установил, что химическое действие зависит от концентрации взаимодействующих веществ. Как видим, Н. Н. Бекетовым фактически было установлено основное положение закона действующих масс, открытие которого оказало огромное влияние на развитие термохимии и на установление многих ее принципиальных положений. Закон действующих масс вошел в термохимию как один из ее основных законов, обеспечивший новые пути развития как теоретической, так и экспериментальной ее частям, позволивший изучить многие химические явления, природа

и сущность которых до открытия этого закона понимались неправильно. В частности, закон действующих масс дал основание для создания и развития теории химического равновесия. Как известно, лишь через несколько лет после Н. Н. Бекетова, а именно в 1867 г., закон действующих масс был высказан и математически выражен Гульдбергом и Вааге. Н. Н. Бекетову принадлежит также установление в 50-х годах XIX столетия того факта, что мерой химического сродства простых тел не может служить количество тепла, выделяющегося при их соединении. Правильность этого принципиального положения была подтверждена дальнейшим развитием науки, и, как известно, в настоящее время за меру химического сродства принимается не тепловой эффект реакции, а максимальная работа. Надо заметить, что на Западе еще в 60-х годах прошлого столетия, т. е. спустя несколько лет после высказываний Н. Н. Бекетова, за меру химического сродства продолжали принимать тепловой эффект химической реакции. Н. Н. Бекетову, являющемуся одним из основоположников физической химии, принадлежат многочисленные сочинения: «О новых случаях химического соединения», «Динамическая сторона химических явлений», «Основные начала термохимии», «Прямое определение теплот образования галоидных соединений» и др.

Другому талантливому русскому ученому, проф. В. Ф. Лугинину (1834—1911 гг.), оставившему яркий след в прикладной термохимии и своими ценными исследованиями много содействовавшему ее развитию, принадлежат многочисленные экспериментальные работы по определению теплоты испарения и горения. Лугининым были найдены эти величины для многих веществ. При проведении этих исследований им были созданы новые экспериментальные установки и разработаны оригинальные методы калориметрических исследований, получившие широкое применение в прикладной термохимии. Перу В. Ф. Лугинина принадлежат классические работы: «Об измерении теплоты сгорания», «Лекции по термометрии», «Методы определения теплот горения» и др.

Д. П. Коноваловым (1856—1929 гг.) проведены обширные исследования по определению физико-химических свойств смесей различных жидкостей и упругости их паров и по изучению каталитического действия твердых аморфных тел на протекание химических реакций.

Многочисленные исследования в различных областях

термохимии принадлежат проф. И. А. Каблукову (1857—1942 гг.). Им дана теория растворов, изложенная в работе «Современная теория растворов в связи с учением о химическом равновесии». Многочисленные исследования Каблукова посвящены вопросу электропроводности неводных растворов. Проф. И. А. Каблуковым написан общий учебник по термохимии, выдержавший несколько изданий и пользовавшийся широкой известностью.

К числу учебников по термохимии, изданных за первые десятилетия XX столетия и заслуживающих к себе большого внимания, принадлежит также обстоятельный курс, написанный проф. А. В. Раковским. Этот учебник отличается строгостью своего построения и глубиной методической разработки. Из советских учебников, глубоко освещающих современное состояние термохимии, надо назвать также учебники А. Ф. Капустинского, А. И. Бродского, Н. В. Иноземцева, В. А. Киреева, М. Х. Карапетьянц и др.

Особенно широкое развитие получила термохимия в Советском Союзе. У нас научные исследования по термохимии ведутся в больших масштабах во многих научно-исследовательских учреждениях (институты Академии наук СССР, Институт азота, лаборатории университетов и др.), это обуславливается большим значением термохимии для многих областей промышленности и техники.

ГЛАВА ДВАДЦАТЬ ПЕРВАЯ

ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ В ПРИМЕНЕНИИ К ХИМИЧЕСКИМ РЕАКЦИЯМ

21-1. КЛАССИФИКАЦИЯ СИСТЕМ И ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Гомогенные системы. Однородные системы как по составу, так и по физическому строению называются гомогенными. Примером гомогенной системы являются лед, вода, газы.

Гетерогенные системы. Неоднородные системы, состоящие из частей, имеющие различные физические свойства и отделенные друг от друга поверхностями раздела, называются гетерогенными. Примером являются лед и вода, вода и пар и т. п.

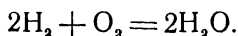
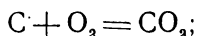
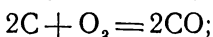
Отдельные однородные части гетерогенной системы называются фазами. Каждая из фаз гетерогенной системы

при наличии термодинамического равновесия является гомогенной.

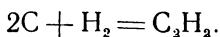
В зависимости от числа фаз гетерогенные системы называются двухфазными и трехфазными.

Конденсированные системы. Системы, состоящие из жидких или твердых веществ, называются конденсированными.

Экзотермические и эндотермические реакции. Химические реакции обычно происходят с выделением или поглощением теплоты. Реакции, сопровождающиеся выделением теплоты, называются экзотермическими, реакции же, идущие с поглощением теплоты, — эндотермическими. Примерами экзотермических реакций могут служить процессы горения углерода и водорода, т. е. реакции вида:

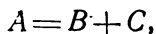


Примером эндотермической реакции является образование ацетилена:



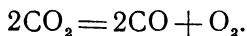
Изохорные и изобарные химические реакции. Реакции, осуществляемые при постоянном объеме, называются изохорными, а при постоянном давлении — изобарными. Заметим, что в связи с тем, что химические реакции рассматриваются при постоянной температуре до реакции и после нее, эти реакции могут также называться изохорно-изотермическими и изобарно-изотермическими. К изохорным реакциям относятся реакции, осуществляемые между твердыми и жидкими веществами, а также реакции, происходящие с газами в сосудах постоянного объема.

Мономолекулярные и бимолекулярные реакции. Если при реакции молекула какого-нибудь вещества превращается в несколько молекул других веществ, подобные реакции называются мономолекулярными или первого порядка. К мономолекулярным реакциям, которые могут быть представлены уравнением



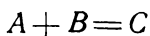
относятся реакции разложения CO_2 на CO и O_2 , CO на C и O_2 , H_2O на H_2 и O_2 и т. д. Реакция разложения называется также диссоциацией.

Таким образом, под диссоциацией подразумевается распад соединения на более простые вещества, которыми в частном случае могут быть химические элементы. Примером диссоциации первого вида может служить диссоциация углекислоты на окись углерода и кислород, происходящая согласно уравнению

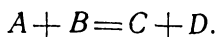


Диссоциация вещества, т. е. иначе мономолекулярная реакция, происходит обычно при высоких температурах.

Бимолекулярными или второго порядка называются реакции, в которых две молекулы различных веществ превращаются в одну или несколько молекул других веществ. Бимолекулярные реакции могут быть представлены уравнением



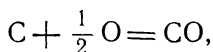
или



Если при химической реакции три молекулы различных веществ превращаются в несколько новых молекул, то такая реакция называется тримолекулярной или третьего порядка. Реакции третьего порядка, а тем более реакции высокого порядка встречаются редко.

Изменение в реакции числа молей вещества. Химические реакции в зависимости от изменения в них числа молей вещества могут быть отнесены к трем группам, а именно: к реакциям, при которых число молей увеличивается, к реакциям, при которых число молей уменьшается, и, наконец, к реакциям, в которых число молей не изменяется. Обозначая число молей веществ до реакции через n_1 , число молей, полученных после реакции веществ, — через n_2 и изменение в реакции числа молей — через Δn , будем иметь: первая группа $\Delta n = n_2 - n_1 > 0$; вторая группа $\Delta n = 0$; третья группа $\Delta n < 0$.

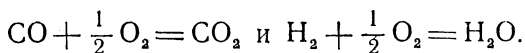
Заметим, что при определении числа молей веществ обычно не принимаются во внимание твердые и жидкие вещества, т. е. вещества конденсированные. В этом случае примером реакции первой группы может служить реакция образования окиси углерода



для которой будем иметь:

$$\Delta n = n_2 - n_1 = 1 - \frac{1}{2} = \frac{1}{2}.$$

К третьей группе реакций, в которой происходит уменьшение числа молей, относятся реакции



Для этих реакций имеем:

$$\Delta n = n_2 - n_1 = -\frac{1}{2}.$$

При определении изменения числа молей в реакции образования H_2O предполагалось, что H_2O находится в газообразном состоянии.

Ко второй группе реакций, в которых не происходит изменения числа молей ($\Delta n = 0$), относятся и, например, реакции



21-2. ОСНОВНОЕ УРАВНЕНИЕ ПЕРВОГО ЗАКОНА ТЕРМОДИНАМИКИ В ПРИМЕНЕНИИ К ХИМИЧЕСКИМ РЕАКЦИЯМ

В химических реакциях изменяется внутренняя энергия системы, выделяется или поглощается теплота и совершается внешняя работа, которая в отдельных случаях может слагаться из работы расширения или сжатия и работы против электрических, магнитных и других сил. Тогда

$$u_1 - u_2 = Q + l + A_x \quad (21-1)$$

или

$$u_1 - u_2 = Q + A, \quad (21-2)$$

где $u_1 - u_2$ — изменение внутренней энергии системы;

Q — теплота реакции, которая в экзотермических реакциях считается положительной, а в эндотермических — отрицательной;

l — работа против внешних сил;

A_x — работа против электрических, магнитных и прочих сил;

A — суммарная работа, ккал, равная $l + A_x$.

Работа, осуществляемая в реакции химической системой, считается положительной, в противоположном случае — отрицательной.

Уравнение (21-2) аналитически выражает первый закон термодинамики в применении к химическим реакциям. Для реакций, в которых получается максимальная работа и выделяется минимальное количество тепла, уравнение (21-2) примет вид:

$$u_1 - u_2 = Q_{\text{мин}} + A_{\text{макс}},$$

для реакций же с минимальной работой и максимальной теплотой

$$u_1 - u_2 = Q_{\text{макс}} + A_{\text{мин}}.$$

Минимальной работой является работа сжатия или расширения, поэтому

$$A_{\text{мин}} = l = \int_{v_1}^{v_2} p \, dv,$$

тогда

$$u_1 - u_2 = Q_{\text{макс}} + l \quad (21-2')$$

Минимальная работа в изохорных реакциях будет равна нулю, а в изобарных реакциях

$$A_{\text{мин}} = l = \int_{v_1}^{v_2} p \, dv = p(v_2 - v_1).$$

21-3. МАКСИМАЛЬНАЯ ТЕПЛОТА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Применяя уравнение (21-2') первого закона термодинамики, определяем максимальные теплоты изохорных и изобарных реакций, которые обозначаются через Q_v и Q_p .

Изохорные реакции. Для изохорной реакции будем иметь:

$$u_1 - u_2 = Q_{\text{макс}} + l.$$

Так как в изохорных реакциях $l = 0$, то получим:

$$u_1 - u_2 = Q_v. \quad (21-3)$$

Таким образом, теплота изохорной реакции равна уменьшению внутренней энергии системы.

Изобарные реакции. Для изобарной реакции будем иметь:

$$u_1 - u_2 = Q_{\text{макс}} + l.$$

Так как минимальная работа изобарной реакции

$$A_{\text{мин}} = l = p(v_2 - v_1),$$

то получим:

$$u_1 - u_2 = Q_p + p(v_2 - v_1),$$

откуда

$$Q_p = (u_1 + pv_1) - (u_2 + pv_2).$$

Выражения $(u_1 + pv_1)$ и $(u_2 + pv_2)$ являются энтальпиями системы до и после реакции¹. Обозначая их через i_1 и i_2 , получаем:

$$Q_p = i_1 - i_2. \quad (21-4)$$

Таким образом, теплота изобарной реакции равна уменьшению энтальпии системы.

Соотношение между Q_v и Q_p . Для каждой реакции между теплотами Q_v и Q_p имеется определенное соотношение, зависящее от ее особенностей и от температуры. Соотношение между Q_v и Q_p может быть получено из общего уравнения:

$$u_1 - u_2 = Q_p + p(v_2 - v_1).$$

Для изобарной реакции будем иметь:

$$pv_2 = n_2 RT \text{ и } pv_1 = n_1 RT,$$

тогда

$$i_1 - i_2 = Q_p + (n_2 - n_1) RT$$

и

$$u_1 - u_2 = Q_p + RT\Delta n.$$

Но так как изменение внутренней энергии системы $u_1 - u_2$ равняется Q_v , то получим:

$$Q_v = Q_p + RT\Delta n$$

¹ В термохимических формулах термический эквивалент работы A не пишется. Предполагается, что все величины, входящие в уравнение первого закона, даются в килокалориях. Поэтому $u + pv$ будет являться выражением энтальпии.

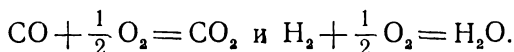
или

$$Q_v = Q_p + 2T\Delta n. \quad (21-5)$$

Формула (21-5) показывает, что соотношение между Q_v и Q_p зависит от температуры реакции и от изменения в ней числа молей.

В отдельных случаях теплота Q_v может быть больше, равна и меньше теплоты Q_p . Если число молей в реакции уменьшается, то, как следует из формулы (21-5), теплота реакции Q_v будет меньше Q_p . Это обуславливается тем, что в реакции, осуществляемой при постоянном давлении и при $\Delta n < 0$, система, сжимаясь, воспринимает работу, совершаемую внешней средой.

Примером подобных реакций, в которых $Q_v < Q_p$, могут служить реакции



В этих реакциях

$$\Delta n = n_2 - n_1 = -\frac{1}{2}.$$

Если число молей в реакции увеличивается, то теплота Q_v будет больше Q_p , так как в этом случае в реакции при постоянном давлении система, расширяясь, совершает работу против внешней среды.

Примером подобной реакции, для которой $Q_v > Q_p$, может служить реакция $\text{C} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CO}$, в которой $\Delta n = n_2 - n_1 = \frac{1}{2}$.

Наконец, когда в реакции число молей не изменяется, то $Q_v = Q_p$. Примером подобной реакции могут служить реакции $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ и $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$, для которых $\Delta n = n_2 - n_1 = 0$.

Результаты анализа формулы (21-5) приведены в табл. 21-1.

Основное значение формулы (21-5) состоит в том, что она позволяет теоретическим путем определить теплоту Q_v по теплоте Q_p или решить обратную задачу.

Для удобства сравнений и вычислений теплоты реакции Q_v и Q_p относят к реакциям, осуществляемым при одних

Таблица 21-1

Δn	Внешняя работа	Соотношение между Q_v и Q_p
$\Delta n < 0$	Отрицательная—совершается внешней средой	$Q_v < Q_p$
$\Delta n > 0$	Положительная—совершается химической системой	$Q_v > Q_p$
$\Delta n = 0$	Равняется нулю	$Q_v = Q_p$

и тех же условиях, выбранных за стандартные. Теплоты реакций, вычисленные при этих условиях, называются стандартными. Они обычно вычислялись при $p=1$ атм и $t=18^\circ\text{C}$, в настоящее время в большинстве таблиц приводятся величины, отнесенные к $t=25^\circ\text{C}$.

21-4. ЗАКОН ГЕССА

Во введении было сказано, что в 1840 г. русский академик Г. Г. Гесс установил закон о независимости теплового эффекта от пути реакции. Этот закон, являющийся первым законом термодинамики в применении к химическим процессам, способствовал развитию термохимии. Закон Гесса имеет широкое применение при расчетах тепловых эффектов, позволяя для многих реакций определять их путем вычислений. Это имеет особенное значение при определении теплоты реакций, практическое осуществление которых связано с различными трудностями. Закон о независимости теплового эффекта от пути реакции, данный Гессом, устанавливает: что *«Количество тепла, развивающегося при каком-либо химическом процессе, всегда одно и то же, происходит ли данное химическое превращение сразу или постепенно, через несколько стадий»*. Нетрудно видеть, что введенные в § 21-3 формулы

$$Q_v = u_1 - u_2 \text{ и } Q_p = i_1 - i_2,$$

устанавливающие, что теплоты реакций Q_v и Q_p зависят лишь от изменения величин, являющихся функциями состояния системы, выражают закон Гесса. Из этого закона следует:

1. Тепловой эффект разложения какого-либо химического соединения точно равен и противоположен по знаку тепловому эффекту его образования.

2. Если химическая система из начального состояния *A* (рис. 21-1) может быть переведена в состояние *B* различными путями, т. е. различными химическими процессами, положим, в одном случае через промежуточные состояния *C* и *D*, а в другом — через промежуточное состояние *E*, то согласно закону Гесса сумма тепловых эффектов, получен-

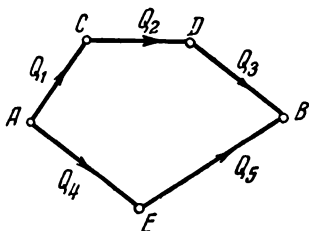


Рис. 21-1.

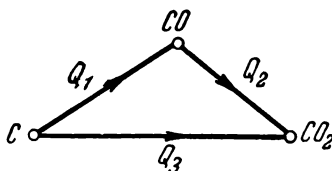


Рис. 21-2.

ных при осуществлении первого пути, будет равна сумме тепловых эффектов, полученных при осуществлении второго пути.

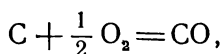
Таким образом, в этом случае будем иметь, что

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = Q_4 + Q_5.$$

Из этого следует, что закон Гесса можно выражать как закон постоянства сумм тепловых эффектов. Если все тепловые эффекты Q_2 , Q_3 , Q_4 и Q_5 , за исключением теплового эффекта Q_1 , могут быть определены экспериментально, то тепловой эффект реакции Q_1 , который экспериментально определить нельзя, может быть вычислен по формуле

$$Q_1 = (Q_4 + Q_5) - (Q_2 + Q_3).$$

К подобным реакциям относятся реакции

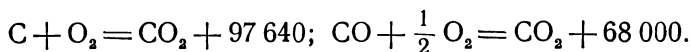


так как при горении углерода обычно образовывается не только CO , но и CO_2 . Закон Гесса дает возможность вычислить тепловой эффект этой реакции по тепловым эффектам других реакций. На рис. 21-2 показаны два возможных

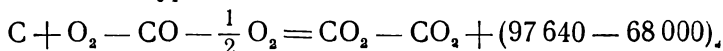
пути образования углекислоты при горении углерода. По закону Гесса будем иметь:

$$Q_1 + Q_2 = Q_3 \text{ и } Q_1 = Q_3 - Q_2.$$

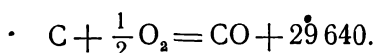
Для вычисления Q_1 напомним уравнение реакции образования CO_2 из C и из CO . Будем иметь:



Вычитая эти уравнения почленно, найдем:



или



Таким образом, теплота реакции сгорания углерода в окись углерода (при постоянном объеме) будет равна 29 640 ккал/моль.

3. Тепловой эффект равен сумме теплот образования полученных продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования начальных веществ.

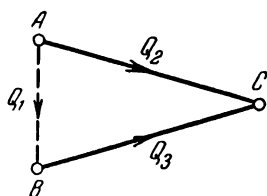


Рис. 21-3.

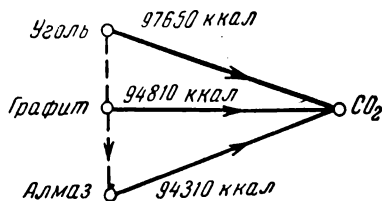


Рис. 21-4.

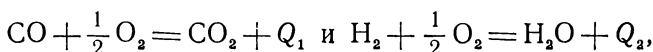
4. Если возможны две реакции, приводящие из различных начальных состояний A и B (рис. 21-3) к одному и тому же конечному состоянию C , то разность между их тепловыми эффектами представляет собой тепловой эффект реакции, при которой химическая система переходит из одного начального состояния в другое — из состояния A в состояние B .

Примером подобных реакций служит горение углерода, встречающегося в природе в трех аллотропических состояниях — чистый уголь (например древесный), графит и алмаз. При горении этих трех различных состояний углерода получается одно и то же конечное состояние — углекислый газ CO_2 (рис. 21-4). Тогда можно будет опреде-

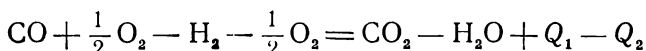
лить, например, тепловой эффект при превращении графита в алмаз — он будет равен $94\,810 - 94\,310 = 500$ ккал.

5. Если возможны две реакции от одного и того же начального состояния к различным конечным состояниям, то разность между их тепловыми эффектами представит собой тепловой эффект реакции перехода из одного конечного состояния в другое.

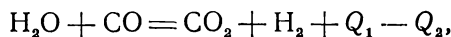
Одним из замечательных следствий закона Гесса является то, что по тепловым эффектам одних реакций, найденных экспериментально, можно вычислить тепловой эффект другой реакции, осуществляемой с теми же веществами. Так, например, тепловой эффект реакции $\text{H}_2\text{O} + \text{CO} = \text{CO}_2 + \text{H}_2 + Q$ может быть вычислен по тепловым эффектам реакций



после почленного вычитания этих уравнений найдем:



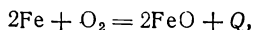
или



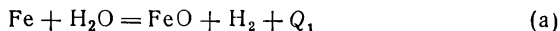
откуда

$$Q = Q_1 - Q_2.$$

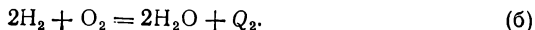
Пример 21-1. Определить теплоту Q реакции



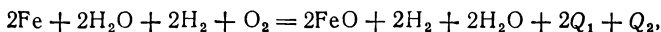
если будут известны значения Q_1 и Q_2 реакций



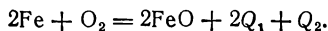
и



Умножив первое уравнение (а) на 2 и сложив полученное при этом уравнение со вторым уравнением (б), получим:



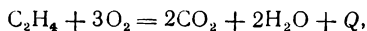
откуда



Таким образом, определяемая теплота реакции Q будет равна:

$$Q = 2Q_1 + Q_2.$$

Пример 21-2. Определить теплоту реакции



если известно, что

$$Q_{C_2H_4} = -14\,800 \text{ ккал/моль}; \quad Q_{CO_2} = 94\,000 \text{ ккал/моль};$$

$$Q_{H_2O} = 68\,000 \text{ ккал/моль}.$$

Согласно четвертому следствию Гесса будем иметь:

$$Q = 2Q_{CO_2} + 2Q_{H_2O} - Q_{C_2H_4}$$

или

$$Q = 2 \cdot 94\,000 + 2 \cdot 68\,000 - (-14\,800) = 33\,880 \text{ ккал}.$$

21-5. ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОТЫ РЕАКЦИИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Так как теплоты реакций Q_v и Q_p соответственно равны изменению внутренней энергии и изменению энтальпии системы, которые являются функциями состояния, а следовательно, и функциями параметров, то, очевидно, Q_v и Q_p тоже будут зависеть от давления и температуры, при которых осуществляется реакция.

Зависимость от температуры теплоты изохорной реакции. Обозначив внутреннюю энергию системы в начальном и конечном состояниях через U_1 и U_2 , будем иметь:

$$Q_v = U_1 - U_2,$$

тогда

$$\left(\frac{\partial Q_v}{\partial T}\right)_v = \left[\frac{\partial (U_1 - U_2)}{\partial T}\right]_v = \left(\frac{\partial U_1}{\partial T}\right)_v - \left(\frac{\partial U_2}{\partial T}\right)_v = C'_v - C''_v. \quad (21-6)$$

Отношение $\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_v$ называется температурным коэффициентом теплоты реакции, а в данном случае и теплового эффекта.

Выведенная формула (21-6) показывает, что температурный коэффициент теплоты изохорной реакции равен разности суммарной изохорной теплоемкости исходных веществ и суммарной изохорной теплоемкости полученных в реакции веществ.

Суммарные теплоемкости начальных и полученных веществ C'_v и C''_v определяются при расчетах как теплоемкости смеси газов по общим формулам, данным в § 2-2.

Зависимость от температуры теплоты изобарной реакции. Обозначив энтальпию системы в начальном и конечном состояниях соответственно через J_1 и J_2 , найдем, что

$$Q_p = J_1 - J_2,$$

тогда

$$\left[\frac{\partial Q_p}{\partial T} \right]_p = \left[\frac{\partial (J_1 - J_2)}{\partial T} \right]_p = \left(\frac{\partial J_1}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial J_2}{\partial T} \right)_p = C'_p - C''_p. \quad (21-6')$$

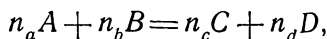
Формула (21-6) показывает, что температурный коэффициент теплоты изобарной реакции равен разности суммарной изобарной теплоемкости исходных веществ и суммарной изобарной теплоемкости полученных веществ.

Формулы (21-6) и (21-6') можно обобщить и дать в следующем виде:

$$\frac{dQ}{dT} = C' - C''. \quad (21-6'')$$

Полученные соотношения, устанавливающие зависимость теплоты реакции от температуры, выражают закон Кирхгофа.

Вывод уравнения вида $Q = f(T)$. Уравнения (21-6) и (26-6'), устанавливающие зависимость теплоты реакции от температуры, позволяют вывести расчетное уравнение $Q = f(T)$, которое применяется при вычислениях теплоты реакции при различных температурах. Выведем уравнение $Q = f(T)$ для реакции



где n_a, n_b, n_c, n_d — число молей реагентов;

A, B, C, D — их название.

По уравнению (21-6'') имеем:

$$\frac{dQ}{dT} = C' - C'',$$

где C' — суммарная теплоемкость смеси, состоящей из n_a молей газа A и n_b молей газа B , а C'' — суммарная теплоемкость смеси, состоящей из n_c молей газа C и n_d молей газа D .

Эти теплоемкости берутся при постоянном давлении для изобарных реакций и при постоянном объеме для изохорных.

Допустим, что истинные молярные теплоемкости газов A, B, C и D определяются по уравнениям

$$c_A = a_a + b_a T + d_a T^2; \quad c_C = a_c + b_c T + d_c T^2;$$

$$c_B = a_b + b_b T + d_b T^2; \quad c_D = a_d + b_d T + d_d T^2;$$

тогда суммарные теплоемкости C' и C'' первичных и полученных в реакции веществ найдутся по формулам

$$C' = n_a(a_a + b_a T + d_a T^2) + n_b(a_b + b_b T + d_b T^2)$$

и

$$C'' = n_c(a_c + b_c T + d_c T^2) + n_d(a_d + b_d T + d_d T^2).$$

Подставляя значения суммарных теплоемкостей C' и C'' в уравнение (21-6''), получаем:

$$\frac{dQ}{dT} = n_a(a_a + b_a T + d_a T^2) + n_b(a_b + b_b T + d_b T^2) - \\ - n_c(a_c + b_c T + d_c T^2) - n_d(a_d + b_d T + d_d T^2)$$

или

$$\frac{dQ}{dT} = (n_a a_a + n_b a_b - n_c a_c - n_d a_d) + (n_a b_a + n_b b_b - \\ - n_c b_c - n_d b_d) T + (n_a d_a + n_b d_b - n_c d_c - n_d d_d) T^2,$$

откуда

$$dQ = [\Sigma(na) + \Sigma(nb)T + \Sigma(nd)T^2] dT.$$

Интегрируя это уравнение, найдем:

$$Q = \Sigma(na)T + \frac{\Sigma(nb)}{2}T^2 + \frac{\Sigma(nd)}{3}T^3 + C.$$

Для упрощения уравнения введем следующие обозначения:

$$\Sigma(na) = n_a a_a + n_b a_b - n_c a_c - n_d a_d = \alpha; \quad (21-7)$$

$$\frac{\Sigma(nb)}{2} = \frac{n_a b_a + n_b b_b - n_c b_c - n_d b_d}{2} = \beta; \quad (21-7')$$

$$\frac{\Sigma(nd)}{3} = \frac{n_a d_a + n_b d_b - n_c d_c - n_d d_d}{3} = \gamma. \quad (21-7'')$$

Подставляя эти обозначения в уравнение теплоты реакции, находим:

$$Q = \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3 + C.$$

Допуская, что $T=0$, получаем:

$$Q_0 = C;$$

тогда уравнение теплоты реакции примет вид:

$$Q = Q_0 + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3. \quad (21-8)$$

Константа интегрирования $C = Q_0$ имеет для каждой реакции определенное числовое значение, которое может быть вычислено, если при какой-либо температуре будет известна теплота рассматриваемой реакции.

Вычисление константы интегрирования Q_0 осуществляется следующим образом. Допустим, что при температуре T_1 будет известно значение теплоты реакции, которое обозначим через Q_1 . Тогда уравнение (21-8) при температуре T_1 примет вид:

$$Q_1 = Q_0 + \alpha T_1 + \beta T_1^2 + \gamma T_1^3,$$

откуда

$$Q_0 = Q_1 - \alpha T_1 - \beta T_1^2 - \gamma T_1^3.$$

Теплота реакции Q_2 при заданной температуре T_2 может быть найдена по формуле

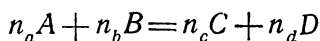
$$Q_2 - Q_1 = \alpha(T_2 - T_1) + \beta(T_2^2 - T_1^2) + \gamma(T_2^3 - T_1^3). \quad (21-9)$$

Определение теплоты реакции по таблицам теплоемкостей. Определение теплоты реакции можно вычислить не только по уравнению (21-8), но и по таблицам средних теплоемкостей.

Для вывода соответствующей формулы возьмем основное уравнение

$$\frac{dQ}{dt} = C_1 - C_2.$$

Это уравнение для реакции



примет вид:

$$\frac{dQ}{dt} = (n_a c_A + n_b c_B) - (n_c c_C + n_d c_D)$$

или

$$dQ = (n_a c_A + n_b c_B) dt - (n_c c_C + n_d c_D) dt,$$

после интегрирования найдем:

$$Q_2 - Q_1 = n_a \int_{t_1}^{t_2} c_A dt + n_b \int_{t_1}^{t_2} c_B dt - n_c \int_{t_1}^{t_2} c_C dt - n_d \int_{t_1}^{t_2} c_D dt.$$

На основании формул (2-5), (2-7) и (2-9) первой части курса имеем:

$$\int_{t_1}^{t_2} c \, dt = [c]_{t_1}^{t_2} (t_2 - t_1) = [c]_0^{t_2} \cdot t_2 - [c]_0^{t_1} \cdot t_1;$$

тогда

$$Q_2 - Q_1 = n_a [(c_A)_0^{t_2} t_2 - (c_A)_0^{t_1} t_1] + n_b [(c_B)_0^{t_2} t_2 - (c_B)_0^{t_1} t_1] - \\ - n_c [(c_C)_0^{t_2} t_2 - (c_C)_0^{t_1} t_1] - n_d [(c_D)_0^{t_2} t_2 - (c_D)_0^{t_1} t_1]$$

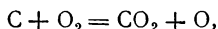
или

$$Q_2 - Q_1 = \{n_a [c_A]_0^{t_2} + n_b [c_B]_0^{t_2} - n_c [c_C]_0^{t_2} - n_d [c_D]_0^{t_2}\} t_2 - \\ - \{n_a [c_A]_0^{t_1} + n_b [c_B]_0^{t_1} - n_c [c_C]_0^{t_1} - n_d [c_D]_0^{t_1}\} t_1, \quad (21-10)$$

где Q_1 — теплота реакции при температуре t_1 и Q_2 — при температуре t_2 .

При вычислении по формуле (21-12) средние молярные теплоемкости $[c]_0^{t_2}$ и $[c]_0^{t_1}$ отдельных реагентов берутся из таблиц средних молярных теплоемкостей. Таким образом, подсчеты по формуле (21-12) теплоты реакции при любых температурах фактически сводятся к использованию соответствующих табличных данных.

Пример 21-3. Составить уравнение вида $Q_p = f(T)$ для реакции



если теплоемкости отдельных веществ определяются согласно уравнениям:

для C

$$\mu_{C_p} = 1,1 + 0,0048T - 0,0000012T^2;$$

для O_2

$$\mu_{C_p} = 6,5 + 0,0017T;$$

для CO_2

$$\mu_{C_p} = 7,0 + 0,0071T - 0,00000186T^2.$$

Согласно уравнению (21-8) имеем:

$$Q = Q_0 + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3.$$

Определим значения коэффициентов α , β , γ [формула (21-7)]:

$$\alpha = n_C a_C + n_{O_2} a_{O_2} - n_{CO_2} a_{CO_2} = 1,1 + 6,5 - 7,0 = 0,6;$$

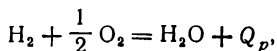
$$\beta = \frac{n_C b_C + n_{O_2} b_{O_2} - n_{CO_2} b_{CO_2}}{2} = \frac{0,0048 + 0,001 - 0,0071}{2} = -0,00065;$$

$$\gamma = \frac{n_C d_C + n_{O_2} d_{O_2} - n_{CO_2} d_{CO_2}}{3} = \frac{-0,0000012 - (-0,00000186)}{3} = 0,00000022;$$

тогда уравнение (21-8) примет вид:

$$Q_p = Q_0 + 0,6T - 0,00065T^2 + 0,00000022T^3.$$

Пример 21-4. Составить уравнение $Q_p = f(T)$ для реакции



если тепловой эффект Q_v этой реакции при $17^\circ C$ равняется 57 290 ккал/моль.

Теплоемкости газов определяются по формулам:

для H_2

$$\mu_{c_p} = 6,5 + 0,0009T;$$

для O_2

$$\mu_{c_p} = 6,5 + 0,001T;$$

для H_2O

$$\mu_{c_p} = 8,81 - 0,0019T + 0,00000222T^2.$$

По формуле (21-5) определяем Q_p при $17^\circ C$:

$$Q_v = Q_p + 2\Delta nT,$$

откуда

$$Q_p = Q_v - 2\Delta nT = 57\,290 - 2\left(-\frac{1}{2}\right)290 = 57\,580 \text{ ккал/моль}.$$

Вычисляем коэффициенты α , β и γ :

$$\alpha = \Sigma(na) = 6,5 + \frac{1}{2}6,5 - 8,81 = 0,94;$$

$$\beta = \frac{\Sigma(nb)}{2} = \frac{0,0009 + \frac{1}{2}0,001 - (-0,0019)}{2} = 0,0057;$$

$$\gamma = \frac{\Sigma(nd)}{3} = \frac{-0,00000222}{3} = -0,00000074.$$

Вычисляем Q_0 :

$$Q = Q_0 + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3;$$

при 17° С и при вычисленных α , β и γ будем иметь:

$$57\,580 = Q_0 + 0,94 \cdot 290 + 0,0057 \cdot 290^2 - 0,00000074 \cdot 290^3,$$

откуда

$$Q_0 = 56\,946 \text{ ккал/моль.}$$

При вычисленных Q_0 , α , β и γ уравнение $Q_p = f(T)$ будет иметь вид:

$$Q_p = 56\,946 + 0,94T + 0,0057T^2 - 0,00000074T^3.$$

ГЛАВА ДВАДЦАТЬ ВТОРАЯ

ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ В ПРИМЕНЕНИИ К ХИМИЧЕСКИМ РЕАКЦИЯМ. РАВНОВЕСИЕ ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

22-1. ОСНОВНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Термодинамическая теория равновесия, являющаяся следствием второго закона термодинамики, имеет приложение при исследовании и расчете многих физических и химических процессов. Огромно значение этой теории и при установлении основных положений учения о химическом равновесии, имеющего исключительно большое общее и прикладное значение. Основные положения теории химического равновесия позволяют понять основную сущность химических процессов, устанавливают их зависимость от внешних условий и дают основания для их расчета и правильной организации.

В § 5-11 было показано, что при равновесии энтропия систем имеет максимальное значение ($ds=0$ и $d^2s<0$). В этом же параграфе было установлено, что в частных случаях равновесие систем может быть выражено минимумом свободной энергии ($dF=0$ и $d^2F>0$) — изохорно-изотермические системы или минимумом термодинамического потенциала ($dZ=0$ и $d^2Z>0$) — изобарно-изотермические системы. Условия осуществления некоторых химиче-

ских процессов до установления теории химического равновесия понимались неправильно, что приводило к неправильной организации этих процессов в производственных условиях. Теория химического равновесия развивается на основе второго закона термодинамики и закона действующих масс, открытого в начале 60-х годов прошлого столетия.

Объемно-мольная концентрация. *Под объемно-мольной концентрацией подразумевается число молей вещества в единице объема (1 м^3).*

Тогда

$$C = \frac{n}{V},$$

где C — концентрация вещества;

n — число молей этого вещества;

V — его объем, м^3 .

Концентрации отдельных газов, образующих смесь, будут пропорциональны парциальным давлениям этих газов. Для доказательства этого положения допустим, что газ, находящийся в смеси, имеет концентрацию C_a , парциальное давление p_a , число молей n_a и объем V , равный объему смеси.

Тогда для взятого газа

$$p_a V = n_a R T,$$

откуда

$$C_a = \frac{n_a}{V} = \frac{p_a}{RT}. \quad (22-1)$$

Формула (22-1) устанавливает, что концентрация газа пропорциональна его парциальному давлению.

Скорость химической реакции. *Под скоростью химической реакции подразумевается количество вещества в молях, прореагировавшее в единице объема за единицу времени.* Нетрудно видеть, что скорость химической реакции есть изменение концентрации за единицу времени. Скорость химической реакции, обозначаемая буквой W , способна для одной и той же реакции изменяться в очень широких пределах. Особенно сильно влияет на скорость реакции температура. Так, большинство реакций при низких температурах осуществляется очень медленно, тогда как при высоких температурах они протекают исключительно быстро. Значительно влияет на скорость химической реакции и концентрация реагирующих веществ. При этом скорость реакции возрастает при увеличении концентрации

веществ. Характер влияния на скорость химической реакции температуры и концентраций объясняется тем, что как при увеличении температуры, так и концентраций веществ возрастает возможность столкновений между собой отдельных молекул, а следовательно, и возможность их химического соединения, в результате чего и увеличивается скорость химической реакции. Из сказанного следует, что скорость реакции по мере ее осуществления, т. е. по мере уменьшения концентраций реагентов, будет непрерывно уменьшаться.

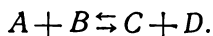
22-2. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

До установления теории химического равновесия предполагалось, что каждая реакция осуществляется полностью до использования первичных реагирующих веществ. Установление общей теории химического равновесия показало, что это воззрение неправильно и что в действительности реакции не осуществляются до полного исчезновения первичных реагентов, что они останавливаются в определенный момент (при данных условиях), при котором в системе будет содержаться все реагирующее вещество, хотя порой и в очень незначительных количествах. Состояние химической системы, при котором прекращается реакция, является ее химическим равновесием.

Неполнота реакции, т. е. неизбежность ее прекращения в определенный момент, когда еще в системе имеются первичные реагирующие между собой вещества, а следовательно, и неизбежность некоторого химического равновесия системы, обуславливается обратимостью реакции, т. е. тем, что одновременно с прямой реакцией соединения первичных веществ происходит и обратная реакция разложения полученных веществ. При этом скорость прямой реакции по мере уменьшения концентраций первичных веществ будет непрерывно уменьшаться, а скорость обратной реакции по мере увеличения концентраций получаемых в реакции веществ непрерывно увеличиваться. В тот момент, когда возрастающая скорость обратной реакции станет равна уменьшающейся скорости прямой реакции, наступит химическое равновесие системы. Таким образом, при химическом равновесии обе реакции, как прямая, так и обратная, осуществляются с одинаковой интенсивностью, т. е. с одинаковыми скоростями. Следовательно, химическое равновесие является динамическим состоянием системы, при нем лишь прекращается видимое ее

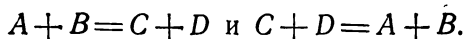
изменение, но при этом в ней продолжают непрерывно осуществляться с одинаковыми скоростями противоположные химические реакции.

Из сказанного следует, что прямая реакция возможна лишь в том случае, если ее скорость будет больше скорости обратной реакции. Уравнения химически обратимых реакций обычно записываются в следующем виде:



Эта запись и означает, что в системе одновременно происходит не только прямая реакция соединения веществ A и B , но и обратная реакция разложения веществ C и D на первичные вещества A и B .

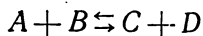
Таким образом, уравнение реакции, написанное в таком виде, фактически соответствует двум уравнениям:



Как будет показано дальше, химическое равновесие одной и той же химической системы не является постоянным, определенным — оно зависит от внешних условий — от температуры и от давления.

Закон действующих масс. Состояние химического равновесия оказалось возможным обосновать и определить с помощью закона действующих масс, устанавливающего, что скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.

Тогда, обозначая для реакции



скорость прямой и обратной реакций через W_1 и W_2 , найдем, что согласно закону действующих масс они будут равны:

$$W_1 = k_1 C_A C_B \text{ и } W_2 = k_2 C_C C_D, \quad (22-2)$$

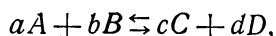
где C_A , C_B , C_C и C_D — концентрация веществ A , B , C и D ;

k_1 , k_2 — коэффициенты пропорциональности, которые называются константами скорости прямой и обратной реакций.

Очевидно, что каждый из этих коэффициентов является скоростью соответствующей реакции, когда концентрации реагирующих веществ равны единице.

Из уравнений закона действующих масс следует, что скорость прямой реакции будет иметь максимальное значение в начале реакции, а скорость обратной реакции — при химическом равновесии.

Если реакция выражается уравнением



где a , b , c и d — число молей отдельных веществ, то при написании уравнения закона действующих масс каждой моль вещества берется самостоятельно, при этом будем иметь:

$$W_1 = \underbrace{k_1 C_A C_A C_A \dots C_A}_a \text{ раз} \cdot \underbrace{C_B C_B C_B \dots C_B}_b \text{ раз}$$

или

$$W_1 = k_1 C_A^a C_B^b. \quad (22-3)$$

Таким же образом

$$W_2 = k_2 C_C^c C_D^d. \quad (22-3')$$

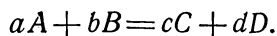
На основании изложенного уравнение закона действующих масс для реакции $2CO + O_2 \rightleftharpoons 2CO_2$ будет иметь вид:

$$W_1 = k_1 C_{CO}^2 C_{O_2}.$$

Константа равновесия K_c . Как указывалось, скорость прямой реакции непрерывно уменьшается (уменьшаются концентрации первичных веществ), а скорость обратной реакции непрерывно увеличивается и в тот момент, когда скорость обратной реакции станет равна скорости прямой реакции, наступит химическое равновесие. Таким образом, условие химического равновесия будет выражаться равенством

$$W_1 = W_2.$$

Рассмотрим условия равновесия и выражение закона действующих масс для реакции:



Обозначив концентрации веществ при химическом равновесии через c_A , c_B , c_C и c_D , будем иметь:

$$W_1 = k_1 c_A^a c_B^b \quad \text{и} \quad W_2 = k_2 c_C^c c_D^d.$$

При химическом равновесии $W_1 = W_2$, а поэтому получим:

$$k_1 c_A^a c_B^b = k_2 c_C^c c_D^d,$$

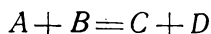
откуда

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{c_A^a c_B^b}{c_C^c c_D^d}.$$

Обозначая отношение $\frac{k_2}{k_1}$ через K_c , найдем:

$$K_c = \frac{c_A^a c_B^b}{c_C^c c_D^d}. \quad (22-4)$$

Для реакции вида:



формула (22-4) примет вид:

$$K_c = \frac{c_A c_B}{c_C c_D}. \quad (22-5)$$

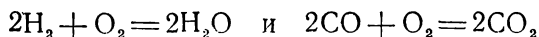
Величина K_c называется константой равновесия химической реакции. Константа равновесия K_c , зависящая от температуры и давления, может быть определена опытным путем или посредством расчетов.

Нетрудно видеть [формула (22-4)], что чем большее значение принимает для данной реакции константа равновесия, тем меньшей полнотой она будет осуществляться.

Формулы (22-4) и (22-5) показывают, что химическое равновесие рассматриваемой реакции наступает в тот момент, когда концентрации всех веществ смеси будут иметь определенные значения, соответствующие числовому значению (при взятых условиях) константы равновесия K_c .

Ввиду этого формулы (22-4) и (22-5) позволяют по числовому значению константы K_c определить состав смеси при химическом равновесии. Значения константы K_c находятся при взятых температурах по таблицам.

Очевидно, что для реакций



формула (22-4) примет следующий вид:

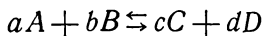
$$K_c = \frac{c_{\text{H}_2}^2 c_{\text{O}_2}}{c_{\text{H}_2\text{O}}^2} \quad \text{и} \quad K_c = \frac{c_{\text{CO}}^2 c_{\text{O}_2}}{c_{\text{CO}_2}^2}.$$

Константа равновесия K_p . Если химическая реакция осуществляется между газообразными веществами, то выражение константы равновесия можно представить через парциальные давления, которые, как было показано в § 22-1, пропорциональны концентрациям. Обозначая в этом случае константу равновесия через K_p , будем иметь (для реакции $aA + bB = cC + dD$):

$$K_p = \frac{p_A^a p_B^b}{p_C^c p_D^d}, \quad (22-6)$$

где p_A , p_B , p_C и p_D — парциальные давления отдельных газов в смеси при химическом равновесии. Очевидно, что при осуществлении реакции парциальные давления p_A , p_B так же, как и концентрации C_A и C_B газов A и B , уменьшаются и при равновесии принимают минимальные значения, а парциальные давления p_C и p_D так же, как и концентрации C_C и C_D газов C и D , увеличиваются, принимая при равновесии максимальные значения. При равновесии как концентрации, так и парциальные давления имеют определенные числовые значения.

Зависимость между константами равновесия K_c и K_p . Для реакции вида:



будем иметь:

$$K_c = \frac{c_A^a c_B^b}{c_C^c c_D^d}.$$

Согласно формуле (22-1)

$$c_A = \frac{p_A}{RT}; \quad c_B = \frac{p_B}{RT}; \quad c_C = \frac{p_C}{RT} \quad \text{и} \quad c_D = \frac{p_D}{RT}.$$

Подставляя значения концентраций в формулу константы равновесия, получаем:

$$K_c = \frac{p_A^a p_B^b}{p_C^c p_D^d} (RT)^{c+d-a-b}.$$

В этой формуле

$$\frac{p_A^a p_B^b}{p_C^c p_D^d} \text{ есть } K_p, \text{ а } (c + d - a - b) = \Delta n,$$

тогда

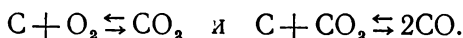
$$K_c = K_p (RT)^{\Delta n}. \quad (22-7)$$

Формула (22-7) устанавливает зависимость между K_c и K_p и показывает, что в общем случае константы равновесия K_c и K_p не равны между собой и только для реакций, в которых не происходит изменения числа молей, $K_c = K_p$.

Константа равновесия реакции гетерогенных систем. Формулы константы равновесия (22-4) и (22-5) были выведены для гомогенных химических систем, состоящих из тел, находящихся в газообразном состоянии.

Рассмотрим теперь условия химического равновесия для гетерогенных систем.

Примером реакций, протекающих в неоднородных системах, являются реакции

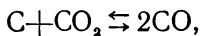


Можно представить, что осуществление подобных реакций происходит следующим образом.

При высоких температурах над твердыми и жидкими веществами гетерогенных систем в результате испарения и сублимации находятся насыщенные пары этих тел, имеющие определенную упругость, зависящую лишь от температуры. Эти пары при постоянной температуре, имея постоянные парциальные давления, находятся в равновесном состоянии с веществами, из которых они образовались. Пары твердых и жидких тел и газообразные вещества, реагируя между собой, обеспечивают осуществление рассматриваемой реакции. Убыль пара в газообразной фазе при реакции будет пополняться дополнительным испарением жидкости или дополнительной сублимацией твердых тел. В результате этого парциальные давления насыщенных паров жидких и твердых тел, несмотря на реакцию, будут при $T = \text{const}$ сохраняться постоянными. Таким образом, в данном случае реакция осуществляется фактически между газообразными веществами, а поэтому для выражения условий химического равновесия этих реакций

можно воспользоваться общими формулами (22-4) и (22-5), установленными для реакций, осуществляемых в гомогенных системах.

В качестве примера рассмотрим реакцию



которая получается при пропускании углекислого газа через слой накаливаемого углерода. В связи с изложенным эту реакцию можно представить в следующем виде:



При этом константа равновесия будет равна:

$$K_p = \frac{p_{\text{C}} p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}^2}.$$

В этой реакции, как было показано, давление p_{C} будет при $T = \text{const}$ оставаться постоянным, а тогда константа равновесия будет зависеть лишь от парциальных давлений газообразных веществ, участвующих в реакции, т. е. от парциальных давлений углекислого газа и окиси углерода.

При этом получим:

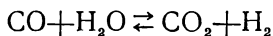
$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}^2}.$$

Таким же образом для взятой реакции будем иметь:

$$K_c = \frac{c_{\text{CO}_2}}{c_{\text{CO}}^2}.$$

Из изложенного следует также, что при определении константы равновесия реакций гетерогенных систем применяются формулы реакций гомогенных систем, но только при их выписывании не принимаются во внимание твердые и жидкие вещества.

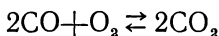
Вычисления константы равновесия некоторых реакций. Константу равновесия некоторых реакций можно вычислить по известным константам равновесия других реакций. Так, например, при определении константы равновесия реакции



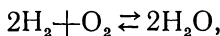
будем иметь:

$$K_c = \frac{c_{\text{CO}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}}{c_{\text{CO}_2} \cdot c_{\text{H}_2}}.$$

Рассмотрим реакции



и



для этих реакций получим:

$$K'_c = \frac{c_{\text{CO}}^2 \cdot c_{\text{O}_2}}{c_{\text{CO}_2}^2}$$

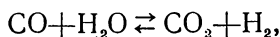
и

$$K''_c = \frac{c_{\text{H}_2}^2 \cdot c_{\text{O}_2}}{c_{\text{H}_2\text{O}}^2}.$$

Определив из этих равенств значение отношения $\frac{K'_c}{K''_c}$, найдем:

$$\frac{K'_c}{K''_c} = \frac{c_{\text{CO}}^2 \cdot c_{\text{O}_2} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}^2}{c_{\text{CO}_2}^2 \cdot c_{\text{H}_2}^2 \cdot c_{\text{O}_2}} = \left(\frac{c_{\text{CO}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}}{c_{\text{CO}_2} \cdot c_{\text{H}_2}} \right)^2.$$

Так как правая часть полученного равенства есть квадрат константы равновесия K_c реакции



то будем иметь:

$$K_c^2 = \frac{K'_c}{K''_c},$$

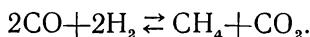
откуда

$$K_c = \sqrt{\frac{K'_c}{K''_c}}.$$

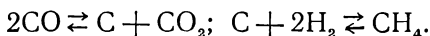
Если на основании опытных данных принять, что константа равновесия $K'_c = 1,33 \cdot 10^{-14}$ и $K''_c = 0,253 \cdot 10^{-14}$ (при $T = 1396^\circ\text{K}$ и $p = 1 \text{ атм}$), то константа равновесия K_c (при взятых условиях) будет равна:

$$K_c = \sqrt{\frac{K'_c}{K''_c}} = \sqrt{\frac{1,33 \cdot 10^{-14}}{0,253 \cdot 10^{-14}}} = 2,28.$$

Рассмотрим в качестве второго примера определение константы равновесия реакции



Возьмем следующие две реакции:



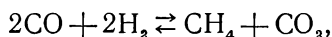
Константы равновесия K'_p и K''_p этих реакций будут равны (системы гетерогенные):

$$K'_p = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}}; \quad K''_p = \frac{p_{\text{H}_2}^2}{p_{\text{CH}_4}}.$$

Перемножая эти равенства почленно, найдем:

$$K'_p \cdot K''_p = \frac{p_{\text{CO}}^2 \cdot p_{\text{H}_2}^2}{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{CH}_4}}.$$

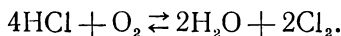
Но так как выражение $\frac{p_{\text{CO}}^2 \cdot p_{\text{H}_2}^2}{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{CH}_4}}$ есть константа равновесия реакции



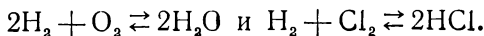
то очевидно, что

$$K_p = K'_p \cdot K''_p.$$

В качестве третьего примера определим константу равновесия реакции



Рассмотрим реакции



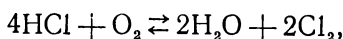
Для этих реакций

$$K'_c = \frac{c_{\text{H}_2}^2 \cdot c_{\text{O}_2}}{c_{\text{H}_2\text{O}}^2} \quad \text{и} \quad K''_c = \frac{c_{\text{H}_2} c_{\text{Cl}_2}}{c_{\text{HCl}}^2}.$$

Поделив почленно K'_c на $(K''_c)^2$, найдем:

$$\frac{K'_c}{(K''_c)^2} = \frac{c_{\text{H}_2}^2 \cdot c_{\text{O}_2} \cdot c_{\text{HCl}}^4}{c_{\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot c_{\text{H}_2}^2 \cdot c_{\text{Cl}_2}^2} = \frac{c_{\text{HCl}}^4 \cdot c_{\text{O}_2}}{c_{\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot c_{\text{Cl}_2}^2}.$$

Но так как выражение $\frac{c_{\text{HCl}}^4 \cdot c_{\text{O}_2}}{c_{\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot c_{\text{Cl}_2}^2}$ есть константа равновесия реакции

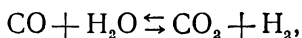


то будем иметь, что

$$K_c = \frac{K'_c}{(K''_c)^2}.$$

Определение состава смеси при химическом равновесии. Решение этой задачи имеет большое значение при анализе и расчете многих производственных химических процессов. Состав смеси при химическом равновесии может быть определен по константе равновесия, числовое значение которой при заданных условиях берется из таблиц. Общий метод расчета покажем на следующем примере.

Определим состав смеси при равновесии реакции:



если при рассматриваемой температуре константа равновесия $K_c = 1$ и в начале реакции в смеси было 1 моль CO и 1 моль H_2O .

Допустим, что к моменту химического равновесия прореагирует x -я доля моля окиси углерода, но тогда к моменту равновесия и водяной пар прореагирует в количестве x -й доли моля (что вытекает из уравнения реакции). При этом к моменту равновесия в результате реакции будут получены газы CO_2 и H_2 , каждый в количестве x -й доли моля.

Тогда при равновесии будет иметься следующий состав смеси:

$\text{CO} \dots (1 - x) \text{ молей}; \text{CO}_2 \dots x \text{ молей}$

$\text{H}_2\text{O} \dots (1 - x) \text{ молей}; \text{H}_2 \dots x \text{ молей}$

Обозначая общий объем смеси через V , найдем, что при химическом равновесии концентрации отдельных газов будут равны:

$$c_{\text{CO}} = \frac{1 - x}{V}; \quad c_{\text{CO}_2} = \frac{x}{V};$$

$$c_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1 - x}{V}; \quad c_{\text{H}_2} = \frac{x}{V}.$$

Подставляя значения концентраций отдельных газов при равновесии в общую формулу (22-5), найдем:

$$K_c = \frac{c_{\text{CO}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}}{c_{\text{CO}_2} \cdot c_{\text{H}_2}} = \frac{(1-x)^2}{x^2}.$$

Так как по условию $K_c = 1$, то будем иметь:

$$\frac{(1-x)^2}{x^2} = 1, \text{ откуда } x = 0,5.$$

Определив значения x , находим, что при взятой температуре смесь при равновесии будет иметь следующий состав:

$\text{CO} - 0,5$ моля; $\text{CO}_2 - 0,5$ моля;

$\text{H}_2\text{O} - 0,5$ моля; $\text{H}_2 - 0,5$ моля.

22-3. ДИССОЦИАЦИЯ. СТЕПЕНЬ ДИССОЦИАЦИИ. ВЛИЯНИЕ НА СТЕПЕНЬ ДИССОЦИАЦИИ ДАВЛЕНИЯ

Как было сказано в § 21-1, *распад соединения на более простые вещества, которыми в частном случае могут быть химические элементы, называется диссоциацией.*

Диссоциация наступает при определенных условиях, зависящих от температуры и давления.

Степень диссоциации. Степенью диссоциации называется доля моля вещества, распавшегося к моменту равновесия. Степень диссоциации обозначается через α .

Исходя из условий химической обратимости реакций, можно сказать, что в реакции одновременно происходят соединение первичных элементов и распад полученных веществ или, иначе, что в реакции одновременно осуществляется как ассоциация, так и диссоциация веществ. При этом, очевидно, состав смеси при равновесии будет зависеть от степени диссоциации. Из этого следует, что константа равновесия, зависящая от глубины (полноты) реакции, может быть выражена через степень диссоциации некоторым уравнением вида: $K = \varphi(\alpha)$. Это уравнение позволяет вычислить степень диссоциации α по значению константы равновесия. Очевидно, зависимость между K и α будет прямой, так как при увеличении степени диссоциации уменьшается полнота прямой реакции, а при этом исходные (первичные) вещества при химическом равновесии будут иметь большие концентрации. При увеличении же

концентрации первичных веществ увеличивается константа равновесия [формула (22-4)].

Вид уравнения $K = \varphi(\alpha)$ зависит от типа реакции, определяемого изменением числа молей.

1. Реакции, в которых происходит уменьшение числа молей ($\Delta n < 0$). Рассмотрим реакцию $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2$. Допустим, что степень диссоциации CO_2 будет α . Тогда к моменту равновесия альфовая доля каждого моля углекислоты распадается на CO и O_2 , а доля моля $(1-\alpha)\text{CO}_2$ останется нераспавшейся. При этом при 2 молях CO_2 (см. уравнение реакции) распадается 2α молей и останется к моменту равновесия $2(1-\alpha)$ молей CO_2 .

В результате этого образуются 2α молей CO и α молей O_2 (см. уравнение реакций). Тогда при равновесии смесь будет состоять из $2(1-\alpha)$ молей — CO_2 , 2α молей — CO и α молей — O_2 . При этом всего в смеси будет содержаться $2+\alpha$ молей.

Определим объемные (мольные) доли веществ при равновесии. На основании данных о составе смеси при равновесии будем иметь:

$$r_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{смеси}}} = \frac{2(1-\alpha)}{2+\alpha};$$

$$r_{\text{CO}} = \frac{2\alpha}{2+\alpha}; \quad r_{\text{O}_2} = \frac{\alpha}{2+\alpha}.$$

Обозначив давление смеси через p , вычислим парциальные давления всех газов при равновесии по формулам

$$p_{\text{CO}_2} = pr_{\text{CO}_2} = \frac{2(1-\alpha)}{2+\alpha} p;$$

$$p_{\text{CO}} = pr_{\text{CO}} = \frac{2\alpha}{2+\alpha} p; \quad p_{\text{O}_2} = pr_{\text{O}_2} = \frac{\alpha}{2+\alpha} p.$$

Определим константу равновесия K_p по формуле (22-6):

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}}^2 p_{\text{O}_2}}{p_{\text{CO}_2}^2} = \frac{4\alpha^2 p^2 \alpha p (2+\alpha)^2}{(2+\alpha)^2 (2+\alpha)^4 (1-\alpha)^2 p^2}$$

или

$$K_p = \frac{\alpha^3 p}{(1-\alpha)^2 (2+\alpha)}. \quad (22-8)$$

Пользуясь формулой $K_c = K_p(RT)^{\Delta n}$, определим K_c . В рассматриваемой реакции $\Delta n = n_2 - n_1 = -1$, тогда

$$K_c = K_p(RT)^{-1} = \frac{\alpha^2 p}{(1 - \alpha)^2 (2 + \alpha) RT}. \quad (22-9)$$

Формулы (22-8) и (22-9) позволяют определить степень диссоциации, если будет известно значение константы равновесия, или позволяют решить обратную задачу — вычислить константу равновесия по найденной степени диссоциации. Эти формулы позволяют также установить характер влияния на степень диссоциации давления. Анализ этих формул (при предположении, что при постоянной температуре сохраняется значение константы равновесия) показывает, что *в реакциях, происходящих с уменьшением числа молей, при увеличении давления степень диссоциации уменьшается.*

Таким образом, при увеличении давления увеличивает-ся полнота рассматриваемых реакций ($\Delta n < 0$), при этом их химическое равновесие сдвигается вправо.

2. Реакции, осуществляемые с увеличением числа молей ($\Delta n > 0$). Рассмотрим реакцию $2C + O_2 \rightleftharpoons 2CO$. Число молей в этой гетерогенной реакции будет увеличиваться ($\Delta n = n_2 - n_1 = 1$), так как при определении числа молей во внимание не принимаются твердые вещества.

Обозначив степень диссоциации окиси углерода через α , найдем состав смеси при равновесии:

2(1— α) молей — CO; α молей — O₂; всего в смеси будет 2— α молей.

Тогда при равновесии парциальные давления отдельных газов будут равны:

$$p_{CO} = pr_{CO} = \frac{2(1 - \alpha)}{2 - \alpha} p; \quad p_{O_2} = pr_{O_2} = \frac{\alpha}{2 - \alpha} p.$$

Определим K_p :

$$K_p = \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}^2} = \frac{\alpha p (2 - \alpha)^2}{(2 - \alpha)^4 (1 - \alpha)^2 p^2} = \frac{\alpha (2 - \alpha)}{4 (1 - \alpha)^2 p}. \quad (22-10)$$

Так как $K_c = K_p(RT)^{\Delta n}$ (при $\Delta n = 1$), то из формулы (22-10) имеем:

$$K_c = \frac{\alpha (2 - \alpha) RT}{4 (1 - \alpha)^2 p}. \quad (22-11)$$

Выведенные формулы показывают, что *в реакциях, происходящих с увеличением числа молей, при возрастании*

давления степень диссоциации увеличивается. Таким образом, с увеличением давления уменьшается полнота рассматриваемых реакций, а химическое равновесие их сдвигается влево, в сторону первичных веществ.

3. Реакции, осуществляемые без изменения числа молей ($\Delta n = 0$). Рассмотрим реакцию $\text{C} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$.

Обозначив степень диссоциации CO_2 через α , находим состав смеси при равновесии. Будем иметь: $(1-\alpha)$ молей— CO_2 ; α молей— O_2 .

Обозначив общий объем через V , определим концентрации веществ при химическом равновесии:

$$c_{\text{O}_2} = \frac{\alpha}{V}; \quad c_{\text{CO}_2} = \frac{1-\alpha}{V}.$$

Так как в рассматриваемой реакции число молей не изменяется, то $K_c = K_p$. При этом находим:

$$K_c = K_p = \frac{c_{\text{O}_2}}{c_{\text{CO}_2}} = \frac{\alpha V}{V(1-\alpha)} = \frac{\alpha}{1-\alpha}. \quad (22-12)$$

Формула (22-12) устанавливает, что в реакциях, происходящих без изменения числа молей, степень диссоциации не зависит от давления.

Результаты анализа влияния на степень диссоциации давления даны в табл. 22-1.

Таблица 22-1

Изменение числа молей	При увеличении давления	
	Степень диссоциации	Полнота реакции
$\Delta n > 0$	Увеличивается	Уменьшается
$\Delta n < 0$	Уменьшается	Увеличивается
$\Delta n = 0$	Не изменяется	Не изменяется

ГЛАВА ДВАДЦАТЬ ТРЕТЬЯ

МАКСИМАЛЬНАЯ РАБОТА

23-1. МАКСИМАЛЬНАЯ РАБОТА В ИЗОХОРНО-ИЗОТЕРМИЧЕСКИХ И ИЗОБАРНО-ИЗОТЕРМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

Изохорно-изотермические реакции. В изохорных реакциях работа расширения равна нулю, а поэтому для этих реакций максимальная работа, обозначаемая через A_v , может быть найдена из основного уравнения

$$Tds = du + dA_v,$$

откуда

$$dA_v = T ds - du.$$

Проинтегрировав это уравнение при условии, что v и T постоянны, получим:

$$A_v = T(s_2 - s_1) - (u_2 - u_1)$$

и

$$A_v = (u_1 - Ts_1) - (u_2 - Ts_2).$$

Но так как выражение $u - Ts$ есть свободная энергия F (§ 5-11), то

$$A_v = F_1 - F_2. \quad (23-1)$$

Уравнение (23-1) показывает, что *максимальная работа A_v в обратимой изохорно-изотермической реакции равна уменьшению свободной энергии химической системы.*

Изобарно-изотермические реакции. Максимальная работа в изобарно-изотермических реакциях будет состоять из работы расширения $dl = p dv$ и работы dA_p . При этом основное уравнение второго закона термодинамики для этих реакций примет вид:

$$ds = \frac{du + p dv + dA_p}{T},$$

откуда

$$dA_p = T ds - du - p dv.$$

Интегрируя это уравнение при условии, что p и T постоянны, найдем:

$$A_p = T(s_2 - s_1) - (u_2 - u_1) - p(v_2 - v_1)$$

или

$$A_p = (u_1 + pv_1 - Ts_1) - (u_2 + pv_2 - Ts_2)$$

и

$$A_p = (i_1 - Ts_1) - (i_2 - Ts_2).$$

Но так как выражение $i - Ts$ является термодинамическим потенциалом Z (см. § 5-11), то

$$A_p = Z_1 - Z_2. \quad (23-2)$$

Следовательно, *максимальная работа без работы расширения в обратимой изобарно-изотермической реакции равна уменьшению термодинамического потенциала химической системы.*

В табл. 23-1 приведены значения Q_v , A_v , Q_p и A_p .

Таблица 23-1

Реакции	Теплота реакции	Максимальная работа реакции
Изохорно-изотермическая	$Q_v = u_1 - u_2$	$A_v = F_1 - F_2$
Изобарно-изотермическая	$Q_p = i_1 - i_2$	$A_p = Z_1 - Z_2$

23-2. УРАВНЕНИЕ МАКСИМАЛЬНОЙ РАБОТЫ ГИББСА — ГЕЛЬМГОЛЬЦА

Изохорно-изотермические реакции. В предыдущем параграфе было получено уравнение

$$A_v = (u_1 - Ts_1) - (u_2 - Ts_2).$$

Согласно уравнению (8-12)

$$s_1 = -\left(\frac{\partial F_1}{\partial T}\right)_v \text{ и } s_2 = -\left(\frac{\partial F_2}{\partial T}\right)_v.$$

Подставляя значения s_1 и s_2 в уравнение A_v , найдем:

$$A_v = \left[u_1 + T \left(\frac{\partial F_1}{\partial T} \right)_v \right] - \left[u_2 + T \left(\frac{\partial F_2}{\partial T} \right)_v \right]$$

или

$$A_v = u_1 - u_2 + T \left[\frac{\partial (F_1 - F_2)}{\partial T} \right]_v,$$

но так как

$$u_1 - u_2 = Q_v \text{ и } F_1 - F_2 = A_v,$$

то

$$A_v = Q_v + T \left(\frac{\partial A_v}{\partial T} \right)_v. \quad (23-3)$$

Изобарно-изотермические реакции. В предыдущем параграфе было выведено уравнение

$$A_p = (i_1 - Ts_1) - (i_2 - Ts_2).$$

Согласно уравнению (8-14)

$$s_1 = -\left(\frac{\partial Z_1}{\partial T}\right)_p \text{ и } s_2 = -\left(\frac{\partial Z_2}{\partial T}\right)_p.$$

Подставляя значения s_1 и s_2 в уравнение A_p , найдем:

$$A_p = \left[i_1 + T \left(\frac{\partial Z_1}{\partial T} \right)_p \right] - \left[i_2 + T \left(\frac{\partial Z_2}{\partial T} \right)_p \right]$$

или

$$A_p = i_1 - i_2 + T \left[\frac{\partial (Z_1 - Z_2)}{\partial T} \right]_p,$$

но

$$i_1 - i_2 = Q_p \text{ и } Z_1 - Z_2 = A_p,$$

поэтому

$$A_p = Q_p + T \left(\frac{\partial A_p}{\partial T} \right)_p. \quad (23-4)$$

Уравнения (23-3) и (23-4) можно объединить и дать в следующем виде:

$$A = Q + T \frac{dA}{dT}. \quad (23-5)$$

23-3. ХИМИЧЕСКОЕ СРОДСТВО. ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ КОНСТАНТОЙ РАВНОВЕСИЯ И МАКСИМАЛЬНОЙ РАБОТОЙ РЕАКЦИИ. МЕРА ХИМИЧЕСКОГО СРОДСТВА

Причиной реакции является химическое сродство реагирующих веществ, т. е. сила их стремления к соединению. При увеличении химического сродства между веществами возрастает полнота реакции их соединения со всеми вытекающими из этого последствиями. Это приведет к увеличению изменения внутренней энергии, к увеличению максимальной работы реакции и др.

За меру химического сродства между реагирующими веществами принимались различные величины. Так, долгое время за меру химического сродства принимался тепловой эффект реакции, при этом принятый принцип выражался следующим образом: «При отсутствии притока энергии извне всякая химическая реакция стремится идти в том направлении, при котором может произойти выделение наибольшего количества тепла» (Бертело, 1875 г.). Однако, хотя это положение оправдывается во многих случаях, но имеются процессы, находящиеся с ним в явном

противоречии. Действительно, многие процессы развиваются самопроизвольно не в направлении, сопровождаемом выделением тепла, а, наоборот, в направлении, сопровождаемом поглощением тепла (например, все эндотермические реакции). Поэтому тепловой эффект реакции не может служить мерой химического сродства.

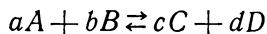
В 60-х годах XIX столетия проф. Н. Н. Бекетов одним из первых высказал мысль, что за меру химического сродства должна быть принята максимальная работа реакции. В дальнейшем это положение было высказано Гельмгольцем в 1882 г. и Вант-Гоффом в 1889 г.

Положение, что за меру химического сродства должна быть принята максимальная работа реакции, вытекает из второго закона термодинамики, устанавливающего, что все самопроизвольные процессы приближают систему, в которой они осуществляются, к состоянию равновесия, сопровождающемуся увеличением энтропии и уменьшением свободной энергии $F_1 - F_2$ (при $V = \text{const}$ и $T = \text{const}$) или уменьшением термодинамического потенциала $Z_1 - Z_2$ (при $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$). При этом подобные процессы прекращаются, когда система достигает равновесия, при котором энтропия принимает максимальное значение, а свободная энергия (при $V = \text{const}$ и $T = \text{const}$) и термодинамический потенциал (при $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$) минимальные значения.

Так как все химические реакции осуществляются в направлении положительного действия сил химического сродства и прекращаются при равновесии, когда они равны нулю, то за меру химического сродства может быть принято уменьшение свободной энергии $F_1 - F_2$ (при $V = \text{const}$ и $T = \text{const}$) или уменьшение термодинамического потенциала $Z_1 - Z_2$ (при $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$). Но, как было показано в § 23-1, уменьшение свободной энергии или термодинамического потенциала при $V = \text{const}$ и $T = \text{const}$ или $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$ равняется максимальной работе реакции. Ввиду этого максимальная работа реакции и является мерой химического сродства. При увеличении химического сродства увеличиваются максимальная работа и полнота реакции, что приводит к изменению положения химического равновесия и к уменьшению константы равновесия. Следовательно, между константой равновесия и максимальной работой реакции, являющейся мерой химического сродства, существует некоторая обратная зависимость. Уравнение, устанавливающее эту зависимость, называется

мое уравнением изотермы реакции, может быть выведено различными методами. Наиболее распространенным методом вывода этого уравнения является метод, известный под названием ящика Вант-Гоффа. При этом методе действительные реакции заменяются некоторыми искусственными комбинациями термодинамических процессов, из рассмотрения которых и выводятся искомые соотношения. В этой замене действительных, исследуемых химических процессов со всеми их особенностями, не существующими термодинамическими идеализированными процессами содержится основной недостаток этого метода. В настоящем параграфе уравнение, устанавливающее зависимость между константой равновесия и максимальной работой, выводится другим методом, при котором искомые соотношения выводятся из рассмотрения действительных химических реакций и условий их осуществления, а не из рассмотрения отвлеченных термодинамических процессов, которые с ними не имеют ничего общего. Этот метод, являясь очень простым, тоже имеет некоторые недостатки.

Уравнение изотермы реакции. Рассмотрим реакцию вида:



и определим максимальную работу. Допустим, что до начала реакции концентрации и парциальные давления газов A , B , C и D будут равны:

$$C_A, C_B, C_C, C_D \text{ и } P_A, P_B, P_C, P_D,$$

а при равновесии

$$c_A, c_B, c_C, c_D \text{ и } p_A, p_B, p_C, p_D.$$

При этом в реакции концентрации и парциальные давления газов A и B будут уменьшаться, а газов C и D — увеличиваться.

Так как начальные концентрации не равны равновесным, то рассматриваемая система будет стремиться к состоянию равновесия, и если этот процесс будет протекать в условиях обратимости и постоянства температуры, то при его осуществлении будет получена максимальная работа. Для обратимого изотермического процесса работа определится по формуле

$$L = nRT \ln \frac{p_1}{p_2},$$

но так как $p_1 = C_1 RT$ и $p_2 = C_2 RT$ формула (22-1), то

$$L = nRT \ln \frac{C_1}{C_2}.$$

Применяя эту формулу для газов A , B , C и D и принимая во внимание изменение в реакции их концентраций, найдем:

$$L_A = aRT \ln \frac{C_A}{c_A}; \quad L_C = cRT \ln \frac{C_C}{c_C};$$

$$L_B = bRT \ln \frac{C_B}{c_B}; \quad L_D = dRT \ln \frac{C_D}{c_D}.$$

Очевидно, знаки работ L_A и L_B будут противоположны знакам работ L_C и L_D , так как в реакции концентрации газов A и B уменьшаются, а газов C и D — увеличиваются. При этом работы L_A и L_B будут положительными, а L_C и L_D — отрицательными.

Просуммировав работы газов L_A , L_B , L_C и L_D с учетом их знаков, найдем максимальную работу реакции:

$$A_v = L_A + L_B - L_C - L_D$$

или

$$A_v = RT \left(a \ln \frac{C_A}{c_A} + b \ln \frac{C_B}{c_B} - c \ln \frac{C_C}{c_C} - d \ln \frac{C_D}{c_D} \right),$$

откуда

$$A_v = RT \left[\ln \frac{C_A^a C_B^b}{C_C^c C_D^d} - \ln \frac{c_A^a c_B^b}{c_C^c c_D^d} \right],$$

но выражение $\frac{c_A^a \cdot c_B^b}{c_C^c \cdot c_D^d}$ является константой равновесия

K_c , а поэтому будем иметь:

$$A_v = RT \left[\ln \frac{C_A^a \cdot C_B^b}{C_C^c \cdot C_D^d} - \ln K_c \right]. \quad (23-6)$$

Это уравнение, связывающее максимальную работу реакции с константой равновесия и с начальными концентрациями веществ, участвующих в реакции, называется уравнением изотермы реакции.

Если в это уравнение подставить значения концентрации газов, выраженные через парциальные давления по формуле (22-1), и значение константы K_c , выраженное через K_p по формуле (22-7) $K_c = K_p (RT)^{\Delta n}$, то получим:

$$A_v = RT \left\{ \ln \left[\frac{P_A^a P_B^b}{P_C^c P_D^d} (RT)^{\Delta n} \right] - \ln [K_p (RT)^{\Delta n}] \right\}$$

или

$$A_v = RT \left[\ln \frac{P_A^a P_B^b}{P_C^c P_D^d} + \ln (RT)^{\Delta n} - \ln K_p - \ln (RT)^{\Delta n} \right]$$

и

$$A_v = RT \left[\ln \frac{P_A^a P_B^b}{P_C^c P_D^d} - \ln K_p \right]. \quad (23-7)$$

Повторяя вывод уравнений (23-6) и (23-7) применительно к изобарно-изотермическому процессу ($p, T = \text{const}$), получаем:

$$A_p = RT \left[\ln \frac{C_A^a C_B^b}{C_C^c C_D^d} - \ln K_c \right] \quad (23-8)$$

и

$$A_p = RT \left[\ln \frac{P_A^a P_B^b}{P_C^c P_D^d} - \ln K_p \right]. \quad (23-9)$$

При применении выведенных уравнений к гетерогенным реакциям в них не вводятся концентрации веществ, находящихся в жидком и твердом состояниях.

Так, например, для реакции $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ будем иметь:

$$A_v = RT \left[\ln \frac{C_{\text{O}_2}}{C_{\text{CO}_2}} - \ln K_c \right].$$

Анализ выведенных уравнений показывает, что:

1) чем больше химическое сродство веществ A и B , тем больше будет максимальная работа реакции и тем меньше будет значение константы равновесия;

2) внешние условия, влияющие на положение химического равновесия системы, изменяют химическое сродство соединяющих веществ и изменяют значения максимальной работы и константы равновесия;

3) если максимальная работа будет иметь положительное значение, а это имеет место, когда $C_A > c_A$, $C_B > c_B$, $C_C < c_C$ и $C_D < c_D$ или, иначе, если

$$\ln \frac{C_A^a C_B^b}{C_C^c C_D^d} > \ln K_c,$$

то это означает, что при заданных условиях возможна прямая реакция превращения веществ A и B в вещества C и D ;

4) наоборот, если максимальная работа, определяемая по уравнению (23-8), будет иметь отрицательное значение, то это означает, что при заданных условиях невозможна прямая реакция соединения веществ A и B ; при них может быть только обратная реакция, а именно — реакция распада веществ C и D на вещества A и B ;

5) если максимальная работа реакции будет равна нулю, то это означает, что при заданных условиях невозможны ни прямая, ни обратная реакции, так как при этих условиях система находится в состоянии химического равновесия; следовательно, заданные начальные концентрации веществ при взятых условиях равны концентрациям этих веществ при равновесии.

Таким образом, выведенные уравнения позволяют решить один из важнейших вопросов, а именно — вопрос о возможности осуществления при заданных условиях рассматриваемой реакции и об ее направлении.

Мера химического средства. Как было сказано, мерой химического средства является максимальная работа реакции. Анализ же уравнения изотермы реакции (23-6) показывает, что максимальная работа одной и той же реакции и при одной и той же температуре есть величина переменная, зависящая от значений начальных концентраций веществ.

Ввиду этого для оценки химического средства максимальные работы различных реакций берутся при одинаковых начальных концентрациях. При этом под величиной химического средства подразумевают максимальную работу реакции, когда начальные концентрации всех веществ равны единице. Эти значения максимальных работ реакции и даются в таблицах.

Тогда вычисление этих работ, а следовательно, и химического средства могут быть проведены по формулам

$$A_v = -RT \ln K_c \text{ и } A_p = -RT \ln K_p, \quad (23-10)$$

которые при рассматриваемых условиях и получаются из уравнений изотермы химической реакции (23-6) и (23-8). Подставляя в уравнения (23-10) значение $R=1,985$ (для моля) и переходя к десятичным логарифмам, получаем:

$$A_v = -4,574T \lg K_c \text{ и } A_v = -4,574T \lg K_p. \quad (23-11)$$

Очевидно, уравнения (23-10) и (23-11) могут быть применяемы для вычисления уменьшения свободной энергии и уменьшения термодинамического потенциала, так как

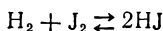
$$A_v = F_1 - F_2 \text{ и } A_p = Z_1 - Z_2.$$

При этом получим:

$$F_1 - F_2 = -RT \ln K_c; \quad (23-12)$$

$$Z_1 - Z_2 = -RT \ln K_p. \quad (23-13)$$

Пример 23-1. Определить возможность и направление реакции



при температуре 445°C , если начальные концентрации веществ равны: $C_{\text{H}_2} = 2 \text{ моль/м}^3$; $C_{\text{J}_2} = 5 \text{ моль/м}^3$; $C_{\text{HJ}} = 10 \text{ моль/м}^3$. Константа равновесия K_c при температуре 445°C равняется 0,02. Определим:

$$\frac{C_A^a \cdot C_B^b}{C_C^c \cdot C_D^d} = \frac{C_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{J}_2}}{C_{\text{HJ}}^2} = \frac{2 \cdot 5}{10^2} = 0,1.$$

Так как $\frac{C_A^a \cdot C_B^b}{C_C^c \cdot C_D^d} > K_c$, то и работа A , определяемая по формуле

(14-21), будет положительная. Из найденного следует, что рассматриваемая реакция при взятых условиях возможна и что ее направление будет слева направо ($A > 0$) в сторону образования HJ. Очевидно, что если в рассматриваемом примере будут изменяться значения начальных концентраций веществ, то будет изменяться соотношение между $\frac{C_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{J}_2}}{C_{\text{HJ}}^2}$ и K_c , а следовательно, будет изменяться и величина макси-

мальной работы реакции, которая при некоторых значениях начальных концентраций может быть равной нулю или даже стать отрицательной.

ГЛАВА ДВАДЦАТЬ ЧЕТВЕРТАЯ

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПОЛОЖЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

24-1. ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Температура влияет на положение химического равновесия, а следовательно, влияет и на все зависящие от него величины. С изменением температуры будет изменяться химическое сродство, а следовательно, и максимальная работа, константа равновесия, степень диссоциации и пр.

Для вывода уравнения, устанавливающего зависимость константы равновесия от температуры, воспользуемся уравнениями (23-6) и (23-3) максимальной работы:

$$A_v = RT \left[\ln \frac{C_A^a \cdot C_B^b}{C_C^c \cdot C_D^d} - \ln K_c \right]$$

и

$$A_v = Q_v + T \left(\frac{\partial A_v}{\partial T} \right)_v.$$

Из первого уравнения определим значение $\left(\frac{\partial A_v}{\partial T} \right)_v$, которое будет равно

$$\left(\frac{\partial A_v}{\partial T} \right)_v = R \left[\ln \frac{C_A^a C_B^b}{C_C^c C_D^d} - \ln K_c \right] - RT \left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T} \right)_v.$$

При дифференцировании принято, что выражение $\frac{C_A^a C_B^b}{C_C^c C_D^d}$, зависящее от заданных начальных концентраций веществ, является величиной постоянной.

Подставляя найденное значение $\left(\frac{\partial A_v}{\partial T} \right)_v$ во второе уравнение максимальной работы (23-3), получаем:

$$A_v = Q_v + RT \left[\ln \frac{C_A^a C_B^b}{C_C^c C_D^d} - \ln K_c \right] - RT^2 \left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T} \right)_v.$$

Второе слагаемое правой части этого уравнения согласно равенству (23-6) есть максимальная работа A_v . При этом будем иметь:

$$A_v = Q_v + A_v - RT^2 \left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T} \right)_v,$$

откуда

$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T}\right)_v = \frac{Q_v}{RT^2}. \quad (24-1)$$

Это уравнение, относящееся к изохорным условиям, называется изохорой химической реакции.

Если за основу вывода взять уравнения

$$A_p = RT \left[\ln \frac{P_A^a P_B^b}{P_C^c P_D^d} - \ln K_p \right]$$

и

$$Q_p = Q_v + T \left(\frac{\partial A_p}{\partial T} \right)_p,$$

то, очевидно, посредством тех же преобразований, которые были произведены выше, получим уравнение изобары химической реакции:

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p = \frac{Q_p}{RT^2}. \quad (24-2)$$

Переходя к десятичным логарифмам и принимая во внимание, что $R = 1,985$, можно уравнения изохоры и изобары химической реакции представить в следующем виде:

$$\left(\frac{\partial \lg K_c}{\partial T}\right)_v = \frac{Q_v}{4,574T^2} \quad (24-3)$$

и

$$\left(\frac{\partial \lg K_p}{\partial T}\right)_p = \frac{Q_p}{4,574T^2}. \quad (24-4)$$

Обобщая уравнения (24-1) и (24-2), можно написать:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{Q}{RT^2} \quad \text{и} \quad \frac{d \lg K}{dT} = \frac{Q}{4,574T^2}. \quad (24-5)$$

24-2. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Уравнение (24-5) позволяет установить характер влияния температуры на химическое равновесие и на все зависящие от него величины. Очевидно, что знак изменения константы равновесия при увеличении температуры будет зависеть от знака теплоты реакции. Ввиду этого влияние температуры на равновесие в экзотермических и эндотермических реакциях будет противоположное.

Экзотермические реакции. Так как в экзотермических реакциях тепловой эффект положительный ($Q > 0$), то положительной будет и левая часть уравнения (24-5). Таким образом, для экзотермических реакций будем иметь, что

$$\frac{d \ln K}{dT} > 0.$$

Это соотношение показывает, что в экзотермических реакциях при увеличении температуры увеличивается и константа равновесия K . Но увеличение константы равновесия означает, что при равновесии возрастает концентрация исходных (начальных) веществ и убывает концентрация получаемых в реакции веществ, что и следует из формулы

$$K_c = \frac{c_A^a \cdot c_B^b}{c_C^c \cdot c_D^d}.$$

Таким образом, *в экзотермических реакциях при увеличении температуры уменьшается химическое сродство первичных веществ, уменьшается полнота реакции*, равновесие сдвигается влево, увеличивается степень диссоциации, уменьшается количество получаемых в реакции веществ. Из этого следует, что для экзотермических реакций благоприятны низкие температуры.

Эндотермические реакции. Так как в эндотермических реакциях тепловой эффект отрицательный ($Q < 0$), то для этих реакций будем иметь:

$$\frac{d \ln K}{dT} < 0.$$

Это соотношение показывает, что в эндотермических реакциях при увеличении температуры уменьшается константа равновесия. Но уменьшение константы равновесия означает, что при равновесии уменьшается концентрация начальных веществ и увеличивается концентрация полученных веществ. Таким образом, *в эндотермических реакциях при увеличении температуры увеличивается химическое сродство соединяющихся веществ, увеличивается полнота реакции*, химическое равновесие сдвигается вправо, уменьшается диссоциация, увеличивается количество получаемых веществ. Из этого следует, что для эндотермических реакций благоприятны высокие температуры:

Результаты исследования влияния температуры на протекание экзотермических и эндотермических реакций даны в табл. 24-1.

Таблица 24-1

Характерные особенности реакции	При увеличении температуры	
	Экзотермические реакции	Эндотермические реакции
$\frac{d \ln K}{dT}$	$\frac{d \ln K}{dT} > 0$	$\frac{d \ln K}{dT} < 0$
Константа равновесия	Увеличивается	Уменьшается
Степень диссоциации	Увеличивается	Уменьшается
Химическое сродство	Уменьшается	Увеличивается
Химическое равновесие	Перемещается в сторону первых веществ	Перемещается в сторону конечных веществ
Полнота реакции и количество выходов	Уменьшается	Увеличивается

24-3. ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ УСЛОВИЙ НА ПОЛОЖЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ. ПРИНЦИП ЛЕ-ШАТЕЛЬЕ

Выше было рассмотрено влияние на положение химического равновесия системы изменения давления и температуры. Было установлено, что направление изменения положения химического равновесия при увеличении давления зависит от изменения в реакции числа молей (объема). При этом в реакциях, осуществляющихся с увеличением числа молей, равновесие при увеличении давления сдвигается в сторону первичных веществ, и в реакциях, протекающих с уменьшением числа молей, в сторону конечных веществ. Кроме того, было установлено (см. § 24-2), что при повышении температуры равновесие экзотермических реакций сдвигается в сторону первичных веществ, а эндотермических — в сторону конечных веществ.

Характерные изменения положения химического равновесия системы, происходящие под влиянием изменения давления и температуры, установленные при анализе основных формул теории равновесия, осуществляются в соответствии с некоторыми общими тенденциями изменения равновесия систем при изменении внешних условий.

Эти тенденции могут быть охарактеризованы следующим образом: *если на систему, находящуюся в равновесии, воздействовать извне, изменяя какое-нибудь из условий*

определяющих положение равновесия, то последнее смещается, причем в системе создаются процессы, ослабляющие эффект внешнего воздействия.

Это общее правило, называемое «принципом смещения равновесия» (принцип Ле-Шателье), показывает, что в результате изменения внешних условий, определяющих равновесие химической системы, в ней устанавливается, или прямая, или обратная реакция и притом именно та, развитие которой смягчает (ослабляет) влияние произведенного на систему внешнего воздействия. Это правило надо понимать так, что если изменение внешних условий связано с сообщением системе теплоты (увеличение температуры), то это вызывает развитие той реакции (прямой или обратной), которая осуществляется с поглощением теплоты; если же изменение внешних условий связано с уменьшением объема (увеличением давления), то развитие получит та реакция (прямая или обратная), течение которой сопровождается уменьшением объема. При этом в каждом отдельном случае нарушается равенство скоростей прямой и обратной реакций, а следовательно, и наблюдавшееся до изменения внешних условий равновесие системы. Равновесие устанавливается вновь уже при ином состоянии системы (при других концентрациях веществ), сдвинувшись влево или вправо в зависимости от усиления обратной или прямой реакций.

«Принцип смещения равновесия», приводящий лишь к качественным выводам, менее универсален, чем общий метод исследования, основанный на данных теории равновесия (см. § 5-1), являющийся следствием второго закона термодинамики. Общий метод дает не только качественные выводы, но и позволяет проводить в каждом отдельном случае количественные расчеты.

24.4. УРАВНЕНИЯ, УСТАНОВЛИВАЮЩИЕ ЗАВИСИМОСТЬ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ И МАКСИМАЛЬНОЙ РАБОТЫ

Уравнение вида $K=f(T)$. Для получения этого уравнения подставим в формулу

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{Q}{RT^2}$$

значение теплового эффекта Q согласно уравнению (21-8).

При этом получим:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{Q_0 + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3}{RT^2},$$

откуда

$$d \ln K = \frac{Q_0}{R} \frac{dT}{T^2} + \frac{\alpha}{R} \frac{dT}{T} + \frac{\beta}{R} dT + \frac{\gamma}{R} T dT.$$

Проинтегрировав это уравнение, найдем:

$$\ln K = -\frac{Q_0}{RT} + \frac{\alpha}{R} \ln T + \frac{\beta}{R} T + \frac{\gamma}{2R} T^2 + C. \quad (24-6)$$

Переходя к десятичным логарифмам и подставляя значение $R=1,985$, получаем:

$$\lg K = -\frac{Q_0}{4,574T} + \frac{\alpha}{1,985} \lg T + \frac{\beta}{4,574} T + \frac{\gamma}{9,148} T^2 + C'. \quad (24-7)$$

Это уравнение, являющееся уравнением вида $K=f(T)$, позволяет определить значение константы равновесия при взятой температуре T , если будут известны значения Q_0 и константа интегрирования C' . Напомним, что коэффициенты α , β и γ определяются по формулам (для реакции $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$)

$$\alpha = \Sigma(na); \quad \beta = \frac{\Sigma(nb)}{2}; \quad \gamma = \frac{\Sigma(nd)}{3}.$$

В этих формулах a , b и d являются коэффициентами уравнений теплоемкости $c = a + bT + dT^2$ газов A , B , C и D .

Если уравнение (24-7) написать для температур T_1 и T_2 , при которых константы равновесия будут K_1 и K_2 , то будем иметь:

$$\lg K_2 = -\frac{Q_0}{4,574T_2} + \frac{\alpha}{1,985} \lg T_2 + \frac{\beta}{4,574} T_2 + \frac{\gamma}{9,148} T_2^2 + C'$$

и

$$\lg K_1 = -\frac{Q_0}{4,574T_1} + \frac{\alpha}{1,985} \lg T_1 + \frac{\beta}{4,574} T_1 + \frac{\gamma}{9,148} T_1^2 + C',$$

откуда

$$\begin{aligned} \lg \frac{K_2}{K_1} = & -\frac{Q_0}{4,574} \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} + \frac{\alpha}{1,985} \lg \frac{T_2}{T_1} + \frac{\beta}{4,574} (T_2 - T_1) + \\ & + \frac{\gamma}{9,148} (T_2^2 - T_1^2). \end{aligned} \quad (24-8)$$

Это уравнение позволяет вычислить константу равновесия K_2 при температуре T_2 , если будет известно значение константы K_1 при произвольной температуре T_1 .

Если дано значение теплового эффекта Q , то определение константы равновесия при той или иной температуре проще проводить по уравнению (24-5). Интегрируя это уравнение при условии, что Q — величина числовая, получаем:

$$\frac{d \lg K}{dT} = \frac{Q}{4,574T^2}$$

и

$$\lg K = \frac{Q}{4,574} \int \frac{dT}{T^2} + C = -\frac{Q}{4,574} \frac{1}{T} + C,$$

тогда

$$\lg \frac{K_2}{K_1} = -\frac{Q}{4,574} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right),$$

откуда

$$\lg \frac{K_2}{K_1} = \frac{Q}{4,574} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1}. \quad (24-9)$$

В этом уравнении Q — среднее значение теплового эффекта реакции в данном температурном интервале. Уравнение (24-9) позволяет определить константу равновесия K_2 при любой температуре T_2 , если известна величина K_1 при температуре T_1 . Это уравнение позволяет решить и обратную задачу, а именно — определить среднее значение теплового эффекта реакции для интервала изменения температуры от T_1 до T_2 , если при этих температурах будут известны значения констант равновесия K_1 и K_2 .

При этом будем иметь:

$$Q = 4,574 \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \lg \frac{K_2}{K_1}. \quad (24-10)$$

Точность вычисления по формулам (24-9) и (24-10) повышается при уменьшении интервала температур. При расчетах по формуле (24-10) значения констант равновесия K_1 и K_2 для температур T_1 и T_2 берутся по таблицам.

Уравнение вида $A=f(T)$. В предыдущем параграфе были выведены уравнения (24-6) и (23-10), устанавливающие зависимость от температуры константы равновесия и зависимость от константы равновесия максимальной работы реакции, которые позволяют вывести уравнение вида:

$$A = f(T).$$

Уравнения (24-6) и (23-10) имеют вид:

$$\ln K = -\frac{Q_0}{RT} + \frac{\alpha}{R} \ln T + \frac{\beta}{R} T + \frac{\gamma}{2R} T^2 + C$$

и

$$A = -RT \ln K.$$

Из этих уравнений находим:

$$A = Q_0 - \alpha T \ln T - \beta T^2 - \frac{\gamma}{2} T^3 - CRT. \quad (24-11)$$

Уравнение (24-11), устанавливающее зависимость от температуры максимальной работы реакции, позволяет вычислить, если известно значение константы интегрирования C , величину максимальной работы реакции или, иначе, меру химического сродства при любой температуре.

ГЛАВА ДВАДЦАТЬ ПЯТАЯ ТЕПЛОВАЯ ТЕОРЕМА НЕРНСТА

25-1. ТЕПЛОВАЯ ТЕОРЕМА

К числу основных уравнений, применяемых при расчете реакций и их равновесий, относятся уравнения теплового эффекта, максимальной работы, константы равновесия, устанавливающие зависимость этих величин от температуры. Эти уравнения имеют вид:

$$Q = Q_0 + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3; \quad (21-8)$$

$$A = Q_0 - \alpha T \ln T - \beta T^2 - \frac{\gamma}{2} T^3 - CRT. \quad (24-11)$$

$$\ln K = -\frac{Q_0}{RT} + \frac{\alpha}{R} \ln T + \frac{\beta}{R} T + \frac{\gamma}{2R} T^2 + C, \quad (24-6)$$

где C — константа интегрирования;

α , β и γ — коэффициенты, вычисляемые по коэффициентам уравнений теплоемкости веществ, участвующих в реакции.

Применение в расчетах этих уравнений возможно лишь в том случае, если, кроме Q_0 и коэффициентов α , β и γ , будет известна величина константы интегрирования C .

Константа интегрирования может быть определена на основании опытов или теоретических расчетов, которые стали возможны после установления тепловой теоремы (Нернстом). Определение константы интегрирования опытным путем является чрезвычайно трудным. Теоретическое определение константы интегрирования невозможно провести лишь на основании двух законов термодинамики, так как общие дифференциальные уравнения, устанавливаемые этими законами, позволяют определить лишь изменение термодинамических величин в процессах, но не их абсолютную величину, соответствующую тому или иному состоянию.

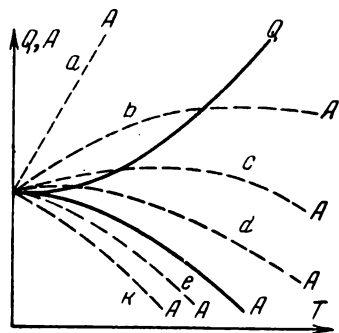


Рис. 25-1.

Вычисление константы интегрирования становится возможным при установлении некоторых дополнительных данных, которые и даются тепловой теоремой.

Общее значение этой теоремы не охватывается только поставленной задачей, оно далеко уходит за ее рамки. Тепловая теорема устанавливает некоторые общие, принципиальные положения, имеющие для термодинамики ис-

ключительно большое значение. Рассмотрение уравнений теплового эффекта $Q = \varphi(T)$ и максимальной работы $A = f(T)$ показывает, что если функциональная зависимость Q от температуры вполне определенная (потому что вычисление Q при различных T всегда может быть доведено до конца), то зависимость A от T не является определенной, так как в уравнение $A = f(T)$ входит неопределенная константа интегрирования, значение которой может быть каким угодно. Ввиду этого, переходя к графическому изображению зависимости Q и A от температуры, можно сказать, что уравнению $Q = \varphi(T)$ будет соответствовать вполне определенная кривая, а уравнению $A = f(T)$ будет соответствовать семейство бесконечно большого числа кривых.

На рис. 25-1 сплошной линией изображена кривая Q , а пунктиром — некоторые линии из семейства кривых A , соответствующие определенным значениям константы интегрирования. Но, очевидно, лишь единственная линия

из семейства кривых A будет соответствовать действительности. Кривая Q и все кривые A должны выходить из некоторой общей точки, лежащей на оси ординат, так как при $T=0$ $A_0=Q_0$, что следует из уравнения (24-11).

Дальнейшие исследования показали, что равенство максимальной работы и теплового эффекта $A_0=Q_0$ наблюдается для конденсированных систем не только при абсолютном нуле, но и при температурах, близких к абсолютному нулю. Это заключение основывается на экспериментальных изучениях свойств твердых тел при температурах, близких к абсолютному нулю, показавших, что при этих температурах свойства тел перестают зависеть от температуры. В частности, эти исследования обнаружили, что теплоемкость твердых тел при температурах, близких к абсолютному нулю, стремится к нулю. К заключению, что свойства твердых тел при очень низких температурах не зависят от температуры, приводит и расположение кривых Q и A , которые значительно расходятся при высоких температурах и сближаются при низких. Но если свойства тел при температурах, близких к абсолютному нулю, перестают зависеть от температуры, то при этих условиях $Q_0=A_0$, что и следует из уравнения (24-11).

Все сказанное приводит к заключению, что для конденсированных систем кривые Q и A сливаются друг с другом при температурах, близких к абсолютному нулю. Но слияние кривых Q и A при очень низких температурах означает также, что происходит слияние и их касательных, а это позволяет сказать, что при температурах, близких к абсолютному нулю, кривые Q и A имеют общую касательную. Это свойство аналитически выражается равенством

$$\left(\frac{dA}{dT}\right)_{T \rightarrow 0} = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_{T \rightarrow 0}. \quad (25-1)$$

Докажем, что при этих условиях общая касательная к кривым Q и A будет параллельна оси абсцисс, или, иначе, докажем, что

$$\left(\frac{dA}{dT}\right)_{T \rightarrow 0} = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_{T \rightarrow 0} = 0.$$

Возьмем уравнение (23-5):

$$A = Q + T \frac{dA}{dT},$$

откуда

$$\frac{dA}{dT} = \frac{A - Q}{T}.$$

При абсолютном нуле $A = Q$, и тогда $\frac{dA}{dT} = \frac{0}{0}$. Для раскрытия полученной неопределенности найдем предел отношения производных числителя и знаменателя.

Будем иметь:

$$\left(\frac{dA}{dT}\right)_{T \rightarrow 0} = \frac{\left(\frac{dA}{dT}\right)_{T \rightarrow 0} - \left(\frac{dQ}{dT}\right)_{T \rightarrow 0}}{\frac{dT}{dT}}.$$

Эта формула переходит в равенство

$$\left(\frac{dA}{dT}\right)_{T \rightarrow 0} = 0,$$

так как знаменатель ее правой части равен единице, а числитель нулю, ибо согласно уравнению (25-1)

$$\left(\frac{dA}{dT}\right)_{T \rightarrow 0} = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_{T \rightarrow 0}.$$

Но так как

$$\left(\frac{dA}{dT}\right)_{T \rightarrow 0} = 0,$$

то и $\left(\frac{dQ}{dT}\right)_{T \rightarrow 0}$ согласно уравнению (25-1) будет также равняться нулю, т. е. при этом получим:

$$\left(\frac{dA}{dT}\right)_{T \rightarrow 0} = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_{T \rightarrow 0} = 0. \quad (25-2)$$

Найденное равенство (25-2) устанавливает, что при температурах, близких к абсолютному нулю, кривые Q и A сливаются между собой и имеют общую касательную, параллельную оси абсцисс.

Это положение, установленное тепловой теоремой, позволяет правильно выбрать из семейства кривых A действительную линию, соответствующую кривой максимальной работы.

Из изложенного следует, что кривые a, b, c, d, e и k не могут быть действительными кривыми уравнения $A=f(T)$; единственной кривой, удовлетворяющей особенности кривой $A=f(T)$, будет кривая A (рис. 25-1), данная сплошной линией, которая с кривой Q имеет общую касательную, параллельную оси абсцисс.

Таким образом, тепловая теорема, установив добавочные условия, что

$$\frac{dA}{dT}_{T \rightarrow 0} = \frac{dQ}{dT}_{T \rightarrow 0} = 0,$$

позволила уточнить положение кривой максимальной работы или, иначе, внесла определенность в уравнение $A=f(T)$, что и позволяет выяснить значение константы интегрирования в уравнениях максимальной работы и константы равновесия, создав при этом возможность широкого их применения при расчетах.

25-2. НЕКОТОРЫЕ СЛЕДСТВИЯ ТЕПЛОВОЙ ТЕОРЕМЫ

Из тепловой теоремы вытекают следствия, имеющие практическое значение. Рассмотрим некоторые из этих следствий.

1. При абсолютном нуле теплоемкость конденсированных тел равна нулю.

Это следствие тепловой теоремы может быть получено из рассмотрения уравнения (21-6):

$$\frac{dQ}{dT} = c_1 - c_2 = \Sigma c,$$

устанавливающего, что температурный коэффициент $\frac{dQ}{dT}$ теплового эффекта равен разности суммарной теплоемкости начальных и суммарной теплоемкости конечных веществ или, иначе, равен алгебраической сумме теплоемкостей всех веществ, участвующих в реакции.

При абсолютном нуле или при температурах, близких к нему, это равенство при наличии уравнения (25-1) примет вид:

$$\left(\frac{dQ}{dT}\right)_{T \rightarrow 0} = \Sigma c_0 = 0.$$

Таким образом, при абсолютном нуле алгебраическая сумма теплоемкостей конденсированных тел системы равняется нулю. Опираясь на опытные данные, установившие,

что при температурах, близких к абсолютному нулю, теплоемкости твердых тел, уменьшаясь, стремятся к нулю, Нернст высказал предположение, что *при абсолютном нуле не только алгебраическая сумма теплоемкостей твердых тел, но и теплоемкость каждого тела в отдельности равняется нулю.*

Это положение доказывается также квантовой теорией теплоемкости. Полученные данные позволяют сказать, что действительно при приближении к абсолютному нулю коренным образом изменяются некоторые свойства веществ.

2. Константа интегрирования в уравнении максимальной работы равна нулю (для конденсированных систем).

Для получения этого следствия тепловой теоремы продифференцируем по T уравнение теплового эффекта:

$$Q = Q_0 + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3,$$

будем иметь:

$$\frac{dQ}{dT} = \alpha + 2\beta T + 3\gamma T^2.$$

При $T=0$ это уравнение примет вид:

$$\left(\frac{dQ}{dT}\right)_{T \rightarrow 0} = \alpha.$$

Но согласно тепловой теореме $\left(\frac{dQ}{dT}\right)_{T \rightarrow 0} = 0$, а поэтому и коэффициент α (для конденсированных систем) тоже будет равняться нулю.

При этих условиях ($\alpha=0$) уравнение максимальной работы примет вид:

$$A = Q_0 - \beta T^2 - \frac{\gamma}{2} T^3 - CRT.$$

Продифференцировав это уравнение по T , получим:

$$\frac{dA}{dT} = -2\beta T - \frac{3}{2}\gamma T^2 - CR.$$

При абсолютном нуле это равенство примет вид:

$$\left(\frac{dA}{dT}\right)_{T \rightarrow 0} = -CR.$$

Согласно тепловой теореме $\left(\frac{dA}{dT}\right)_{T \rightarrow 0} = 0$, а поэтому будем иметь, что

$$CR=0.$$

Так как газовая постоянная не может равняться нулю, то из полученного равенства следует, что нулю равняется константа интегрирования C .

Таким образом, для конденсированных систем константа интегрирования в уравнении максимальной работы, а следовательно, и в уравнении константы равновесия равняется нулю. Тогда уравнения A , Q и $\ln K$ при этих условиях ($\alpha=0$ и $C=0$) примут вид:

$$A = Q_0 - \beta T^2 - \frac{\gamma}{R} T^3; \quad (25-3)$$

$$Q = Q_0 + \beta T^2 + \gamma T^3; \quad (25-4)$$

$$\ln K = -\frac{Q_0}{RT} + \frac{\beta}{R} T + \frac{\gamma}{2R} T^2. \quad (25-5)$$

Эти уравнения относятся лишь к конденсированным системам. Если допустить, что теплоемкость твердых тел изменяется с температурой по закону прямой линии ($\gamma=0$), то получим:

$$A = Q_0 - \beta T^2;$$

$$Q = Q_0 + \beta T^2;$$

$$\ln K = -\frac{Q_0}{RT} + \frac{\beta}{R} T.$$

Результаты подсчетов по этим формулам достаточно хорошо совпадают с опытными данными.

3. При абсолютном нуле энтропия конденсированных тел равняется нулю.

Это третье следствие тепловой теоремы получается из рассмотрения уравнения максимальной работы реакции A_v или A_p . Согласно формуле (23-1) имеем:

$$A_v = F_1 - F_2,$$

тогда

$$\left(\frac{\partial A_v}{\partial T}\right) = \left(\frac{\partial F_1}{\partial T}\right)_v - \left(\frac{\partial F_2}{\partial T}\right)_v,$$

но [формула (8-12)]

$$\left(\frac{\partial F_1}{\partial T}\right)_v = -s_1 \text{ и } \left(\frac{\partial F_2}{\partial T}\right)_v = -s_2.$$

Подставляя значения $\left(\frac{\partial F_1}{\partial T}\right)_v$ и $\left(\frac{\partial F_2}{\partial T}\right)_v$ в предыдущее равенство, получаем:

$$\frac{\partial A_v}{\partial T} = s_2 - s_1 = \Delta s.$$

Это равенство при абсолютном нуле примет вид:

$$\left(\frac{\partial A_v}{\partial T}\right)_{T \rightarrow 0} = \Delta s_0.$$

Но так как согласно тепловой теореме $\left(\frac{\partial A_v}{\partial T}\right)_{T \rightarrow 0} = 0$, то будем иметь, что и $\Delta s_0 = 0$, где Δs_0 — изменение энтропии конденсированной системы при абсолютном нуле.

Из полученного соотношения вытекают исключительно важные положения и следствия. Оно прежде всего показывает, что процессы при абсолютном нуле должны осуществляться без изменения энтропии. Поэтому можно сказать, что процессы при абсолютном нуле осуществляются адиабатно, без теплообмена. Следовательно, при приближении к абсолютному нулю теплообмен должен уменьшаться и при абсолютном нуле полностью прекращаться.

Выведенное равенство

$$\Delta s_0 = 0$$

показывает также, что нулевая адиабата совпадает с нулевой изотермой.

Развивая следствие тепловой теоремы, выражающееся в том, что $\Delta s_0 = 0$, Планк (1912 г.) высказал предположение, что при абсолютном нуле не только не происходит изменение суммарной энтропии твердых тел, но и энтропия каждого тела в отдельности равняется нулю. Тогда будем иметь, что при абсолютном нуле энтропия всех конденсированных тел равняется нулю, т. е. $s_0 = 0$. Это положение имеет исключительно важное значение, так как оно позволяет определить абсолютную величину энтропии конденсированных тел.

Действительно, для процесса $p = \text{const}$ будем иметь:

$$ds = \frac{c_p dT}{T} \quad \text{и} \quad s - s_0 = \int_0^T \frac{c_p dT}{T},$$

но так как $s_0 = 0$, то

$$s = \int_0^T \frac{c_p dT}{T}. \quad (25-6)$$

Формула (25-6) показывает, что абсолютное значение энтропии конденсированных тел может быть определено на основе термодинамических соотношений, если будет известна зависимость изобарной теплоемкости от температуры.

Таким образом, к числу основных следствий тепловой теоремы можно отнести следующие:

- 1) при абсолютном нуле теплоемкость конденсированных тел равна нулю;
- 2) константы интегрирования в уравнении максимальной работы и в уравнении константы равновесия равны нулю (для конденсированных тел);
- 3) при абсолютном нуле энтропия конденсированных тел равна нулю.

ГЛАВА ДВАДЦАТЬ ШЕСТАЯ ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

26-1. ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Вопрос о влиянии на скорость реакции температуры представляет исключительно большое значение как для теоретической, так и для прикладной части термохимии. Положения этого раздела являются по существу исходными при построении и развитии общей теории горения.

В разделе, посвященном химическому равновесию, на основании закона действующих масс было установлено, что скорость реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ. В соответствии с этим скорость химической реакции была выражена формулами (22-2) и (22-3):

$$W = k C_A C_B \quad \text{или} \quad W = k C_A^a C_B^b.$$

В этих формулах коэффициент пропорциональности k , названный константой скорости реакции, принимается как некоторая характерная для каждой реакции величина (при взятых условиях реакции), не зависящая в каждый данный момент от соотношений концентраций.

Как показывают экспериментальные исследования, константа скорости k , а вместе с ней и скорость реакции в значительной мере зависят от температуры. Скорость реакции при изменении температуры изменяется в очень широких пределах. При этом скорость большинства реакций (за очень малым исключением) при увеличении температуры возрастает.

Опытные исследования устанавливают, что при повышении температуры на 10° скорость большинства гомогенных реакций увеличивается в 2—4 раза, соответственно при этом увеличивается и константа скорости k . Тогда коэффициент $\frac{k_t + 10}{k_t}$, показывающий, во сколько раз увеличивается константа скорости при повышении температуры на 10° , называемый температурным коэффициентом скорости реакции, будет равен 2—4.

Если принять, что температурный коэффициент скорости реакции в среднем равен 3, то получим, что при возрастании температуры на 100° скорость химической реакции увеличивается в 3^{10} раз. Этот пример показывает, какое огромное влияние оказывает на скорость протекания реакции температура. Вследствие исключительно сильной зависимости скорости реакции от температуры некоторые реакции (например, соединение водорода с кислородом) при низких температурах протекают настолько медленно, что даже по истечении очень многих лет не наблюдаются результаты реакции. При высоких температурах эти же реакции осуществляются с такими громадными скоростями, что практически можно считать, что они протекают мгновенно.

Температура воспламенения. При увеличении температуры одновременно с увеличением скорости увеличивается и количество тепла, выделяющегося в реакции в единицу времени. Если тепловые потери смеси (теплообмен с внешней средой) будут меньше теплоты реакции, то это поведет к дальнейшему повышению температуры, а следовательно, к дальнейшему еще большему повышению скорости реакции. Смесь при этом воспламеняется и сгорает. Та температура, при которой количество освобождающейся

при реакции теплоты начинает превышать тепловые потери и при которой наступает быстрое повышение температуры, а следовательно, и бурное течение реакции; называется температурой воспламенения.

Из изложенного следует, что температура воспламенения зависит не только от химических свойств воспламеняющейся смеси, но и от некоторых физических ее свойств, а также и от внешних условий, при которых осуществляется реакция (от размеров и форм камер горения, от материала, из которого они выполнены, и пр.). Примеси к горючим смесям постороннего газа или избыток одного из газов, входящих в смесь, понижают способность смеси к взрыву. Некоторые газы способны самовоспламеняться на воздухе при обыкновенной температуре. Это свидетельствует о том, что температура воспламенения их смеси с воздухом будет ниже температуры воздуха.

26-2. ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Уравнение, устанавливающее зависимость константы скорости от температуры, выводится из уравнения изохоры химической реакции (24-5).

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{Q}{RT^2}.$$

Константа химического равновесия K , входящая в это уравнение, равняется:

$$K = \frac{k_2}{k_1},$$

где k_1 — константа скорости прямой реакции, а k_2 — обратной (см. § 22-2).

Подставляя значение K в основное уравнение, получаем:

$$\frac{d \ln \frac{k_2}{k_1}}{dT} = \frac{Q}{RT^2},$$

откуда

$$\frac{d \ln k_2}{dT} - \frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{Q}{RT^2}.$$

Допустим, что теплота реакции Q равняется разности некоторых произвольных величин A_2 и A_1 , т. е. $Q = A_2 - A_1$, тогда будем иметь:

$$\frac{d \ln k_2}{dT} - \frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{A_2}{RT^2} - \frac{A_1}{RT^2}.$$

Это уравнение будет удовлетворено, если принять, что

$$\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{A_2}{RT^2} + D$$

и

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{A_1}{RT^2} + D,$$

но тогда можно положить, что вообще

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{A}{RT^2} + D. \quad (26-1)$$

Это уравнение было дано Вант-Гоффом в 1884 г. На основании опытных данных можно принять, что $D=0$, тогда общее уравнение (26-1) примет вид:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{A}{RT^2}; \quad (26-2)$$

после интегрирования этого уравнения найдем:

$$\ln k = -\frac{A}{RT} + C, \quad (26-3)$$

где C — константа интегрирования.

Из этого уравнения находим:

$$k = e^{-\frac{A}{RT} + C}. \quad (26-4)$$

Если на оси абсцисс откладывать $\frac{1}{T}$, а на оси ординат — значение $\ln k$, то уравнение (26-3) в этой системе координат графически представится прямой линией.

Применяя уравнение (26-3) для температур T_1 и T_2 , получаем:

$$\ln k' = -\frac{A}{RT_1} + C \text{ и } \ln k'' = -\frac{A}{RT_2} + C,$$

откуда

$$\ln \frac{k''}{k'} = \frac{A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \text{ или } \ln \frac{k''}{k'} = \frac{A}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}. \quad (26-5)$$

Если перейти к десятичным логарифмам, принять, что $R=1,985$ и допустить, что $T_2=T_1+1$, а $T_1 T_2 = T_{\text{ср}}^2 = T^2$, то получим:

$$\lg \frac{k''}{k'} = \frac{A}{4,574} \frac{10}{T^2} \text{ или } \lg \frac{k_{t+10}}{k_t} = B \frac{10}{T^2}, \quad (26-6)$$

тогда

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} = 10^{\frac{10B}{T^2}}. \quad (26-7)$$

Уравнение (26-7), устанавливающее зависимость температурного коэффициента скорости реакции от температуры, показывает, что этот коэффициент уменьшается при увеличении температуры. Таким образом, с увеличением температуры скорость реакции непрерывно возрастает, при этом интенсивность увеличения скорости реакции при низких температурах будет бо́льшая, чем при высоких температурах. В связи с изложенным для увеличения скорости реакции применяют нагревание или сжатие смеси с повышением температуры.

Активация. Основным условием, обеспечивающим осуществление реакции, является столкновение молекул отдельных реагентов. Ввиду этого скорость химической реакции будет тем больше, чем чаще происходит столкновение молекул, а следовательно, чем больше будут концентрации реагирующих веществ.

Число столкновений молекул, вычисляемое на основании кинетической теории вещества, является, как известно, очень большим, а поэтому, если каждое столкновение молекул сопровождалось бы их соединением, то скорости химических реакций должны были бы быть очень большими, а сами реакции должны были бы протекать мгновенно. В действительности этого не наблюдается, и реакции осуществляются не мгновенно, а с некоторыми конечными скоростями, которые значительно меньше скоростей, соответствующих общему столкновению молекул. Из изложенного следует, что далеко не всякое столкновение молекул сопровождается их соединением и что к реакции приводит лишь относительно небольшая часть столкновений. Это

явление можно объяснить тем, что при столкновениях способны соединяться лишь активные молекулы, которые обладают определенной энергией. Выделяющаяся при столкновении этих активных молекул энергия должна быть достаточной для разрушения старых химических связей молекул и для образования новых в соответствии с происходящей при реакции перегруппировкой атомов. Только при этих условиях столкновение молекул может привести к их соединению.

Энергия, достаточная для обеспечения соединения встретившихся молекул, называется энергией, или тепловой активации. Энергия активации обозначается буквой ϵ . Таким образом, реакция обеспечивается лишь такими столкновениями молекул, при которых освобождающаяся энергия будет больше энергии активации. Энергия активации обычно больше средней энергии сталкивающихся молекул. Очевидно, чем меньше будет энергия активации, тем больше будет скорость реакции.

Следовательно, скорость химической реакции определяется лишь активными молекулами, и чем их будет больше по отношению к общему числу молекул, тем больше будет и скорость реакции. Активность молекулы обуславливается избыточной ее энергией, которая вызывается повышенной скоростью движения и более сильными колебаниями атомов, т. е. величиной внутримолекулярной энергии. Перевод нормальной молекулы в активную называется активацией. Сообщение молекуле избыточной энергии, т. е. ее активация, достигается путем столкновений или радиации. При увеличении температуры увеличиваются скорость молекул и их кинетическая энергия, что приводит к увеличению числа столкновений активных молекул, обладающих избыточной энергией, превышающей энергию активации. Этим и объясняется тот факт, что скорость химической реакции увеличивается при возрастании температуры. Энергия активации, а также и действительная константа скорости могут быть определены на основании общих соотношений, устанавливаемых кинетической теорией вещества.

Действительная константа скорости. Согласно кинетической теории газа число столкновений, энергия которых будет превышать некоторую энергию ϵ , в нашем случае — энергию активации, будет равно:

$$z = z_0 e^{-\frac{\epsilon}{RT}},$$

где z — число столкновений, энергия которых превышает энергию ϵ ;

z_0 — полное число столкновений.

В соответствии с этим скорость химической реакции, обуславливаемая столкновениями активных молекул, будет равняться:

$$W = W_0 e^{-\frac{\epsilon}{RT}}, \quad (26-8)$$

где W — действительная скорость реакции, зависящая от z столкновений молекул;

W_0 — скорость, соответствующая полному числу столкновений молекул z_0 .

Для реакции скорость W_0 на основании закона действующих масс будет равна:

$$W_0 = k_0 C_1 C_2,$$

где k_0 — константа скорости, соответствующая полному числу столкновений;

C_1 и C_2 — концентрация веществ.

Подставляя в формулу (26-8) значение W_0 , найдем:

$$W = k_0 C_1 C_2 e^{-\frac{\epsilon}{RT}}.$$

Обозначая выражение $k_0 e^{-\frac{\epsilon}{RT}}$ через k , т. е. принимая, что

$$k_0 e^{-\frac{\epsilon}{RT}} = k, \quad (26-9)$$

получаем:

$$W = k C_1 C_2.$$

Как видим, k будет являться действительной константой скорости химической реакции, вычисленной с поправкой на фактор активации.

Логарифмируя уравнение (26-9), получаем:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{\epsilon}{RT}.$$

Из сравнения этого уравнения и уравнения (26-3)

$$\ln k = C - \frac{A}{RT}$$

следует, что

$$C = \ln k_0 \text{ и } A = \varepsilon.$$

Эти соотношения показывают значения и физический смысл константы интегрирования C и коэффициента A в уравнении (26-3).

Для каждого типа реакции константа скорости k и энергия активации ε могут быть подсчитаны на основании общих соотношений кинетической теории вещества.

.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Таблица I

Средняя молярная теплоемкость газов при постоянном давлении

(по спектроскопическим данным, ккал/моль·град)

$t, ^\circ\text{C}$	O_2	N_2	H_2	CO	CO_2	H_2O	Воздух
0	6,993	6,975	6,841	6,958	8,614	7,979	6,960
100	7,058	6,978	6,909	6,972	9,142	8,034	6,962
200	7,152	6,996	6,946	7,005	9,610	8,118	6,996
300	7,265	7,030	6,963	7,056	9,997	8,224	7,051
400	7,380	7,081	6,976	7,121	10,332	8,342	7,117
500	7,491	7,143	6,989	7,196	10,650	8,469	7,190
600	7,593	7,212	7,007	7,274	10,945	8,602	7,266
700	7,686	7,283	7,029	7,353	11,205	8,740	7,342
800	7,771	7,354	7,005	7,430	11,438	8,881	7,415
900	7,843	7,423	7,086	7,503	11,774	9,023	7,486
1 000	7,916	7,490	7,120	7,572	11,837	9,166	7,553
1 100	7,979	7,554	7,158	7,637	12,010	9,307	7,616
1 200	8,036	7,614	7,198	7,698	12,166	9,445	7,675
1 300	8,090	7,670	7,240	7,755	12,310	9,581	7,731
1 400	8,142	7,724	7,283	7,808	12,442	9,711	7,784
1 500	8,191	7,774	7,326	7,857	12,564	9,838	7,833
1 600	8,237	7,821	7,370	7,904	12,677	9,961	7,879
1 700	8,281	7,865	7,414	7,947	12,780	10,079	7,923
1 800	8,323	7,906	7,458	7,987	12,877	10,193	7,965
1 900	8,364	7,945	7,501	8,025	12,967	10,300	8,004
2 000	8,404	7,982	7,544	8,061	13,051	10,404	8,041
2 100	8,443	8,017	7,585	8,094	13,130	10,503	8,076
2 200	8,480	8,050	7,626	8,126	13,203	10,599	8,110
2 300	8,517	8,081	7,666	8,156	13,273	10,691	8,142
2 400	8,552	8,110	7,705	8,184	13,340	10,779	8,172
2 500	8,587	8,139	7,754	8,211	13,402	10,863	8,202
2 600	8,620	8,165	7,708	8,236	13,461	10,943	8,230
2 700	8,652	8,191	7,817	8,260	13,516	11,021	8,256
2 800	8,684	8,215	7,852	8,283	13,573	—	8,282
2 900	8,714	8,238	7,886	8,305	13,624	—	8,306
3 000	8,745	8,260	7,920	8,326	13,670	—	8,330

Таблица II

Средняя весовая теплоемкость газов при постоянном давлении
(по спектроскопическим данным, *ккал/кг·град*)

$t, ^\circ\text{C}$	O_2	N_2	H_2	CO	CO_2	H_2O	Воздух
0	0,219	0,243	3,394	0,249	0,196	0,443	0,240
100	0,221	0,249	3,423	0,249	0,208	0,446	0,240
200	0,224	0,250	3,447	0,250	0,218	0,451	0,242
300	0,227	0,251	3,455	0,252	0,227	0,457	0,243
400	0,231	0,253	3,461	0,254	0,235	0,463	0,246
500	0,234	0,255	3,468	0,257	0,242	0,470	0,248
600	0,237	0,257	3,477	0,260	0,249	0,478	0,251
700	0,240	0,260	3,488	0,263	0,255	0,485	0,254
800	0,243	0,263	3,501	0,265	0,260	0,493	0,256
900	0,245	0,265	3,516	0,268	0,265	0,501	0,259
1 000	0,247	0,267	3,533	0,270	0,269	0,509	0,261
1 100	0,249	0,270	3,552	0,273	0,273	0,517	0,263
1 200	0,251	0,272	3,572	0,275	0,277	0,524	0,265
1 300	0,253	0,274	3,592	0,277	0,280	0,532	0,267
1 400	0,254	0,276	3,614	0,279	0,283	0,539	0,269
1 500	0,256	0,278	3,635	0,281	0,285	0,546	0,270
1 600	0,257	0,279	3,657	0,282	0,288	0,553	0,272
1 700	0,259	0,281	3,679	0,284	0,291	0,560	0,274
1 800	0,260	0,282	3,701	0,285	0,293	0,566	0,275
1 900	0,261	0,284	3,722	0,287	0,295	0,572	0,276
2 000	0,263	0,285	3,743	0,288	0,297	0,578	0,278
2 100	0,264	0,286	3,764	0,289	0,298	0,583	0,279
2 200	0,265	0,287	3,784	0,290	0,300	0,588	0,280
2 300	0,266	0,288	3,804	0,291	0,302	0,593	0,281
2 400	0,267	0,290	3,823	0,292	0,303	0,598	0,282
2 500	0,268	0,291	3,847	0,293	0,305	0,603	0,283
2 600	0,269	0,291	3,860	0,294	0,306	0,607	0,284
2 700	0,270	0,292	3,879	0,295	0,307	0,611	0,285
2 800	0,271	0,293	3,896	0,295	0,309	—	0,286
2 900	0,272	0,294	3,913	0,297	0,310	—	0,287
3 000	0,273	0,295	3,930	0,297	0,311	—	0,288

Таблица III

Термодинамические свойства паров ртути

Давление, P , кг/см ²	Температура насыщения T , °C	Теплосодержание		Теплота паро- образования r , ккал/кг·град	Энтропия		Удельный объем	
		жидкости i' , ккал/кг	пара i'' , ккал/кг		жидкости s' , ккал/кг·град	пара s'' , ккал/кг·град	жидкости v' , м ³ /кг	пара v'' , м ³ /кг
0,0010	119,5	3,96	76,22	72,26	0,0119	0,1959	0,0000752	156,9
0,002	134,6	3,45	76,61	72,61	0,0132	0,1902	754	86,16
0,004	151,2	4,98	77,03	72,05	0,0145	0,1843	756	44,84
0,006	161,5	5,34	77,32	71,98	0,0152	0,1808	758	30,62
0,008	168,9	5,58	77,52	71,94	0,0158	0,1785	759	23,35
0,010	175,0	5,79	77,69	71,90	0,0163	0,1767	0,0000760	18,94
0,02	195,0	6,44	78,20	71,76	0,0178	0,1711	762	9,893
0,04	216,9	7,16	78,78	71,62	0,0193	0,1654	765	5,178
0,06	230,9	7,63	79,16	71,53	0,0202	0,1621	767	3,550
0,08	241,0	7,98	79,14	71,46	0,0208	0,1598	769	2,716
0,10	249,6	8,25	79,66	71,41	0,0213	0,1580	0,0000770	2,209
0,20	277,3	9,16	80,38	71,22	0,0231	0,1523	774	1,163
0,30	294,4	9,73	80,84	71,11	0,0241	0,1494	776	0,7995
0,04	308,0	10,18	81,19	71,01	0,0249	0,1471	778	0,6140
0,5	318,8	10,55	81,49	70,94	0,0255	0,1453	0,0000780	0,5003

0,6	328,0	10,86	81,74	70,88	0,0260	0,1439	781	0,4234
0,7	335,9	11,12	81,94	70,82	0,0265	0,1428	782	0,3677
0,8	342,7	11,34	82,01	70,77	0,0269	0,1418	783	0,3253
0,9	349,2	11,56	82,29	70,73	0,0272	0,1408	784	0,2922
1,0	355,0	11,76	82,45	70,69	0,0275	0,1400	0,0000785	0,2655
1,2	365,3	12,11	82,63	70,62	0,0280	0,1386	787	0,2249
1,4	374,5	12,38	82,97	70,56	0,0285	0,1375	788	0,1853
1,6	381,9	12,64	83,14	70,50	0,0290	0,1366	789	0,1730
1,8	389,3	12,90	83,35	70,45	0,0294	0,1357	0,0000790	0,1555
2,0	395,8	13,11	83,51	70,40	0,0297	0,1349	791	0,1414
3,0	422,4	14,04	84,25	70,21	0,0309	0,1320	0,0000795	0,09789
4,0	442,4	14,75	84,80	70,06	0,0319	0,1298	798	0,07558
5,0	458,9	15,30	85,23	69,93	0,0327	0,1282	0,0000801	0,06187
6,0	472,8	15,78	85,59	69,81	0,0334	0,1270	803	0,05254
7,0	485,1	16,20	85,91	69,71	0,0339	0,1258	805	0,04578
8,0	496,3	16,59	86,20	69,61	0,0344	0,1249	806	0,04065
9,0	506,3	16,94	86,47	69,53	0,0349	0,1241	808	0,03660
10	515,5	17,25	86,70	69,45	0,0353	0,1234	0,0000809	0,03333

Таблица IV

Термодинамические свойства паров аммиака

Температура, °C	Давление, кг/см ²	Удельный объем жид- кости, л/кг	Удельный объем пара, л/кг	Энтальпия жидкости, ккал/кг	Теплота паро- образования, ккал/кг	Энтальпия сухого пара, ккал/кг	Энтропия жидкости, ккал/кг·°C·рад	Энтропия пара, ккал/кг·°C·рад
55	25,55	1,804	55,8	63,3	245,6	308,9	0,209	0,957
60	26,92	1,834	48,8	69,3	238,5	307,8	0,226	0,942
65	30,92	1,866	42,8	75,8	231,5	307,3	0,245	0,930
70	33,80	1,907	37,7	82,4	224,5	306,9	0,265	0,920
75	38,00	1,937	33,2	89,0	216,5	305,5	0,283	0,906
80	42,30	1,977	29,3	95,4	208,0	303,4	0,302	0,891
85	47,07	2,022	25,5	102,0	199,0	301,0	0,321	0,877
90	52,30	2,071	22,8	108,8	190,0	298,8	0,339	0,863
95	57,80	2,126	20,0	115,6	179,5	296,1	0,359	0,847
100	63,90	2,188	17,6	123,7	169,0	292,7	0,380	0,833
105	70,50	2,261	15,4	132,1	157,5	289,6	0,402	0,819
110	77,30	2,347	13,4	141,5	144,0	285,5	0,427	0,803
115	85,0	2,454	11,57	151,0	129,3	280,3	0,450	0,783
120	92,8	2,594	10,0	162,1	113,0	275,1	0,478	0,766
125	101,4	2,798	8,26	174,4	91,0	265,4	0,513	0,741
130	110,4	3,177	6,33	194,4	56,0	250,4	0,565	0,704
132,9	116,0	4,283	4,283	224,5	0	224,5	0,640	0,640

Таблица V

Термодинамические свойства паров Ф-12

Темпера- тура, °C	Давление, кг/см ²	Удельный объем жидкости, л/кг	Удельный объем сухого пара, м ³ /кг	Энтальпия жидкости, ккал/кг	Энтальпия сухого пара, ккал/кг
— 30	1,025	0,6728	0,1633	93,58	133,57
— 25	1,262	0,6794	0,1331	94,61	134,16
— 20	1,540	0,6864	0,1106	95,67	134,74
— 15	1,853	0,6936	0,0927	96,72	135,32
— 10	2,236	0,7011	0,0781	97,81	135,89
— 5	2,663	0,7091	0,0663	98,89	136,46
± 0	3,149	0,7174	0,0566	100,00	137,01
+ 5	3,699	0,7259	0,0486	101,12	137,56
+ 10	4,318	0,7348	0,0420	102,26	138,09
+ 15	5,012	0,7439	0,0365	103,40	138,62
+ 20	5,785	0,7534	0,0317	104,56	139,12
+ 25	6,634	0,7637	0,0277	105,75	139,61
+ 30	7,592	0,7742	0,0243	106,95	140,09
+ 35	8,637	0,7855	0,0214	108,18	140,54
+ 40	9,784	0,7976	0,0188	109,41	140,97
+ 45	11,038	0,8104	0,0166	110,66	141,36
+ 50	12,405	0,8244	0,0146	111,92	141,71

Продолжение

Темпера- тура, °C	Давление, кг/см ²	Удельный объем жидкости, л/кг	Удельный объем сухого пара, м ³ /кг	Энтальпия жидкости, ккал/кг	Энтальпия сухого пара, ккал/кг
+ 55	13,868	0,8410	0,01316	113,25	142,13
+ 60	15,481	0,8368	0,01167	114,57	142,49
+ 65	17,216	0,8741	0,01036	115,92	142,82
+ 70	19,096	0,8933	0,00919	117,29	143,09
+ 75	21,125	0,9149	0,00814	118,69	143,31
+ 80	23,290	0,9398	0,00723	120,13	143,46
+ 85	25,620	0,9680	0,00639	121,61	143,51
+ 90	28,107	1,0009	0,00564	123,12	143,41
+100	33,614	1,0952	0,00437	126,36	142,51
+105	36,654	1,1736	0,00359	128,13	141,51
+110	39,874	1,3513	0,00266	131,44	138,89
+111,5	40,86	1,7934	0,00179	134,75	134,75

ЛИТЕРАТУРА

1. Вукалович М. П., Термодинамические свойства воды и водяного пара, Машгиз, 1958.
 2. Вукалович М. П. и Новиков И. И., Техническая термодинамика, Госэнергоиздат, 1955.
 3. Вукалович М. П. и Новиков И. И., Уравнение состояния реальных газов, Госэнергоиздат, 1948.
 4. Вукалович М. П., Кириллин В. А., Ремизов С. А., Силецкий В. С., Тимофеев В. Н. — Термодинамические свойства газов, Машгиз, 1953.
 5. Жуковский В. С., Техническая термодинамика, Гостехиздат, 1952.
 6. Иноземцев Н. В., Основы термодинамики и кинетики химических реакций, Машгиз, 1950.
 7. Кириллин В. А. и Шейндлин А. Е. — Сборник задач по технической термодинамике, Госэнергоиздат, 1950.
 8. Рабинович О. М., Сборник задач по технической термодинамике, Машгиз, 1957.
 9. Раковский А. В., Введение в физическую химию, Госхимиздат, 1953.
 10. Сушков В. В., Техническая термодинамика, Госэнергоиздат, 1953.
 11. Ястржембский А. С., Техническая термодинамика, Госэнергоиздат, 1953.
 12. Ястржембский А. С., Основные направления развития учебников по технической термодинамике, Госэнергоиздат, 1953.
-

Цена 10 р. 50 к.

С 1 января 1961 г. цена 1 р. 05 к.