

Федеральное агентство по образованию  
Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
Владимирский государственный университет

**Н.А. КОЗЛОВ**

# **ТЕХНИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕПЛОТЕХНИКА**

*Учебное пособие*

Допущено Учебно-методическим объединением по образованию в области химической технологии и биотехнологии в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению «Химическая технология и биотехнология»

Владимир 2010

УДК 536 + 621.1.016.7 (075.8)

ББК 33.1

К59

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор,  
зав. кафедрой процессов и аппаратов химической технологии  
Ивановского государственного химико-технологического университета  
*А. Г. Липин*

Доктор технических наук, профессор кафедры  
технологии переработки пластмасс  
Российского химико-технологического университета  
имени Д. И. Менделеева  
*М. А. Шершнев*

Печатается по решению редакционного совета  
Владимирского государственного университета

**Козлов, Н. А.**

К59      Техническая термодинамика и теплотехника : учеб. пособие / Н. А. Козлов ; Владим. гос. ун-т. – Владимир : Изд-во Владим. гос. ун-та, 2010. – 180 с.  
ISBN 978-5-9984-0006-3

Изложены основные законы термодинамики и методы их применения к рабочим телам в теплотехнике. Основное внимание уделено различным открытым системам, более всего – теплосиловым установкам для получения электроэнергии.

Предназначено для студентов 2, 4-го курсов дневной и заочной форм обучения направления «Химическая технология и биотехнология» и специальности 240502 – технология переработки пластмасс и эластомеров. Может быть использовано студентами других специальностей.

Ил. 48. Библиогр.: 21 назв.

УДК 536 + 621.1.016.7 (075.8)

ББК 33.1

ISBN 978-5-9984-0006-3

© Владимирский государственный  
университет, 2010

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ПРЕДИСЛОВИЕ</b>	5
<b>Глава 1. Предмет и метод термодинамики (вместо введения)</b>	7
1.1. Материя, движение, энергия	7
1.2. Термодинамика как наука	10
1.3. Методы анализа в термодинамике	13
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	16
<b>Часть I. ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ</b>	17
<b>Глава 2. Основные понятия и определения термодинамики</b>	17
2.1. Термодинамическая система. Компоненты и фазы системы	17
2.2. Термодинамическое состояние и параметры системы. Координаты состояния и потенциалы взаимодействия. Уравнения состояния системы	19
2.3. Термодинамические процессы в системе и их изобра- жение в термодинамике. Циклические процессы	23
2.4. Теплота и работа в термодинамических процессах	30
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	32
<b>Глава 3. Законы (начала) термодинамики. Энтропия,         теплоемкость, эксергия</b>	32
3.1. Первое начало (первый закон) термодинамики и его аналитические выражения	33
3.2. Второй закон (второе начало) термодинамики. Принцип существования и принципы возрастания энтропии	35
3.3. Третий и «Нулевой» законы термодинамики	42
3.4. Вычисление теплоты и работы. Теплоемкость	43
3.5. Эффективность преобразования энергии. Работоспособность теплоты. Эксергия	47
3.6. Характеристические функции в термодинамике и их свойства	53
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	60
<b>Глава 4. Свойства и процессы в газах, парах и влажном         воздухе. Фазовое равновесие</b>	62
4.1. Идеальные газы	62
4.2. Реальные газы и пары	67

4.3. Водяной пар и его характеристики . . . . .	72
4.4. Влажный воздух и его характеристики . . . . .	78
4.5. Фазовое равновесие в термодинамических системах . . . . .	86
<i>Контрольные вопросы и задания . . . . .</i>	<i>92</i>
<b>Часть II. ОСНОВЫ ТЕПЛОТЕХНИКИ . . . . .</b>	<b>94</b>
<b>Глава 5. Термодинамика открытых систем . . . . .</b>	<b>94</b>
5.1. Первый закон термодинамики для открытой проточной системы . . . . .	94
5.2. Энтропийный и эксергический методы анализа . . . . .	97
5.3. Процессы сжатия газов и паров. Компрессоры . . . . .	105
5.4. Течение газов и паров. Сопла, диффузоры и дроссели . . . . .	111
5.5. Термодинамика теплообменных аппаратов . . . . .	115
5.6. Термодинамика тепловых машин. Общий подход . . . . .	120
<i>Контрольные вопросы и задания . . . . .</i>	<i>125</i>
<b>Глава 6. Теплосиловые машины и установки . . . . .</b>	<b>127</b>
6.1. Принцип анализа работы теплосиловых машин и установок с прямым циклом Карно . . . . .	127
6.2. Двигатели внутреннего сгорания . . . . .	128
6.3. Газотурбинные установки . . . . .	132
6.4. Реактивные двигатели . . . . .	134
6.5. Паротурбинные и парогазовые установки . . . . .	138
6.6. Ядерные энергетические установки (атомные станции) . . . . .	147
<i>Контрольные вопросы и задания . . . . .</i>	<i>151</i>
<b>Глава 7. Холодильные установки . . . . .</b>	<b>153</b>
7.1. Принцип анализа работы теплосиловых машин и установок с обратным циклом Карно . . . . .	153
7.2. Установки для получения холода . . . . .	155
7.3. Тепловые насосы . . . . .	158
7.4. Термотрансформаторы . . . . .	160
<i>Контрольные вопросы и задания . . . . .</i>	<i>161</i>
<b>Глава 8. Установки безмашинного преобразования энергии . . . . .</b>	<b>163</b>
8.1. Установки с МГД-генераторами . . . . .	163
8.2. Безмашинное преобразование энергии . . . . .	166
<i>Контрольные вопросы и задания . . . . .</i>	<i>170</i>
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ . . . . .</b>	<b>171</b>
<b>БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК . . . . .</b>	<b>172</b>
<b>ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ . . . . .</b>	<b>174</b>

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящее учебное пособие предназначено для студентов, специализирующихся в области переработки полимерных материалов. По термодинамике и теплотехнике имеется много разнообразной учебной литературы, которую использовал автор; часть ее приведена в настоящем пособии [1 – 17]. Вся она практически издана для инженерно-технических, энергетических и неэнергетических специальностей. Составление такого пособия диктовалось фактическим отсутствием учебного материала именно для подготовки специалистов по переработке пластмасс и композитов.

Дисциплина «Техническая термодинамика и теплотехника» введена в конце XX в. в учебные планы подготовки высококвалифицированных специалистов по переработке пластических масс и композитов как общеинженерная дисциплина. Анализ стандартов инженерных специальностей полимерного направления и стандарта направления бакалавриата «Химическая технология и биотехнология» позволил сформулировать цель пособия по этой дисциплине: **во-первых**, систематизировать затрагиваемые в различных учебных дисциплинах химиков вопросы термодинамики как научной базы современной энергетики; **во-вторых**, дать сведения о современных способах получения и использования энергии, определяющей прогресс и пути развития общества.

Детальное изучение имеющейся учебной литературы по термодинамике, теплопередаче и теплотехнике показало, что реализация требований стандартов образования для студентов, специализирующихся в области переработки полимеров, в часы, отводимые на усвоение дисциплины, даже с учетом напряженной самостоятельной работы студента, как и изложение рекомендуемых вопросов на занятиях, несовместимы с имеющейся учебной литературой. Эта литература требует значительно большего времени для изучения, чем отведено стандартами образования. Несмотря на высокий научный и методический уровень, она содержит много материала, дублирующего вопросы термодинамики из других учебных дисциплин химиков, не-

редко перегружена подробностями и частностями. Требовался тщательный отбор учебного материала при соблюдении всех требований стандартов, причем как по объему, так и по содержанию.

Необходимо было также иметь в виду, что студенты достаточно глубоко изучают химическую термодинамику, системы с химическими и физико-химическими превращениями в курсе «Физическая химия», вопросы теплопередачи и теплообмена в курсе «Процессы и аппараты химической технологии», вопросы термодинамики затрагиваются в ряде других учебных дисциплин. При изучении этих дисциплин студенты решают много задач на законы для идеальных газов и паров, по парообразованию и сушке, по термохимии и ряду других вопросов с использованием законов и соотношений термодинамики как науки.

Все это создавало особый подход для решения в учебном процессе подготовки инженеров и бакалавров задач, определяемых стандартами специальностей указанного направления. Требовалось такое изложение учебного материала, чтобы максимально дать студенту современные основы фундаментальной общенаучной дисциплины, какой является термодинамика, изложить с позиций современной термодинамики концепцию понимания окружающей природы и процессов, происходящих в ней. Необходимо было научить студента решать некоторые задачи окружающего повседневного бытия. Наконец, дать четкое представление о принципах превращения энергии и получения ее различными способами, в том числе и перспективными, в расчете на будущее, когда традиционные природные источники энергии начнут иссякать, заменяться новыми, неожиданными, но перспективными.

Автор выражает искреннюю благодарность коллективу преподавателей кафедры процессов и аппаратов химической технологии Ивановского государственного химико-технологического университета, а также доктору технических наук, профессору Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева М. А. Шерышеву и сотрудникам УМО по направлению «Химическая технология и биотехнология» за внимательное прочтение рукописи и ценные указания по ее содержанию.

Автор полагает, что в настоящем учебном пособии задачу в определенной степени удалось решить, и будет искренне признателен всем, кто найдет возможным детально ознакомиться с пособием, дать автору советы и пожелания по изложению отдельных вопросов, которые с точки зрения читателя требуют уточнения или пересмотра.

# Глава 1. Предмет и метод термодинамики (вместо введения)

## *1.1. Материя, движение, энергия*

Человек и все живое на Земле живет в материальном мире, нас окружают реальные предметы, электрические, магнитные и иные поля, они воздействуют на наши органы чувств, проявляя себя тем или иным способом. Мы говорим: мир материален, материя вечна и бесконечна, формы существования ее различны. Материя – по определению В.И.Ленина – объективная реальность, данная нам в ощущениях; она существует независимо от человеческого сознания. Все сущее в природе материально, это различные формы существования материи. В материальности заключается единство мира.

Материя находится в постоянном движении. В широком смысле движение – это способность материи к изменению, неотъемлемое свойство материи, способ существования материи.

Различают механическое и немеханическое движение материи. Механическое движение представляет собой видимое человеком изменение расположения макроскопических тел в пространстве. Все другие формы движения материи относят к немеханическому движению.

Немеханическим движением материи называют тепловую, электрическую, магнитную, химическую, гравитационную и иные формы движения.

Механическое движение было первой формой движения материи, изученной наукой качественно и количественно. Немеханические формы движения материи были осознаны в середине XIX в., тогда же были установлены количественные меры каждой из них.

Количественной мерой движения материи является энергия, и каждой форме движения материи соответствует свой вид энергии. В соответствии с этим рассматривают механическую энергию и различные виды немеханической энергии: тепловую, электрическую, магнитную, химическую энергию и другие.

Тепловое движение и тепловая энергия имеют смысл только для очень большой совокупности микрочастиц, слагающих макроте-

ло, тогда как для всех других форм движения материи и видов энергии понятия формы движения и вида энергии относятся как к макроскопическим телам, так и к отдельным элементарным частицам. Именно по этой причине тепловое движение и тепловая энергия в термодинамике играют особую роль.

Движение, как и сама материя, не создается и не уничтожается. Движение лишь переходит из одной формы в другую, при этом формы движения взаимно превращаются друг в друга в эквивалентных количествах. Именно эквивалентность различных форм движения послужила основанием для введения единой, общей для всех форм движения количественной меры – энергии.

Передача движения и энергии от одних тел к другим и, следовательно, обмен этих тел движением и энергией может происходить только при взаимодействии тел друг с другом. Передача движения от одних тел к другим может происходить как без изменения формы движения, так и при ее изменении. Например, в смеси водорода и кислорода совершается механическое движение – сжатие, расширение, течение. Одновременно в этой смеси может идти химическая реакция водорода с кислородом с образованием воды – химическое движение. Может иметь место электрическая поляризация атомов и молекул в электрическом поле – электрическое движение, возможна и магнитная поляризация в магнитном поле – магнитное движение и т.д. В науке был установлен *принцип (закон) сохранения движения и принцип превращения движения материи*.

Современная физика различает **4 (четыре) фундаментальных вида взаимодействия**: электрическое, гравитационное, ядерное и «слабое». Во всех явлениях неастрономических и ядерных масштабов на микроскопическом уровне проявляется лишь электрическое взаимодействие. Однако макроскопические проявления электрического взаимодействия разнообразны, и именно они определяют формы движения материи и соответствующие виды энергии. Например, химические реакции обусловлены электрическим взаимодействием ядер атомов и их электронных оболочек; упругость веществ – следствие электрического взаимодействия электронных оболочек частиц, слагающих вещество; электромагнитное излучение есть следствие электрического взаимодействия ядер и окружающих их электронов.



В ходе развития науки об энергии было установлено, что все виды взаимодействия макроскопических тел друг с другом, а, следовательно, и все виды обмена их энергией сводятся к двум принципиально различным способам – *совершению работы и теплообмену*.

*Работа* есть передача энергии от одного тела к другому посредством макроскопического, упорядоченного, направленного движения. Прежде всего, это механическая работа, которую совершает механическая сила, перемещая макроскопическое тело в целом или его часть в пространстве. Это электрическая работа, которая совершается при переносе электрического заряда в электрическом поле при течении тока по проводнику или при зарядке конденсаторов. Это химическая работа, совершаемая, например, в процессе горения водорода в кислороде. И так далее. *Общим свойством для всех видов работы является принципиальная возможность их полного количественного преобразования друг в друга.*

*Теплообмен* есть передача энергии от одного тела к другому под воздействием хаотического (как говорят – теплового) движения микрочастиц, огромная совокупность которых образует макроскопическое тело. В этом процессе нет видимого перемещения материи, ни направленного, ни какого-либо другого. Для теплообмена между телами должен существовать так называемый тепловой контакт. Тепловой контакт может осуществляться либо при непосредственном соприкосновении тел, в этом случае говорят о передаче энергии за счет теплопроводности и конвекции, либо передачей энергии электромагнитным излучением через пространство, разделяющее тела. В обоих случаях взаимодействующие тела обязательно должны иметь разную температуру. Количество переданной при теплообмене энергии называют теплотой процесса или просто **теплотой**.

Работа любого вида и теплота есть количественная мера изменения материального движения во взаимодействующих телах. Разное название этой меры изменения движения подчеркивает лишь разные способы, разные формы обмена энергией.

Как работа, так и теплота могут вызывать во взаимодействующих телах изменения движения любой формы. Например, электрическая работа, совершаемая в аккумуляторе, сопровождается химическими изменениями его элементов. Более подробно о теплоте и работе и их вычислении будет изложено в пп. 2.4 и 3.4.

## 1.2. Термодинамика как наука

Термодинамика – теоретическая база современной энергетики. Она представляет собой совокупность трех составляющих: собственно термодинамики как математического анализа систем и процессов, теплотехники и теплопередачи. Фактически эти составляющие неразделимы, они должны составлять единый предмет для изучения. Глубина изучения этих составляющих определяется направлением конкретной специальности инженера или бакалавра, а потому изменяется в широких пределах.

Термодинамика как раздел естествознания начала формироваться в середине XIX в., оформилась как наука к началу XX в. В течение XX в. стала широко применяться в механике, физике, химии, биологии и других отраслях знания, стала одной из самых обширных областей естествознания. **Термодинамика – фундаментальная мировоззренческая наука, теоретическая база современной энергетики.**

Термодинамика изучает наиболее общие свойства и процессы в макроскопических системах, потому что любые взаимодействия в системах в той или иной степени связаны с преобразованием или передачей энергии, а процессы передачи энергии от одних систем к другим, несмотря на большое разнообразие этих процессов, обнаруживают много общих закономерностей. Эти закономерности не зависят от вида энергии (механическая, электрическая, химическая или иная) и от формы, способа обмена энергией (теплопередача, механическая или немеханическая работа и др.). Не зависят они от физико-химических свойств конкретных тел и систем.

Ввиду такой универсальности оказалось возможным с одних и тех же позиций, одними и теми же методами, с применением одного и того же математического и физического аппарата описать эти свойства и взаимодействия. Например, единый подход используется для рассмотрения процессов и явлений в двигателях внутреннего сгорания, в реактивных двигателях, на тепловых и атомных станциях, в разнообразных холодильных установках, для анализа любых физико-химических, чисто химических или биологических процессов, для анализа сообществ животных и человека, многих социальных проблем.

Термодинамика базируется на фундаментальных законах природы. Законы эти объективны и не зависят от свойств конкретных

тел. Благодаря этому термодинамика успешно применяется для решения самых разных задач. Например, на основе термодинамики разрабатывают новые и совершенствуют известные тепловые машины и установки, создают высокоэффективные технологии, определяют пути экономного расходования материальных и энергетических ресурсов.

В зависимости от приложения термодинамики к конкретным процессам и явлениям в ней выделяют (достаточно условно) несколько направлений:

- **общая термодинамика.** Рассматривает понятия, определения и законы термодинамики, устанавливает общие соотношения между термодинамическими величинами без конкретного приложения. Она формирует методы и подходы к описанию явлений, математический аппарат этой науки. Изучается чаще всего в курсе общей физики;

- **техническая термодинамика.** Изучает процессы взаимного преобразования тепловой и в основном механической энергий, а также свойства веществ, участвующих в этих превращениях. В специализированных вузах изучается как общетехническая дисциплина. В вузах энергетического профиля является базовой дисциплиной энергетических и родственных специальностей. Неотъемлемой частью технической термодинамики является теплопередача и теплотехника, изучающие методы получения, преобразования, передачи и использования теплоты, принципы действия и конструктивные особенности тепловых машин, аппаратов и устройств, тепло- и парогенераторов, теплотрансформаторов, других источников получения энергии;

- **химическая термодинамика.** Рассматривает процессы, сопровождающиеся химическими превращениями и фазовыми переходами, причины протекания химических реакций, предсказывает направление химических процессов и их результат. Изучается в вузах химического и химико-технологического профиля чаще всего как часть курса «Физическая химия»;

- **феноменологическая термодинамика, или термодинамика теплообмена.** Анализирует процессы передачи тепла (теплопередачу) от одних тел к другим за счет теплопроводности, излучения и конвекции (движения воздуха или другой среды). У химиков это либо раздел учебной дисциплины «Процессы и аппараты химической техно-

логии», либо отдельные дисциплины с разным названием в учебных планах конкретных специальностей в зависимости от направления химико-технологической подготовки;

- **статистическая термодинамика** (статистическая физика, теоретическая физика). Рассматривает молекулярную сущность тепловых процессов. Макроскопические свойства тел вычисляются на основе модельных представлений о строении вещества. Газ, например, рассматривается как система невзаимодействующих частиц, твердое тело – идеальная кристаллическая решетка. Поведение частиц описывается методами классической или квантовой механики. Макроскопические свойства получают статистическим усреднением действия всех частиц, составляющих тело. Такой подход позволяет проникать в физическую сущность изучаемых явлений и вычислять привычные физические свойства конкретных веществ;

- **специфические разделы** термодинамики применительно к отдельным разделам естествознания, например, к биологии, к полимерам, к биологическим сообществам и т.д.

Необходимо особо подчеркнуть, что традиционная, «равновесная» термодинамика складывалась на протяжении почти 200 лет и до сих пор составляет основу практически всех учебных изданий. В последние несколько десятилетий эта термодинамика постепенно уступает место неравновесной термодинамике, основанной на современных представлениях о Природе и Вселенной. Всюду вокруг нас имеют место не идеализированные равновесные процессы, а необратимые процессы, поэтому в термодинамическом анализе *должен учитываться* фактор времени. Сильно неравновесные ситуации приводят к новым, неожиданным пространственно-неравновесным структурам и флуктуациям. Эти вопросы подробно анализируются в «Современной термодинамике» И. Пригожина и Д. Кондепуди [9].

Различие между обратимыми и необратимыми процессами вошло в традиционную термодинамику через понятие «энтропии», этой своеобразной «стрелы времени». Необратимые процессы порождают энтропию! Термодинамика – первая из наук, которая выдвинула эволюционный взгляд на Природу.

Современная термодинамика, основы которой изложены в учебнике И. Р. Пригожина [9], ее основателя, делает акцент на флуктуации и неустойчивость и уже привела к многочисленным приложениям в самых различных областях. Например, в материаловедение вошли новые

технологии: лазерное и иное облучение, ионная имплантация, сверхбыстрое закаливание и другие. В химической и биотехнологии это новые способы получения из биомассы (всевозможных отходов) газообразного, жидкого и твердого топлива. С позиций неравновесной термодинамики нашли объяснение различные неразрешимые до сих пор ситуации в геологии, биологии, климатологии и других отраслях знания.

### ***1.3. Методы анализа в термодинамике***

Термодинамика как наука использует различные методы анализа систем и процессов в этих системах: **1) графо-аналитический метод.** Этот подход является сочетанием сугубо *графического метода* и *аналитического метода* с помощью уравнений в конечных величинах; **2) метод характеристических функций** с помощью дифференциальных уравнений, выражающих количественные связи между различными физическими свойствами вещества. Предлагаются все еще и другие классификации методов термодинамического анализа. На наш взгляд, однако, такая классификация представляется наиболее приемлемой.

*Графический метод* представления свойств систем и процессов в этих системах получил широкое распространение в термодинамике благодаря наглядности и кажущейся простоте. Состояние термодинамической системы характеризуется точкой на диаграмме в соответствующих координатах, обычно: давление – объем, температура – энтропия, давление – температура, энтальпия – энтропия и другие. Процессы в системе изображаются линией различной кривизны от одной точки до другой. Подробнее – см. п. 2.3.

*Аналитический метод* анализа фактически неотделим от графического, они взаимно дополняют друг друга. В основе метода лежат уравнения состояния рабочего тела, представляющие собой математическую связь основных параметров состояния. Для идеальных газов – это закон Менделеева – Клапейрона, для реальных газов – уравнение Ван-дер-Ваальса и другие. Все процессы в газах описываются аналитически, и могут быть представлены графически. Особенно эффективным методом оказался для циклических процессов, какими в принципе можно представить большинство термодинамических процессов.

Графо-аналитический метод в классической термодинамике чаще называют ***методом циклов, или энтропийным методом.*** Начало методу положено еще в середине XIX в. в основополагающих работах

С. Карно, Р. Клаузиуса, Д. Гиббса и других известных ученых. Анализ циклов равновесных идеализированных процессов в большинстве случаев дополняется расчетом возрастания энтропии в системе или ее отдельных частях (подсистемах), если не удастся абстрагироваться от необратимости процесса. Метод широко используется до сих пор для анализа процессов в различных отраслях производства. Подробно метод рассмотрен в п. 5.2.

Во второй половине XX в. в термодинамическом анализе получает развитие *эксергический*\* метод как развитие, расширение графо-аналитического метода. Метод основан на понятии «**эксергия**». Термин «эксергия» введен в термодинамике для характеристики *максимально полезной работы*, которая может быть получена за счет теплоты горячего источника при условии, что холодным теплоприемником является окружающая среда. Подробно об эксергии и эксергическом методе изложено в пп. 3.5 и 5.2.

Анализ термодинамических процессов **методом характеристических функций** более сложен. Он основан на понятиях в термодинамике так называемых «характеристических функций», через частные производные которых с помощью дифференциальных уравнений выражаются термодинамические параметры системы. Метод чаще всего используется в химической термодинамике. Он позволяет предсказать возможности химических превращений, определить диапазоны давлений и температур, при которых наиболее выгодно проводить процесс, рассчитать равновесный состав продуктов, оценить энергетическую эффективность химико-технологических процессов.

Подробно о характеристических функциях изложено в литературе по химической термодинамике. Здесь отметим только, что с помощью метода характеристических функций удобно рассматривать термодинамическое равновесие и химические реакции в простых и сложных системах, фазовое равновесие и фазовые переходы, обосновать и рассчитать многие параметры системы (например, химический потенциал), обосновать ход процесса на диаграммах (доказать, например, что адиабата на диаграмме  $P - V$  идет круче изотермы) и т.д.

---

\*Автор использует термин «эксергический» как более логичный и созвучный с термином «энтропийный». Наш термин проще в произношении и понимании, чем термин «эксергетический», созвучный с термином «энергетический».

Общим для всех путей термодинамического метода анализа систем и процессов является следующее:

- методы основаны на объективных законах природы, четырех законах (началах) термодинамики;

- описание свойств тел и процессов обмена энергией не требует представления о микроскопическом строении материи. Термодинамика оперирует макроскопическими (феноменологическими, термодинамическими) величинами – давлением, объемом, температурой и другими – в отличие от микроскопических величин, характеризующих поведение отдельных молекул, атомов или других микрочастиц;

- выводы термодинамики распространяются лишь на ограниченную совокупность макроскопических тел, а не на всю Вселенную. Это связано с тем, что основные положения термодинамики сформулированы в результате наблюдений явлений и процессов лишь в ограниченной области пространства;

- при классическом термодинамическом подходе исключен фактор времени, а потому нет понятия скорости процесса. Термодинамика имеет дело только с начальным и конечным состояниями системы и характеристиками этих двух состояний. Переход из одного состояния в другое не зависит от пути процесса и скорости этого процесса.

Стратегия термодинамического анализа процессов или систем включает несколько этапов:

- 1) составление уравнения состояния или уравнения рабочего процесса, устанавливающего связь начальных и конечных параметров рабочего тела;

- 2) вычисление механической или немеханической работы процесса;

- 3) определение количества теплоты, подведенной (отведенной) к рабочему телу в процессе;

- 4) нахождение изменения внутренней энергии, энтальпии, энтропии или эксергии системы в процессе;

- 5) если процесс циклический, то рассчитывается коэффициент полезного действия (КПД) цикла или эквивалентная ему величина;

- 6) определяются пути повышения КПД процесса.

Изложенная стратегия позволяет судить об эффективности процесса, системы, установки, устройства. Она позволяет дать заключение об эффективности их на ранних стадиях исследования (проекти-

рования), то есть еще до составления технических проектов, требующих больших затрат труда, времени и средств. Анализ термодинамической эффективности процесса, дополненный экономическими расчетами, позволяет предвидеть экономическую целесообразность или же полную бесперспективность новых технологических и технических идей.

### ***Контрольные вопросы и задания***

1. Дайте определения материи, энергии, видов движения.
2. Объясните формы и способы передачи энергии и движения от одних тел к другим.
3. В чем смысл принципа (закона) сохранения движения и принципа превращения движения материи?
4. Какие виды взаимодействий тел или частиц известны современной физике? Поясните, как Вы понимаете следующие виды взаимодействия: электрическое, гравитационное, ядерное и «слабое», где они проявляются?
5. Как осуществляется взаимодействие макроскопических тел друг с другом? Поясните определение понятий теплообмена и совершения работы как видов взаимодействия тел.
6. Место термодинамики как науки в изучении окружающего мира. Что изучает техническая термодинамика, другие разделы термодинамики как науки?
7. Какими методами анализируются процессы и явления в термодинамике? Поясните сущность каждого метода или его разновидностей.
8. Изложите стратегию термодинамического исследования процессов и явлений в окружающем нас мире.
9. Как используются результаты термодинамического анализа технологических процессов, технических устройств или установок?



## Часть I. ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

### Глава 2. Основные понятия и определения термодинамики

#### 2.1. Термодинамическая система. Компоненты и фазы системы

Объектом изучения термодинамики является термодинамическая система или просто *система*, под которой понимается совокупность материальных тел, одно материальное тело или даже отдельные части этого тела. Все, что находится вне термодинамической системы, называют *окружающей средой*. Граница между термодинамической системой и окружающей средой, так называемая *контрольная поверхность*, чаще всего совпадает, но может и не совпадать с реальной физической поверхностью. Например, для смеси водорода и азота при синтезе аммиака контрольная поверхность совпадает с внутренней поверхностью колонны синтеза.

Термодинамическая система взаимодействует с окружающей средой. Они могут обмениваться между собой не только энергией, но и массой. Если система обменивается с окружающей средой **только энергией**, то такая система называется *замкнутой, закрытой*. Если же энергетический обмен сопровождается еще и обменом вещества, то система называется *открытой*. Частный случай открытой системы – *проточная* система, когда на одних участках контрольной поверхности вещество входит в систему, а на других – выходит из нее. Если границу между термодинамической системой и окружающей средой не могут пересекать ни потоки энергии, ни потоки вещества, то есть система фактически не взаимодействует с окружающей средой, то такая система называется *изолированной*.

Всякая термодинамическая система обладает запасом энергии. Ее называют общей, или *полной энергией системы*. Некоторая часть, как правило – наибольшая часть, этого общего запаса энергии определяется собственными, внутренними свойствами системы. Эта часть общей энергии системы называется *внутренней энергией* системы. Другая (значительно меньшая часть) общей энергии зависит от внешних условий, в которых находится система. Так, если система подвержена действию внешних силовых полей (гравитационного, маг-

нитного и др.), то эта часть полной энергии системы составляет ее *потенциальную энергию*. Если вся система как целое участвует в поступательном или вращательном движении относительно наблюдателя, то *кинетическая энергия* системы есть еще одна составляющая полной энергии системы. Таким образом, полная энергия системы складывается из ее внутренней энергии, кинетической энергии и потенциальной энергии:

$$E_{\text{полная}} = E_{\text{внутр}} + E_{\text{кинетич}} + E_{\text{потенц}} . \quad (2.1)$$

Внутренняя энергия термодинамической системы не связана с положением системы в поле внешних сил и с ее движением относительно тел окружающей среды. Составляющие внутренней энергии: 1) энергия взаимодействия частиц, из которых построена система (молекул, атомов или ионов); 2) энергия движения этих частиц друг относительно друга; 3) энергия взаимодействия атомов, составляющих молекулы; 4) энергия взаимодействия ядер и электронов в атомах; 5) энергия взаимодействия нуклонов в ядрах атомов; 6) энергетические взаимодействия внутри нуклонов... и так далее в глубь строения материи.

*Компонентом* термодинамической системы называют любое химически однородное вещество, это термодинамическая система одного и того же химического состава. Различают однокомпонентные и многокомпонентные системы. Однокомпонентной является система, состоящая только из одного вещества, например вода со льдом и водяным паром над ними в закрытой колбе. Многокомпонентная система содержит несколько разных веществ (подкисленная вода, рассол, водка и т.д.).

Термодинамическая система может быть гомогенной или гетерогенной, однофазной или многофазной. *Гомогенной* является система, имеющая во всех своих частях одинаковый состав и строение и одинаковые физико-химические свойства, в ней нет поверхностей раздела (раствор сахара или поваренной соли в воде, например). Если в системе видны макроскопические части с различными свойствами, отделенные одна от другой видимыми поверхностями раздела, то такая система будет *гетерогенной* (вода и пар).

Гомогенные части системы, отделенные от остальных частей видимыми поверхностями раздела, называются *фазами*. Обычно рассматривают однофазные, двухфазные и трехфазные системы. Например, вода со льдом и пар над ними – простейшая трехфазная система.

По роли отдельных тел, входящих в термодинамическую систему, их делят на рабочее тело, источник теплоты и объект работы. *Рабочее тело* выполняет главную функцию в термодинамической системе, и именно оно является объектом изучения термодинамики. Рабочим телом чаще всего служат газ или пар, которые могут значительно изменять свой объем при изменении внешних условий. Газом принято называть пар соответствующей жидкости в условиях, весьма далеких от состояния сжижения, т.е. газ – это очень сильно перегретый пар. Пар – это реальный газ, близкий к сжижению. *Горячими источниками теплоты* в существующих тепловых машинах являются химические реакции сгорания топлива или внутриядерные реакции, в качестве *холодного источника теплоты* чаще всего используется окружающая среда – атмосфера. *Объект работы* – газовые и паровые турбины для выработки электроэнергии, летательные аппараты, автомашины и т.п.

## **2.2. Термодинамическое состояние и параметры системы.**

### ***Координаты состояния и потенциалы взаимодействия.***

#### ***Уравнения состояния системы***

Совокупность физических свойств, присущих конкретной термодинамической системе, называют термодинамическим *состоянием системы*. Состояние системы называют *равновесным*, если оно не изменяется во времени без внешнего энергетического воздействия. В равновесном состоянии свойства системы одинаковы по всему объему тела, они равны соответствующим свойствам окружающей среды. В состоянии термодинамического равновесия в системе нет диффузии, теплообмена, химических реакций, хотя тепловое движение молекул не прекращается. Классическая термодинамика изучает свойства систем, находящихся в равновесном состоянии. Без внешнего воздействия, самопроизвольно выйти из состояния равновесия система не может.

Физические величины, характеризующие отдельные свойства системы, а также свойства системы в целом, называют *параметрами состояния*. В качестве параметров состояния используют лишь те физические характеристики, значения которых не зависят от предыстории системы, то есть от того, по какому «пути» система пришла в на-

стоящее состояние, какие изменения она претерпевала, что в ней происходило до этого.

Время не является параметром термодинамической системы. Оно, а также скорость процесса, термодинамикой вообще не рассматриваются. Для термодинамического анализа достаточно того, что процесс реализуется в принципе. Термодинамика рассматривает лишь начальное и конечное состояние системы, для нее ни путь перехода из одного состояния в другое, ни скорость этого перехода значения не имеют.

Параметры состояния системы делят на интенсивные и экстенсивные. Интенсивные параметры не зависят от массы и размеров тела (например, температура, теплоемкость, плотность), экстенсивные – пропорциональны размерам тела (объем, полная энергия и др.).

Параметры состояния в термодинамике иногда делят на термические и калорические. Термические параметры непосредственно не связаны с понятием энергии (например, давление, объем, коэффициент расширения), тогда как калорические параметры выражают в единицах энергии – сама энергия, теплота, энтальпия или энтропия, к примеру. Именно калорические параметры в химической термодинамике чаще называют функциями состояния системы, термодинамическими потенциалами системы.

Среди большого числа параметров, характеризующих термодинамическое состояние системы, выделяют две группы параметров, играющих особую роль в термодинамике. Первая группа таких параметров называется **потенциалами взаимодействия**, вторая – **координатами состояния** системы.

*Потенциалами взаимодействия* называют такие параметры состояния, различие которых между системой и окружающей средой на поверхности их раздела приводит к возникновению **конкретного** вида взаимодействия системы и окружающей среды, то есть к обмену энергией между системой и окружающей средой в конкретной форме. При равенстве потенциала взаимодействия в системе и в окружающей среде соответствующее взаимодействие отсутствует. Например, при равенстве давлений не возникнет деформация, при равенстве электрических потенциалов нет электрического тока, при равенстве температур отсутствует теплообмен, при равенстве химических потенциалов нет растворения вещества. *Наличие разности потенциалов взаимодействий однозначно является необходимым условием возникновения в изолированной системе различных процессов.*

Большинство известных в термодинамике потенциалов взаимодействий доступно измерению приборами. Лишь химический потенциал не может быть непосредственно измерен, его величину вычисляют по значениям других, но уже измеряемых приборами величин.

*Координаты состояния* – такие параметры состояния, которые **обязательно** изменяются только при данном, конкретном взаимодействии системы и окружающей среды и не изменяются при всех других взаимодействиях. Конечно, при взаимодействии системы с окружающей средой одновременно изменяются значения многих параметров состояния. Однако опыт показывает, что среди изменяющихся параметров **всегда имеется один (и только один!)** такой параметр, изменение которого в равновесных процессах вызывается взаимодействием одного, строго определенного вида. Именно наличие таких параметров состояния, однозначно связанных с соответствующим видом взаимодействия системы и окружающей среды, и дает возможность отличить одни взаимодействия от других, различать разные формы обмена энергией. *Именно такие параметры состояния и называют координатами состояния.*

Координаты состояния системы также можно легко наблюдать и измерять. Координатами состояния являются объем газа, значение электрического заряда при электрических взаимодействиях, намагниченность тела при изменениях магнитного состояния, концентрация химического соединения в химических процессах и другое. Энтропия – тоже координата состояния системы, это координата термического состояния системы, хотя энтропию пока, на современном этапе развития науки, нельзя ни почувствовать, ни измерить.

Параметры состояния системы делят на независимые и зависимые.

*Независимыми параметрами* называют свойства системы, которые имеют простую физическую природу, они могут быть непосредственно измерены. Это температура, давление, плотность, вязкость, напряженность электрического или магнитного поля, концентрация вещества в растворе и другие.

Количество параметров, характеризующих термодинамическую систему в равновесном состоянии, может быть весьма большим. Однако число независимых параметров, значения которых полностью и однозначно определяют данное равновесное состояние, невелико.

Большинство параметров состояния – *зависимые*, они могут быть выражены через независимые параметры с помощью математических уравнений.

Зависимые параметры, как правило, – параметры сложной природы, они чаще всего недоступны для прямого измерения. Их в термодинамике нередко называют функциями состояния. Зависимые параметры выражают через простые, независимые параметры состояния, которые в таких случаях используют в качестве аргументов в функциональных зависимостях. Например, значение энергии идеального газа можно вычислить, если известна его температура.

Термодинамические функции состояния получили наибольшее распространение в химической термодинамике для рассмотрения фазовых равновесий, направления химических реакций и других химических и физико-химических процессов. Термодинамическими функциями состояния называют обычно внутреннюю энергию, энтальпию, энтропию, свободную энергию, свободную энтальпию.

Уравнения, связывающие зависимые параметры состояния равновесной термодинамической системы с независимыми параметрами состояния, называют *уравнениями состояния системы*.

Для идеального газа уравнение состояния – это хорошо известное уравнение Менделеева – Клапейрона:

$$PV = nRT. \quad (2.2)$$

Оно связывает давление газа  $P$ , его объем  $V$  и температуру  $T$  для  $n$  молей вещества. В общем виде это уравнение состояния записывается в виде функции  $f(P, V, T) = 0$ . Для любых параметров  $x_i$  термодинамической системы уравнение состояния вещества в общем виде описывают зависимостью

$$f(x_1, x_2, x_3 \dots x_i) = \varphi, \quad (2.3)$$

где  $x_i$  – независимый параметр состояния, а  $\varphi$  – зависимый параметр состояния. Предложено много уравнений состояния реальных газов, жидкостей и твердых тел, в том числе для полимеров и их растворов.

Термодинамика оперирует удельными, объемными и молярными (мольными) параметрами. Удельные величины берутся в расчете на единицу массы – килограмм (кг), объемные – на единицу объема ( $\text{м}^3$ ), молярные – на 1 моль вещества. В термодинамике принято параметры вещества в расчете на 1 моль обозначать прописными буквами ( $Q, L, T, V$  и т.д.), а в расчете на 1 кг или  $1 \text{ м}^3$  –

строчными буквами ( $q$ ,  $l$ ,  $t$ ,  $v$  и т.д.). Таких обозначений и мы будем придерживаться тоже.

Следует напомнить, что техническая термодинамика чаще оперирует удельными параметрами, а химическая термодинамика – молярными. Поскольку настоящее пособие рассчитано прежде всего на студентов-химиков, мы будем чаще пользоваться молярными величинами и лишь иногда – удельными.

### ***2.3. Термодинамические процессы в системе и их изображение в термодинамике. Циклические процессы***

Последовательное изменение состояния всей системы или хотя бы одного из ее параметров в результате взаимодействия системы с окружающей средой называют термодинамическим процессом.

Все процессы в термодинамике делятся на обратимые и необратимые, равновесные и неравновесные. Если термодинамический процесс *обратим*, то он идет в прямом и обратном направлении. *Необратимый* процесс идет лишь в одном направлении. Все естественные и самопроизвольные процессы протекают необратимо. Обратимых процессов в чистом виде в природе и технике нет, так как все реальные процессы идут с конечными скоростями и с конечными разностями температур и давлений. Многие реальные процессы близки к равновесным и с успехом описываются термодинамическими методами. Более того, отклонение реального процесса от абсолютно равновесного и обратимого является мерой эффективности необратимого процесса.

Всякий процесс есть отклонение от состояния равновесия. Однако если процесс идет чрезвычайно медленно, так медленно, что в каждый момент времени в системе устанавливается термодинамическое равновесие, то такой процесс называют *термодинамически равновесным* процессом. Для описания таких процессов используют математический аппарат классической термодинамики равновесных процессов.

В противном случае процесс называют *неравновесным*, такой процесс идет с конечной скоростью, нередко даже очень большой. В настоящее время трудами многих ученых, и в первую очередь бельгийским ученым русского происхождения Ильей Пригожиным, раз-

вита теория термодинамики неравновесных процессов, существенно отличающаяся от термодинамики равновесных процессов [9].

Термодинамические равновесные процессы могут протекать в различных условиях. Термодинамика рассматривает такие процессы, которые протекают при постоянном значении одного или нескольких параметров системы. Классическая термодинамика, в том числе и химическая, анализирует следующие термодинамические процессы:

- 1) при постоянной температуре – *изотермический* процесс;
- 2) при постоянном давлении – *изобарный* процесс;
- 3) при постоянном объеме – *изохорный* процесс;
- 4) при постоянной температуре и постоянном объеме – *изохорно-изотермический* процесс;
- 5) при постоянной температуре и постоянном давлении – *изобарно-изотермический* процесс;
- 6) при отсутствии теплообмена термодинамической системы с окружающей средой, то есть при постоянной энтропии системы – *адиабатный, адиабатический, изоэнтропийный* процесс;
- 7) при постоянной теплоемкости системы (реальный процесс, промежуточный между изотермическим и адиабатическим) – *политропный* процесс.

В технической термодинамике для исследования равновесных термодинамических процессов чаще всего используют двухосные диаграммы в координатах  $P - V$ ,  $T - S$ ,  $P - T$  и другие. При этом осью ординат служит давление, температура и другие параметры системы, обычно являющимися потенциалами взаимодействия системы и окружающей среды, осью абсцисс – объем, энтропия и т. д., являющимися координатами состояния при таком взаимодействии. **Точка** на таких диаграммах представляет состояние термодинамической системы при данных условиях, а **любая линия**, соединяющая эти две точки, – *равновесный термодинамический процесс*.

Термодинамический процесс, протекающий с нарушением внутреннего равновесия в системе, называют *неравновесным*. Реальные процессы, наблюдаемые в природе, в экспериментах, в различных тепловых машинах, всегда в той или иной степени неравновесные. В первом приближении мерой неравновесности термодинамического процесса может служить разность потенциалов между системой



и окружающей средой: чем больше по величине эта разность потенциалов, тем дальше отстоит от состояния равновесия рассматриваемый процесс.

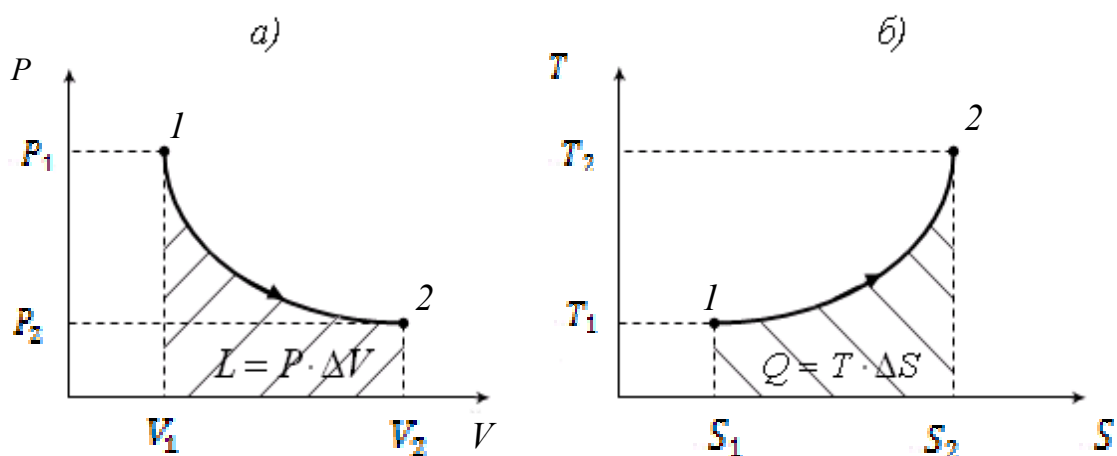
Полное описание неравновесных процессов методами равновесной термодинамики невозможно вследствие неопределенности и чрезвычайно сложного характера изменений, происходящих при этом в системе. Тем не менее, опытным путем установлено, что по мере уменьшения разности потенциалов поведение системы в термодинамическом процессе значительно упрощается: эффекты, вызванные нарушением равновесия, уменьшаются, но заметнее проявляются наиболее существенные, принципиальные особенности, присущие конкретным формам обмена энергией. В пределе, при стремлении разности потенциалов к нулю, нарушение равновесия в системе становится пренебрежимо малым. Термодинамический процесс, протекающий с бесконечно малым отклонением состояния системы от равновесного состояния, как раз и называют равновесным термодинамическим процессом. Анализируют такой процесс методами обычной равновесной термодинамики.

Равновесные процессы, таким образом, являются научной абстракцией, идеализацией реальных процессов, однако они позволяют изучить главнейшие, принципиальные свойства термодинамических систем при их обмене энергией с окружающей средой. *В равновесном процессе система проходит ряд бесконечно близких состояний с бесконечно малой скоростью, каждое из состояний является равновесным.* Это промежуточное равновесное состояние изображается графически на диаграммах  $P - V$ ,  $T - S$ ,  $P - T$  и других точкой, а совокупность точек образует линию термодинамического процесса. Вот почему в термодинамическом анализе широко используются графические методы, чаще всего в двумерной проекции на координатной плоскости в упомянутых координатах  $P - V$ ,  $T - S$ ,  $P - T$  и др.

Изображение линии термодинамического процесса на плоскости двух координат называют рабочей диаграммой процесса или просто диаграммой, например,  $PV$ -диаграммой,  $TS$ -диаграммой. Каждый термодинамический процесс, изображенный линией на плоскости, отображает совокупность последовательных равновесных состояний системы, выраженных в виде зависимости одного параметра от другого при постоянных значениях всех остальных

параметров или при каких-то других определенных условиях. Так что графическому анализу термодинамических процессов практически всегда сопутствует аналитический метод анализа, о чем уже говорилось выше в п. 1.3. Графо-аналитический метод анализа термодинамических процессов, таким образом, по существу основной в классической термодинамике.

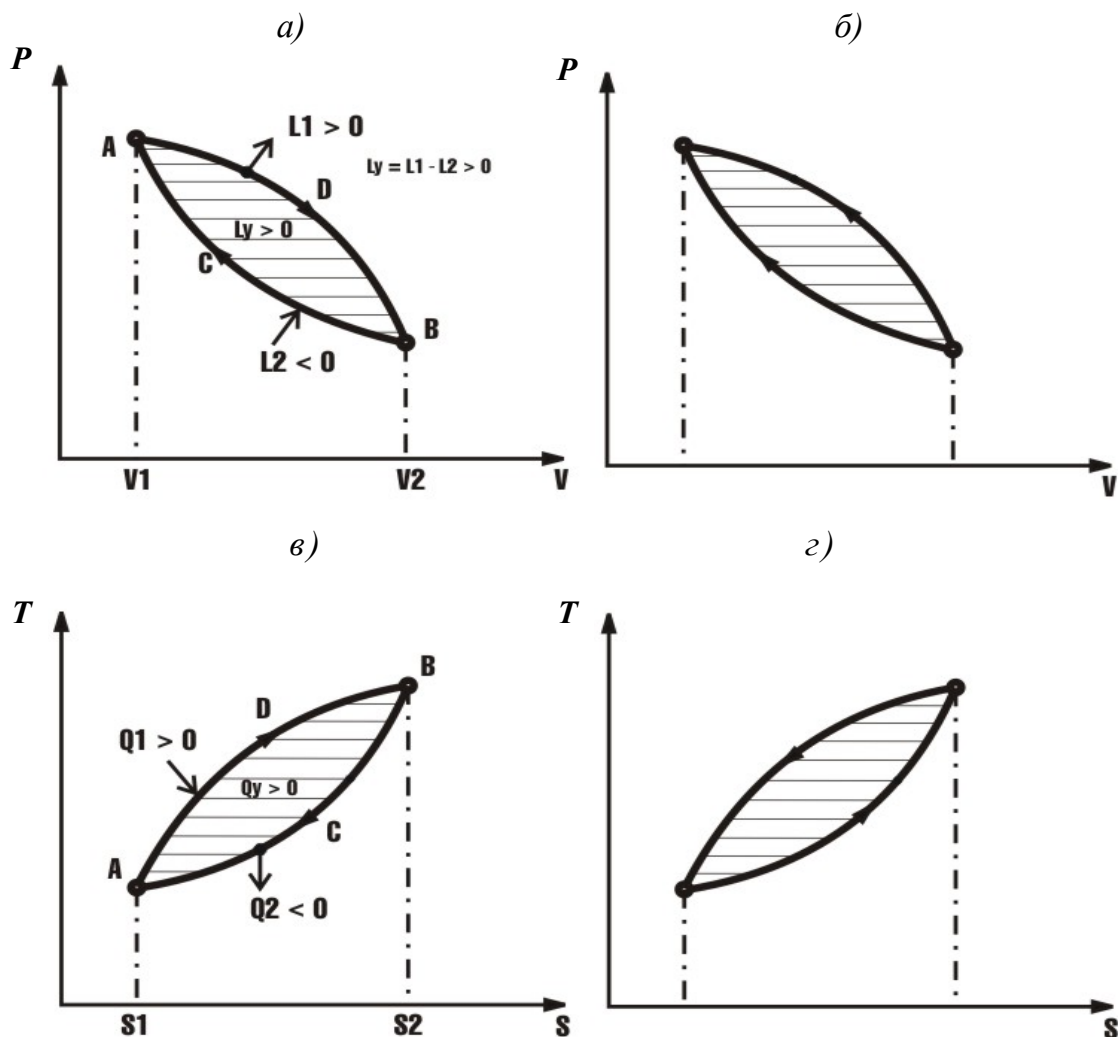
На рис. 2.1 приведены диаграммы процесса перехода системы из состояния 1 в состояние 2 в координатах  $P - V$  и  $T - S$ . Количество механической работы и теплоты, о чем будет более подробно рассмотрено в п. 2.4, при таком переходе численно равны заштрихованным площадям: работе соответствует площадь  $12V_2V_11$  на рис. 2.1, а, теплоте – площадь  $12S_2S_11$  на рис. 2.1, б.



**Рис. 2.1.** Термодинамический процесс перехода системы из состояния 1 в состояние 2 в координатах  $P - V$  (а) и  $T - S$  (б):  
 $L$  – механическая работа,  $Q$  – теплота процесса

Если в термодинамическом процессе система последовательно переходит из одного состояния в другое, но в конце концов возвратится в исходное состояние, то такой процесс называют *круговым* или *циклическим*, чаще – просто *термодинамическим циклом*.

На рис. 2.2 приведены диаграммы произвольного кругового термодинамического процесса (цикла) перехода системы из состояния  $A$  в состояние  $B$ , а затем снова в состояние  $A$  в координатах  $P - V$  и  $T - S$ , в которых последовательность процессов показана стрелкой. Циклы по часовой стрелке в термодинамике называют *прямыми циклами*, против часовой стрелки – *обратными циклами*.



**Рис. 2.2.** Циклический процесс перехода системы из состояния  $A$  в состояние  $B$  и обратно в координатах  $P - V$  (а, б) и  $T - S$  (в, г)

Все параметры и функции состояния, изменяясь в круговом процессе, в конце цикла принимают свое первоначальное значение. На диаграмме состояний, как видно на рис. 2.2, такой процесс изображается замкнутой линией. Следовательно, в результате замкнутого термодинамического процесса внутренняя энергия системы не изменяется:

$$\Delta U = \oint dU = U_1 - U_1 = 0. \quad (2.4)$$

Из рис. 2.2 ясно, что как работа, так и теплота при переходе системы из состояния  $A$  в состояние  $B$  не равны таковым при обратном переходе из состояния  $B$  в состояние  $A$ , так как не равны площади под кривыми, характеризующими эти переходы (см. рис 2.1).

Это справедливо как для прямых циклов, так и для обратных циклов. Следовательно, в циклических процессах имеет смысл говорить о работе цикла  $L_{\text{ц}}$  и о теплоте цикла  $Q_{\text{ц}}$ , численно равных заштрихованным площадям на рис. 2.2.

Действительно, из  $PV$ -диаграммы видно, что при переходе из состояния  $A$  в состояние  $B$  система совершает работу  $L_1 > 0$ , численно равную площади  $ADBV_2V_1A$  на рис. 2.2, *a* (объем системы увеличивается, так как газ расширяется); при этом из окружающей среды в систему передается теплота  $Q_1 > 0$ , численно равная площади  $ADBS_2S_1A$  на рис. 2.2, *в*. При переходе из состояния  $B$  в состояние  $A$  затрачивается механическая работа  $L_2$  на сжатие системы. Эта работа отрицательна ( $L_2 < 0$ ) и численно равна площади  $BV_2V_1ACB$ . Цикл замыкается. Так как площадь под линией  $ADB$  больше, чем площадь под линией  $BCA$ , то, следовательно, суммарная работа за цикл  $ADBCA$  положительна:  $L_{\text{ц}} = L_1 - L_2 > 0$ , и эту работу цикла, численно равную площади  $ADBCA$ , система отдает окружающей среде.

Поскольку в рассмотренном прямом цикле суммарная работа цикла положительна, то и суммарное количество теплоты в цикле должно быть положительным. Поэтому на  $TS$ -диаграмме (рис. 2.2, *в*) этот цикл должен быть представлен таким образом, чтобы подведенное к системе количество теплоты по абсолютной величине было больше, чем отведенное. Для этого линия процесса  $ADB$ , в котором теплота подводится (происходит увеличение энтропии), должна располагаться выше, чем линия процесса  $BCA$ , в котором теплота отводится, энтропия уменьшается и возвращается к первоначальному значению.

Как видим, в прямом круговом процессе (цикле) система отдает окружающей среде некоторое количество энергии в форме работы цикла  $L_{\text{ц}}$ , это так называемая работа цикла и она равна  $L_{\text{ц}} = L_1 - L_2$ , причем в состоянии системы по завершении цикла никаких изменений не остается, ведь система вернулась в исходное состояние. Графически указанная работа выражается заштрихованной на рис. 2.2, *a* площадью, ограниченной замкнутой кривой  $ADBCA$ , полученной алгебраическим суммированием положительных (при  $dV > 0$ ) и отрицательных (при  $dV < 0$ ) площадей, соответствующих процессам расширения и сжатия газа. То же относится и к теплоте цикла  $Q_{\text{ц}}$ , которая тоже положительна и не равна нулю – система получила некото-

рое количество теплоты. Эта теплота численно равна площади  $ADBCA$ , заштрихованной на рис. 2.2, в, следовательно  $Q_{ц} = Q_1 - Q_2$ .

Так как при совершении цикла термодинамическая система получила из окружающей среды теплоту, эквивалентную работе, совершенной системой за цикл, то можно сказать, что в рассмотренном прямом цикле израсходовано определенное количество теплоты для получения механической работы. Именно в этом смысле говорят, что в прямом цикле произошло превращение теплоты в работу. Именно такие циклы совершает рабочее тело в тепловых двигателях, например водяной пар в паровозах и паровых турбинах, продукты сгорания топлива в двигателях внутреннего сгорания и ракетах и т.д.

Аналогичные рассуждения применимы и к обратным циклам, в которых над системой совершается механическая работа сжатия рабочего тела. Работа обратного цикла отрицательна:  $L_{ц} < 0$ , в результате чего от системы отводится некоторое количество теплоты, так что и  $Q_{ц} < 0$ , а температура системы понижается. Снижение температуры термодинамической системы произошло за счет совершения механической работы над системой. **Вот почему обратные циклы чаще называют холодильными циклами.**

Для идеального циклического процесса работа, совершаемая термодинамической системой за цикл, равна суммарному количеству теплоты, полученной или отданной за цикл:  $L_{ц} = Q_{ц}$  (см. п. 3.1). Замкнутые термодинамические процессы имеют очень большое практическое значение, так как они позволяют непрерывно использовать теплоту для совершения работы, а также передавать теплоту с низшего температурного уровня на высший.

Прямой цикл характеризуется *термическим коэффициентом полезного действия*  $\eta_t$ , равным отношению работы цикла  $L_{ц}$  к подведенной теплоте  $Q_1$ :

$$\eta_t = L_{ц} / Q_1 = (Q_1 - Q_2) / Q_1 = 1 - Q_2 / Q_1 = 1 - T_2 / T_1. \quad (2.5)$$

Обратный цикл характеризуется своим КПД – так называемым *холодильным коэффициентом*  $\varepsilon$ , равным отношению теплоты  $Q_2$ , отведенной от объекта охлаждения в холодильной камере, к затраченной работе цикла  $L_{ц}$ :

$$\varepsilon = Q_2 / L_{ц} = Q_2 / (Q_1 - Q_2). \quad (2.6)$$

Понятно без объяснений, что переход термодинамической системы из одного состояния в другое как в незамкнутых процессах, так

и в циклах может осуществляться различными путями. Каждый путь перехода даст свое количество теплоты и работы, которыми система обменивается с окружающей средой. По этой причине теплоту и работу нельзя найти только по начальному и конечному состоянию системы, обязательно надо знать путь перехода системы из одного состояния в другое.

КПД прямого и обратного циклов зависит от тех термодинамических процессов, из которых он состоит. Еще в 1824 г. С. Карно обосновал цикл, обеспечивающий самый высокий КПД в заданном температурном интервале и не зависящий от природы рабочего тела. Это цикл из двух изотерм и двух адиабат (изоэнтроп).

#### ***2.4. Теплота и работа в термодинамических процессах***

Работа и теплота, как уже отмечалось в п. 1.1, характеризуют качественно и количественно две различные формы передачи энергии от одних тел материального мира к другим.

Напомним еще раз, что работа представляет собой макрофизическую форму передачи энергии в термодинамическом процессе, определяемом действием некоторой силы на рабочее тело, приводящей к изменению его состояния. Это не только механическая работа по изменению объема газа, например, под влиянием изменения давления. Это и механическая работа газа и пара по вращению турбины и ротора динамомашин при выработке электроэнергии. Это электрическая работа переноса зарядов в проводнике при прохождении по нему электрического тока, при зарядке аккумулятора или при разрядке конденсатора. Подобное можно сказать и о других видах немеханической работы.

Теплота есть совокупность микрофизических процессов движения частиц, слагающих вещество. При этом нет видимого передвижения тела, может не быть явного излучения веществом света и т.п. Все такие изменения энергии проявляются в наших ощущениях в форме теплоты.

Сами по себе ни работа любого вида, ни теплота не являются энергией как общей мерой движения. Они – лишь количества изменения движения во взаимодействующих телах; различное название этих количеств изменения движения подчеркивает различие в способах, формах обмена энергией.

Работа и теплота – это количественные энергетические характеристики термодинамического процесса, количественная мера энергии, переданной в процессе. Вне термодинамического процесса ни работа, ни теплота не существуют, так что говорить, что данное тело имеет столько-то работы или столько-то теплоты – бессмыслица.

Для количественной оценки величины переданной энергии от одного тела к другому, от одной системы к другой, от термодинамической системы к окружающей среде, или наоборот, в термодинамике используют соотношение

$$dE_i = \Pi_i \cdot dx_i, \quad (2.7)$$

где  $E_i$  – различные формы энергетического взаимодействия (работа любого вида или теплота);  $\Pi_i$  – потенциал данного взаимодействия;  $x_i$  – координата состояния, соответствующая данному роду взаимодействия, результат конкретного взаимодействия.

Как будет показано в гл. 3, для механической работы  $L$  выражение (2.5) имеет вид:  $dL = P \cdot dV$  ( $P$  – давление,  $V$  – объем); для теплоты  $dQ = T \cdot dS$  ( $T$  – температура,  $S$  – энтропия), для химической работы  $dA_{\text{хим}} = \mu \cdot dC$  ( $\mu$  – химический потенциал,  $C$  – концентрация), для электрической работы  $dA_{\text{электр}} = E \cdot dq_{\text{электр}}$  ( $E$  – напряженность электрического поля,  $q_{\text{электр}}$  – количество перенесенного электричества), для магнитной работы  $dA_{\text{магнит}} = H \cdot dM_{\text{магнит}}$  ( $H$  – напряженность магнитного поля,  $M_{\text{магнит}}$  – магнитный момент). Выражения для различных термодинамических процессов приведены в п. 3.4.

Уравнение (2.7) дано в дифференциальной форме. Для нахождения полной работы или теплоты необходимо знать аналитическую зависимость (уравнение связи) потенциала взаимодействия и координаты состояния, т. е. уравнение термодинамического процесса, например знать вид уравнений  $P = f(V)$  или  $T = f(S)$ . Вид этих уравнений далеко не всегда известен, особенно для реальных процессов. По этой причине в термодинамике очень часто и с большим успехом используют графическое изображение процессов, представляя термодинамические процессы на диаграммах потенциал взаимодействия – координата состояния. Наиболее распространены диаграммы в координатах  $P - V$  или  $T - S$ , а также и в других координатах. Как отмечалось в п. 2.3, в незамкнутых процессах термодинамические процессы изображаются линиями разной кривизны, в замкнутых круговых процессах – циклами разной степени сложности.

## ***Контрольные вопросы и задания***

1. Разъясните основные понятия термодинамики: термодинамическая система, окружающая среда, контрольная поверхность, степень свободы системы, состояние системы, параметры (функции) состояния, термодинамический процесс, диаграмма состояния, уравнение состояния.

2. В замкнутом объеме воздуха содержится 1 кг воды в виде тумана – мельчайших капелек. Можно ли эту смесь рассматривать как термодинамическую систему и почему? Приведите примеры различных термодинамических систем и назовите некоторые из параметров этих систем.

3. Дайте определения координат состояния и потенциалов взаимодействия как специфических параметров (функций) состояния. Что и каким образом вычисляется в термодинамике через эти параметры?

4. Что называют уравнением состояния системы? Приведите известные Вам из других учебных дисциплин уравнения состояния вещества.

5. Что называют термодинамическим процессом? Как в термодинамике изображают состояние системы и процессы в ней? Какие процессы рассматривают техническая термодинамика, химическая термодинамика?

6. Какую роль играют в термодинамике теплота и работа? Дайте их определения и приведите примеры нахождения их через параметры системы.

### **Глава 3. Законы (начала) термодинамики.**

#### **Энтропия, теплоемкость, эксергия**

Термодинамический метод исследования основан на использовании всеобщего закона сохранения энергии при ее превращениях, согласно которому энергия изолированной системы сохраняется при любых процессах, происходящих в ней, она может лишь передаваться от одних тел к другим с сохранением или изменением формы движения. Это абсолютный закон природы, одна из первых формулировок которого принадлежит М. В. Ломоносову.



В современной науке понятие энергии существенно расширилось. Теория относительности устанавливает эквивалентность взаимных превращений не только энергии, но и массы вещества – в энергию, энергии – в массу в соответствии с законом Эйнштейна

$$E = m \cdot c^2, \text{ или } \Delta E = \Delta m \cdot c^2, \quad (3.1)$$

где  $E$  и  $m$  ( $\Delta E$  и  $\Delta m$ ) – полная энергия и масса системы (их изменение) в термодинамическом процессе, а  $c$  – скорость света в вакууме. В процессах, рассматриваемых термодинамикой, изменения энергии таковы, что сопровождающие их изменения массы пренебрежимо малы, так что масса изолированной системы считается неизменной и анализируется только изменение энергии.

### ***3.1. Первое начало (первый закон) термодинамики и его аналитические выражения***

Закон сохранения и превращения энергии применительно к процессам в термодинамических системах формулируется так: полная энергия изолированной термодинамической системы при любых процессах в ней остается постоянной, т.е.

$$E_{\text{полн}} = \text{const}; \quad E_2 - E_1 = 0. \quad (3.2)$$

Если система не изолирована, а находится во взаимодействии с окружающей средой, то

$$E_2 - E_1 = \sum \Delta E_i, \quad (3.3)$$

где  $\sum \Delta E_i$  – сумма энергий разных видов (механической, химической, тепловой и т.д.), полученных или отданных системой при взаимодействии ее с окружающей средой в процессе энергообмена.

Поскольку в термодинамическом процессе энергия подводится или отводится только в форме работы  $L$  и теплоты  $Q$ , то  $\sum \Delta E_i = Q - L$ , и тогда, учитывая знаки теплоты и работы:  $Q > 0$  при подведении теплоты, а  $L < 0$  при совершении работы над системой:

$$Q - L = E_2 - E_1. \quad (3.4)$$

Это **первое** аналитическое выражение I начала термодинамики.

Так как полная энергия тела есть сумма внутренней энергии  $U$ , кинетической энергии  $E_{\text{кинет}}$  и потенциальной энергии  $E_{\text{потенц}}$ , то

при отсутствии движения тела  $E_{\text{кинет}} = 0$ . Пренебрегая потенциальной энергией  $E_{\text{потенц}}$  по причине ее пренебрежимо малого значения по сравнению с внутренней энергией, имеем

$$U_2 - U_1 = \Delta U = Q - L. \quad (3.5)$$

Таким образом, изменение внутренней энергии рабочего тела в термодинамическом процессе равно разности между энергией, подведенной в форме теплоты  $Q$ , и энергией, подведенной в форме работы  $L$ . Это уравнение чаще записывается в форме

$$Q = \Delta U + L; \quad q = \Delta u + l; \quad dq = du + dl \quad (3.6)$$

в расчете на моль вещества, на единицу массы вещества или в дифференциальной форме, соответственно. Это **вторая** форма аналитического выражения первого начала термодинамики.

При наличии немеханических работ уравнение (3.6) в дифференциальной форме записывается так:

$$dq = du + (dl_{\text{механ}} + \sum dl_{\text{немехан}}). \quad (3.7)$$

К немеханическим работам могут относиться электрическая работа, работа химических сил, работа намагничивания и др.

Из второй формы записи первого начала термодинамики следует, что в термодинамическом процессе подведенная к рабочему телу теплота расходуется на изменение внутренней энергии тела и на работу, совершаемую телом против внешних сил. Первый закон термодинамики, таким образом, связывает изменение запаса энергии тела при осуществлении процесса с энергией, сообщаемой телу или отнимаемой от него в форме теплоты и в форме работы.

Поскольку  $dL = P \cdot dV$  (см. пп. 2.4 и 3.4), первое начало термодинамики можно записать в виде

$$dQ = dU + P \cdot dV. \quad (3.8)$$

Это еще одна, **третья** форма записи I начала термодинамики.

Соотношение (3.8) можно записать через энтальпию. Так как  $H = U + P \cdot V$  или  $dH = dU + P \cdot dV + V \cdot dP$ , то

$$dQ = dH - V \cdot dP. \quad (3.9)$$

Это **четвертая** форма записи I начала термодинамики.

Так как  $dQ = T \cdot dS$  (см. п. 3.4), то соотношение (3.9) можно записать в форме

$$T \cdot dS = dH - P \cdot dV. \quad (3.10)$$

Объединяя выражения (3.9) и (3.10), получим два выражения для **основного уравнения I начала термодинамики**:

$$T \cdot dS = dU + P \cdot dV; \quad T \cdot dS = dH - V \cdot dP. \quad (3.11)$$

В основных уравнениях I начала термодинамики учтена только механическая работа расширения. Это уравнение записано для замкнутой, закрытой системы, которая не обменивается массой с окружающей средой, а обменивается только энергией в форме теплоты и механической работы.

Если в такой закрытой системе имеют место и работы немеханического характера, то уравнение (3.11) надо записывать в виде

$$TdS = dU + (P \cdot dV + \sum \Pi_i \cdot dx_i) = dH - (V \cdot dP + \sum \Pi_i \cdot dx_i), \quad (3.12)$$

где  $\sum \Pi_i \cdot dx_i$  – сумма работ немеханического характера,  $\Pi_i$  – потенциал взаимодействия,  $x_i$  – координата состояния.

В циклических (круговых) процессах, в которых термодинамическая система, претерпев ряд изменений, возвращается в исходное состояние, все параметры и функции состояния в конце цикла принимают свое первоначальное значение. На диаграмме состояний такой процесс изображается замкнутой кривой (см. рис. 2.2).

Следовательно, внутренняя энергия системы не изменится ( $\Delta U = 0$ ), а потому  $Q = L$ , то есть работа, совершаемая термодинамической системой за цикл, должна быть равна суммарному количеству теплоты, полученному и отданному системой за этот цикл.

### ***3.2. Второй закон (второе начало) термодинамики.***

#### ***Принцип существования и принцип возрастания энтропии***

Первое начало термодинамики, утверждая, что теплота может превращаться в работу, а работа – в теплоту, совсем не оговаривает условий, при которых возможны эти превращения, вообще не рассматривает направления процесса, а, следовательно, не предсказывает его характер и результаты. Например, не решает вопроса о том, совершается ли переход теплоты от нагретого тела к холодному или, наоборот, от холодного тела к горячему.

Повседневные наблюдения и опыты, однако, показывают, что сама собой, самопроизвольно теплота может переходить только от нагретых тел к холодным, и этот переход будет совершаться до тех пор, пока температуры взаимодействующих тел не сравняются, то есть до установления теплового (термического, температурного) равновесия. Передача теплоты от холодного тела к нагретому в принципе возможна, что наблюдается, например, в холодильниках. Однако та-

кой процесс требует затраты энергии извне, и эта внешняя энергия затрачивается в форме работы – механической, электрической или другого типа.

Вообще, как уже отмечалось в гл. 2, все процессы в природе и технике идут самопроизвольно (естественно) или несамопроизвольно. Самопроизвольные процессы всегда протекают в строго определенном направлении, от более высокого потенциала к более низкому, от неравновесного состояния к равновесному, они всегда необратимы и вообще не требуют никаких затрат энергии (работы). Несамопроизвольные процессы всегда принудительны, они всегда требуют для своего прохождения какого-либо компенсирующего процесса, обычно затрат энергии извне, в форме какого-либо вида работы.

Приводимые в гл. 2 рассуждения о передаче теплоты от горячего тела к холодному и наоборот являются лишь частным случаем самопроизвольного и несамопроизвольного процессов. Однако они имеют далеко идущие последствия и в науке и технике сыграли огромную роль.

В XIX в., начиная с середины 20-х гг., в течение нескольких десятилетий почти весь ученый мир анализировал процессы превращения механической работы в теплоту и теплоты в механическую работу. Обоснованно было доказано, что механическая работа легко и полностью превращается в теплоту; еще в глубокой древности человек мог добывать огонь трением двух кусков дерева. Процессы превращения механической работы в теплоту в природе происходят всегда при трении, ударе, торможении и т.п.

Совершенно иначе ведет себя теплота, что стало особенно ясно с изобретением паровой машины. Стало очевидным, что превращение теплоты в механическую работу происходит только при наличии существенной разности температур между источником теплоты (паровой котел) и теплоприемником (атмосферный воздух). При этом вся теплота полностью никогда не превращается в механическую работу.

Таким образом, между преобразованием механической работы в теплоту и теплоты в механическую работу существует глубокое различие. На основании анализа работы паровых машин и многочисленных опытных данных был сформулирован закон, позволяющий указать направление теплового потока и устанавливающий предел пре-

вращения теплоты в механическую работу в тепловых машинах. Это был *второй закон (II начало)* термодинамики. Как оказалось впоследствии, II начало термодинамики является общим законом для всех тепловых процессов как в технике, так и в физике, химии, биологии, астрономии и всех других отраслях знания.

Второй закон термодинамики был впервые наиболее полно сформулирован Клаузиусом в 1852 г. на основе собственных исследований и работ других ученых, в первую очередь – Сади Карно. Утверждению II закона термодинамики в науке во многом способствовали труды В. Оствальда, У. Томсона, М. Планка, Л. Больцмана и многих других ученых.

Существует много различных формулировок второго закона термодинамики, отражающих свойства необратимых и обратимых процессов, но каждая из формулировок отражает только какую-либо одну или несколько сторон процесса, а потому всегда является не совсем полной. *В настоящее время суть второго закона (II начала) термодинамики сводят к формулировке двух самостоятельных положений (принципов), основанных на независимых экспериментальных фактах:*

- 1) принципе существования энтропии – для обратимых процессов;
- 2) принципе возрастания энтропии – для необратимых процессов.

### *Принцип существования энтропии*

Аналитическим выражением принципа существования энтропии служит уравнение, связывающее изменение энтропии в равновесном процессе с количеством теплоты, передаваемым в этом процессе:

$$dS = dQ / T. \quad (3.13)$$

Уравнение (3.13) вытекает из первого начала термодинамики. Действительно, в круговом процессе, как отмечалось в п. 2.3, термический КПД цикла

$$\eta_t = 1 - q_2 / q_1 = 1 - T_2 / T_1, \quad (3.14)$$

откуда ясно, что

$$|q_2| / |q_1| = T_2 / T_1 \quad \text{или} \quad |q_2| / T_2 = |q_1| / T_1, \quad (3.15)$$

а поскольку мы имеем дело с обратимым циклом, то можно записать

$$q_1 / T_1 + q_2 / T_2 = 0, \quad (3.16)$$

то есть сумма приведенных к единице температуры теплот **в обратимом цикле** равна нулю. Этот вывод справедлив не только для цикла Карно, но и для любого обратимого цикла, так как в принципе любой обратимый цикл можно разбить на бесконечно большое количество элементарных циклов так, что для каждого из них будет справедливо соотношение (3.16). Поэтому записывая уравнение (3.16) сначала через сумму по  $i$  циклов и переходя далее к бесконечно большому количеству циклов, получим

$$\lim \sum (dQ_i / T) = \oint dQ / T = 0 . \quad (3.17)$$

Из высшей математики известно, что если интеграл по замкнутому контуру равен нулю, то подинтегральное выражение есть полный дифференциал некой функции  $S$ , и эту функцию  $S$  Клаузиус в 1865 г. назвал энтропией:

$$dS = dQ / T , \text{ или } ds = dq / T . \quad (3.18)$$

### *Принцип возрастания энтропии*

Уравнение (3.18) получено для равновесных процессов. Опыт показывает, что реальные процессы передачи энергии посредством теплоты или работы практически всегда являются неравновесными, имеют определенную направленность и сопровождаются необратимыми явлениями, то есть такими изменениями, которые не могут быть устранены противоположными процессами такого же характера. Принцип возрастания энтропии относится только к неравновесным процессам и отражает следующие особенности этих процессов.

*Во-первых*, самопроизвольная передача энергии между двумя системами посредством механической работы происходит только тогда, когда давление в системах разное, и передача энергии направлена от системы с большим давлением к системе с меньшим давлением и никогда не наоборот. Аналогичная картина наблюдается и при передаче энергии в форме теплоты: теплота сама собой переходит только от тела с большей температурой к телу с меньшей температурой. Процессы эти необратимые и тем в большей степени, чем больше разность давлений или температур между взаимодействующими телами. Равновесная (обратимая) передача энергии между телами с разными температурами в принципе возможна как в одном, так и в противоположном направлении, но это оказывается возможным только с

помощью посредника – промежуточного рабочего тела, совершающего круговой цикл, например, цикл Карно. Она сопровождается взаимным превращением теплоты и механической работы.

*Во-вторых, опыт* показывает, что в необратимых процессах передачи энергии в форме механической работы часть этой работы неизбежно и самопроизвольно превращается в теплоту. А опыт, без сомнения, критерий истины. При такой передаче энергии доля превращенной в теплоту работы тем больше, чем выше степень неравновесности процесса. В предельном случае вся механическая работа может превратиться в теплоту, что наблюдается, например, при трении двух твердых тел друг о друга. Превращение механической работы в теплоту обязательно требует наличия тел с разной температурой, наличия посредника между этими телами, совершающего круговой процесс, и обязательно сопровождается переносом теплоты от холодного тела к нагретому в этом круговом процессе.

*В-третьих, опыт* показывает, что в отличие от того, что происходит при неравновесной «передаче» механической работы, неравновесная «передача» теплоты при непосредственном контакте тел с разными температурами, на первый взгляд, не сопровождается никакими видимыми глазу превращениями: одно тело отдает некоторое количество теплоты, другое принимает столько же теплоты. Однако если бы между взаимодействующими телами был посредник, совершающий прямой равновесный цикл, то часть теплоты, отданной телом с более высокой температурой, можно было бы превратить в работу, точнее – в потенциально возможную работу. Поэтому можно утверждать, что при необратимой передаче теплоты от тела с большей температурой к телу с меньшей температурой при их контакте происходит превращение потенциально возможной работы в теплоту. Это свидетельствует о качественной неравноценности теплоты и механической работы как форме обмена энергией. Теплота представляется как бы низшей, менее совершенной формой обмена энергией, в которую при малейшей возможности (фактически – при неравновесности процесса) самопроизвольно превращается работа. И эта неравноценность проявляется только в необратимых процессах.

Суммируя сказанное, можно утверждать, что характерной особенностью необратимых процессов передачи энергии является их определенная направленность от большего потенциала к меньшему и

неизбежное самопроизвольное превращение работы (действительно совершаемой или потенциально возможной) в теплоту.

Работа, которая превращается в теплоту в необратимом, неравновесном процессе, протекающем при конечной разности потенциалов взаимодействия двух систем, равна работе, которая может быть получена за счет этой разности потенциалов в случае равновесной передачи энергии между этими системами. Она равна произведению разности потенциалов, под действием которой протекает неравновесный процесс, на изменение соответствующей координаты состояния: для механической работы это произведение  $P \cdot dV$ , для теплоты –  $T \cdot dS$ . В этих выражениях потенциалы взаимодействия – давление  $P$  и температура  $T$ , а координаты состояния – объем  $V$  и энтропия  $S$ .

Односторонний характер изменений в реальных неравновесных процессах влечет за собой одностороннее изменение энтропии. Так как в неравновесных процессах хотя бы часть работы обязательно превращается в теплоту, то энтропия, отражая свойство координаты состояния изменяться под действием теплоты, при этом неизбежно увеличивается, или – как принято говорить – возрастает вследствие необратимости процесса. В этом, по существу, и **состоит физический смысл принципа возрастания энтропии.**

Принцип возрастания энтропии справедлив не только для замкнутых, открытых и проточных термодинамических систем, находящихся во взаимодействии с окружающей средой, но и для любых изолированных систем, представляющих собой совокупность взаимодействующих между собой тел без какого-либо взаимодействия с окружающей средой. Аналитическое выражение принципа возрастания энтропии для изолированных систем:

$$dS > dQ / T, \quad (3.19)$$

а для изолированных систем:

$$dS > 0. \quad (3.20)$$

Выражения (3.19) и (3.20) означают, что в неравновесном процессе изменение энтропии термодинамической системы всегда больше изменения энтропии в равновесном процессе. Энтропия изолированной системы при наличии в ней неравновесных процессов всегда возрастает. В равновесном процессе изменение энтропии термодинамической системы равно изменению энтропии окружающей среды, но с обратным знаком, так что для равновесных процессов  $dS = 0$ .



Объединяя аналитические выражения принципа существования энтропии и принципа возрастания энтропии, получим **аналитическое выражение второго закона (II начала) термодинамики** для любых термодинамических систем:

$$dS \geq dQ / T. \quad (3.21)$$

*О доказательстве существования энтропии.  
Энтропия и вероятность состояния системы*

Глубокий анализ тепловых взаимодействий термодинамических систем привел немецкого физика Р. Клаузиуса в 1852 г. к выводу о том, что существует функция состояния системы, изменение которой однозначно связано с количеством энергии, передаваемой в форме теплоты. Эту функцию состояния он в 1865 г. назвал энтропией.

Человечество пока не научилось количественно и непосредственно измерять энтропию. Энтропия никак не проявляет себя путем воздействия на наши органы чувств или на всевозможные датчики различных приборов. Абсолютное ее значение не удастся даже рассчитать. Лишь изменение энтропии в различных процессах удастся рассчитать через другие наблюдаемые опытным путем и измеряемые параметры, прежде всего и точнее всего – через теплоемкость вещества. Тем не менее, энтропия является параметром состояния системы, точнее – координатой состояния термодинамической системы.

За полтора столетия после открытия существования энтропии многие ученые мира прилагали усилия для доказательства физического существования энтропии, но пока безуспешно. В настоящее время фактически принят постулат о существовании энтропии как функции состояния. *За доказательство существования энтропии принимается весь мировой опыт развития науки и техники: ни одно термодинамическое соотношение, полученное с применением энтропии, не вступает в противоречие с наблюдаемыми фактами.* Короче: в отношении энтропии поступили так же, как в свое время поступил Д. Гиббс с химическим потенциалом. Гиббс ввел понятие химического потенциала без какого-либо доказательства по интуиции и логике исследования, то есть непосредственно постулировал его существование. Опыт подтверждал существование химического потенциала, и вопроса о доказательстве его в ученом мире не возникало.

Второй закон термодинамики получил статистическое толкование с позиций кинетической теории газов. Эта теория рассматривает энтропию как меру неупорядоченности системы. Когда от системы при постоянном давлении отводится теплота, энтропия системы уменьшается, а упорядоченность в системе повышается, что наглядно демонстрируется превращением газообразного вещества в твердое. Больцман в 1872 г. доказал, что энтропия изолированной системы пропорциональна логарифму вероятности данного состояния:

$$S = k \cdot \ln \Omega , \quad (3.22)$$

где  $\Omega$  – термодинамическая вероятность макросостояния системы, равная числу соответствующих микросостояний, реализующих данное макросостояние.

С точки зрения статистической термодинамики энтропия системы тем выше, чем меньше порядка в этой системе. *В процессах, сопровождающихся возрастанием порядка в системе, энтропия всегда уменьшается, и наоборот.* Такое истолкование энтропии находит широкое применение в различных отраслях науки.

### ***3.3. Третий и «Нулевой» законы термодинамики***

Экспериментальные исследования свойств различных веществ при сверхнизких температурах привели к открытию важной закономерности, получившей название тепловой теоремы Нернста, которая впоследствии стала **называться третьим законом (III началом) термодинамики** и более известна именно под этим названием.

Суть тепловой теоремы Нернста состоит в том, что *при приближении к абсолютному нулю температур (0°K) значения характеристических функций и других термодинамических параметров вещества стремятся к нулю, по существу – обращаются в нуль.* Это относится к теплоемкости, коэффициентам термического расширения и сжатия, термодинамическим потенциалам и другим свойствам веществ.

М. Планк предложил принять за аксиому утверждение, что при температуре абсолютного нуля энтропия всех однородных кристаллических тел в состоянии равновесия при абсолютном нуле температур равна нулю, что и было принято ученым миром. Собственно это утверждение и является третьим законом термодинамики. Тем самым

стало возможным находить абсолютное значение энтропии и всех других параметров вещества при любых температурах, используя экспериментальные данные по теплоемкости. Эти расчеты приводятся в химической термодинамике, а результаты расчетов приведены в справочной литературе.

Из тепловой теоремы Нернста вытекают важные следствия, имеющие практическое значение. Это в первую очередь – недостижимость абсолютного нуля температуры, хотя приближение к нему не ограничено. В настоящее время достигнуты сверхнизкие температуры, лишь на  $10^{-6}$  градуса отличающиеся от абсолютного нуля.

В 60-х гг. XX столетия все большую популярность стало приобретать мнение считать **«Нулевым» законом термодинамики** существование термического равновесия между телами, имеющими одинаковую температуру. Действительно, самопроизвольное выравнивание температуры между взаимодействующими телами не вызывает сомнения, протекает независимо от вмешательства внешних сил, проявляется как объективная реальность.

#### **3.4. Вычисление теплоты и работы. Теплоемкость**

Как отмечалось выше, для количественной оценки величины переданной энергии  $E_i$  в виде работы или теплоты от одного тела к другому, от одной системы к другой, от термодинамической системы к окружающей среде или наоборот, в термодинамике используют соотношение (2.7):

$$dE_i = \Pi_i \cdot dx_i, \quad (3.23)$$

где  $\Pi_i$  – потенциал конкретного взаимодействия;  $x_i$  – координата состояния, соответствующая данному виду взаимодействия, результат такого взаимодействия.

Для механической работы  $L$  и для теплоты  $Q$  выражение (3.23) имеет вид:

$$dL = P \cdot dV; \quad dQ = T \cdot dS, \quad (3.24)$$

где  $P$  – давление,  $V$  – объем,  $T$  – температура,  $S$  – энтропия.

Количественный расчет механической работы не представляет особого труда, так как в формулу (3.24) для работы входят просто и точно экспериментально определяемые параметры. Вычисление же теплоты через энтропию по (3.24) невозможно по существу, так как

человечество не умеет пока не только измерять энтропию, но даже ее ощутить посредством органов чувств, она не проявляет себя ни в каких известных к настоящему времени датчиках измерительных приборов. Поэтому для расчета теплоты в различных процессах используют иной подход – с использованием **теплоемкости вещества**.

В термодинамике для любого вещества различают его истинную теплоемкость  $C$  для каждой конкретной температуры и среднюю теплоемкость  $C_{1-2}$  в некотором температурном интервале от  $T_1$  до  $T_2$ . Размерность теплоемкости в расчете на моль вещества Дж/(моль·град.), на единицу массы Дж/(г·град.), или производные от них.

Истинная теплоемкость вещества  $C$  есть отношение количества теплоты  $dQ$  в бесконечно малом термодинамическом процессе к изменению температуры  $dT$  в этом же процессе:

$$C = dQ / dT. \quad (3.25)$$

Средняя теплоемкость  $\bar{C}_{1-2}$  есть отношение полного количества теплоты  $Q_{1-2}$  в этом процессе к изменению температуры:

$$\bar{C}_{1-2} = Q_{1-2} / (T_2 - T_1). \quad (3.26)$$

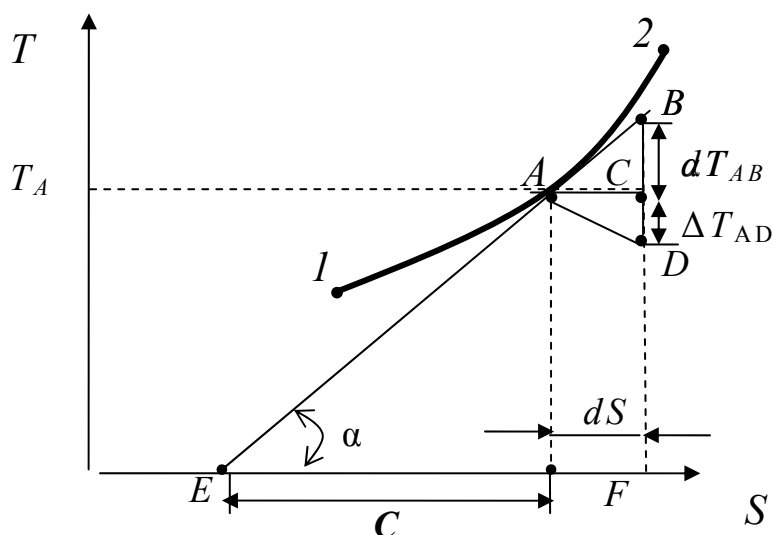
Для практических расчетов применяют удельную теплоемкость в расчете на единицу массы вещества (грамм или килограмм), мольную (молярную) теплоемкость в расчете на 1 моль вещества и объемную (для нормальных условий) теплоемкость на единицу объема вещества ( $\text{м}^3$  или  $\text{см}^3$ ).

Теплоемкость не является функцией состояния вещества или системы, она является функцией процесса в системе. Другими словами, теплоемкость данного рабочего тела характеризует не только его собственное физическое свойство, но и зависит от того, в каком конкретном физическом процессе рабочее тело получает или отдает энергию в форме теплоты. Эта зависимость обусловлена тем, что изменение температуры, входящее в выражения (3.25 и 3.26) для теплоемкости, вызвано изменением энергии системы не только за счет теплообмена, но и за счет совершения работы. Это наглядно иллюстрируется рис. 3.1, где в координатах  $T - S$  показаны разные термодинамические процессы для одного и того же исходного состояния системы.

Если рабочее тело, имеющее в начальном состоянии  $A$  температуру  $T_A$ , получает в разных процессах  $AB$ ,  $AC$ ,  $AD$  одинаковое количество теплоты  $dQ = T_A \cdot dS$ , то изменение энтропии во всех процессах

будет одинаковым и равным  $dS = dQ / T_A$ . Однако в зависимости от совершаемой в этих процессах работы произойдут разные изменения объема, что в соответствии с уравнением состояния рабочего тела приведет к разным конечным значениям температуры и, следовательно, к разным значениям теплоемкости.

В процессе  $AB$  температура возрастет на величину  $\Delta T_{AB}$ , теплоемкость рабочего тела в этом процессе имеет конечное положительное



**Рис. 3.1.** Теплоемкость вещества как функция процесса

значение:  $C_{AB} = dQ / dT_{AB} > 0$ . В процессе  $AC$  температура не изменяется (например, при испарении жидкости под постоянным давлением), теплоемкость в таком изотермическом процессе формально следует считать равной бесконечности:  $C_{AC} = dQ / dT_{AC} = dQ / 0 = \infty$ ; фактически же в таком процессе мы имеем скачок теплоемкости, например, при переходе от жидкости к пару. В процессе  $AD$  температура понижается, несмотря на подвод тепла, что может быть в том случае, когда рабочее тело совершает очень большую работу за счет внутренней энергии. При этом  $dT_{AD} < 0$ , теплоемкость оказывается отрицательной:  $C_{AD} = dQ / dT_{AD} < 0$ . Таким образом, в зависимости от характера термодинамического процесса, в котором участвует рабочее тело, его теплоемкость в принципе может принимать любое значение от  $+\infty$  до  $-\infty$ .

Из выражений для теплоты процесса через энтропию (3.24) и через теплоемкость (3.26) имеем  $C = T(dS / dT)$ . Производная  $dS/dT$

в этом выражении является характеристикой процесса. Если термодинамический процесс протекает при постоянном значении некоторого параметра системы, например, давления или объема, то вместо полной производной следует писать частную производную. Для процесса при постоянном объеме рабочего тела получаем изохорную теплоемкость  $C_v$ :

$$C_v = T(\partial S / \partial T)_v, \quad (3.27)$$

для процесса при постоянном давлении – изобарную теплоемкость  $C_p$ :

$$C_p = T(\partial S / \partial T)_p. \quad (3.28)$$

Истинную теплоемкость рабочего тела в каком-либо состоянии в ходе конкретного термодинамического процесса находят графически (см. рис. 3.1), проводя касательную  $BE$  к линии процесса  $1 - 2$  в точке  $A$  и учитывая, что  $AF = T_A$ , а  $\operatorname{tg}\alpha = dT/dS$ , имеем  $EF = AF / \operatorname{tg}\alpha = T_A \cdot (dS / dT) = C$ . Таким образом, значение истинной теплоемкости на  $TS$ -диаграмме изображается длиной касательной к линии процесса.

Для идеальных газов  $C_p - C_v = R$ , т.е. равно универсальной газовой постоянной. Это связано с тем, что в изохорном процессе работа не производится, и вся теплота расходуется на изменение внутренней энергии тела, зависящей от температуры. В изобарном процессе теплота идет в основном на изменение объема тела. Остальная теплота, причем это совсем небольшая часть общей теплоты процесса, идет на изменение внутренней энергии, а потому и на небольшую величину изменяется температура тела, отсюда –  $C_p > C_v$  на величину  $R$ .

Для реальных газов  $C_p - C_v > R$  всегда, так как часть работы идет еще и на изменение сил взаимодействия молекул газа между собой.

В тепловых расчетах широко используют отношение  $C_p / C_v = k$ ; показатель  $k$  называют показателем адиабаты (п. 4.1).

Теплоемкость – величина переменная, она в общем случае зависит от температуры и давления. Само значение теплоемкости можно рассчитать теоретически по частотам всех колебаний атомов и атомных групп в молекуле и молекулы в целом (уравнение Эйнштейна, известное в физике). Зависимость теплоемкости от температуры чаще всего выражают в виде уравнения

$$C = a_1 + a_2 \cdot T + a_3 \cdot T^2 + \dots, \quad (3.29)$$

ограничиваясь чаще всего квадратичным членом. Константы  $a_1, a_2, a_3$  имеются в справочной литературе для большого числа веществ.

Для вычисления теплоты процесса по теплоемкости используют следующие формулы (в расчете на 1 моль вещества):

$$Q = \bar{C}_{1-2} \cdot (T_2 - T_1); \quad (3.30)$$

$$Q = T \int_{T_1}^{T_2} (a_1 + a_2 \cdot T + a_3 \cdot T^2) dT. \quad (3.31)$$

Для вычисления количества теплоты в процессе необходимо знать либо зависимость истинной теплоемкости от температуры в данном интервале температур, либо среднее значение теплоемкости в этом интервале температур.

Зависимость истинных и средних изохорных и изобарных теплоемкостей для конкретных веществ имеется в справочной литературе в виде формул, таблиц или графиков.

### **3.5. Эффективность преобразования энергии. Работоспособность теплоты. Эксергия**

Основная задача технической термодинамики – анализ условий превращения энергии из одних форм в другие, особенно в тех случаях, когда система получает одну форму энергии, а отдает другую или другие. В ходе развития термодинамики было установлено, что работа любого вида в случае равновесных процессов может быть полностью преобразована в любые другие формы энергии. Если же система получает энергию в форме теплоты, то полное превращение ее в работу *в принципе* невозможно согласно II закону термодинамики.

Если в системе осуществляются идеальные циклические процессы, то эффективность преобразования теплоты в работу характеризуется термическим КПД  $\eta_t$  цикла, имеющим максимальное значение для цикла Карно. Термический КПД всегда меньше единицы ( $\eta_t < 1$ ).

В реальных процессах, как правило, далеких от равновесия, эффективность преобразования энергии снижается вследствие необратимых процессов, так как всегда имеют место безвозмездные потери энергии согласно II второму закону термодинамики. В таком случае ясно, что термический КПД  $\eta_t$  не отражает реальную эффективность процессов и устройств для преобразования энергии в системе.

В ходе развития термодинамики было установлено, что эффективность преобразования энергии следует оценивать отношением **фактической** работы, отдаваемой системой потребителю, к **макси-**

**максимально возможному количеству работы**, которую мог бы в термодинамическом процессе получить от системы потребитель за счет подводимой к системе энергии и ее собственной внутренней энергии. Если полезная энергия отдается в форме теплоты, то для оценки эффективности используют **максимально** возможную работу  $L^{\max}$  или  $l^{\max}$ , которую можно было бы получить за счет этой теплоты. *Максимально возможное количество работы за счет теплоты выражают различными алгебраическими соотношениями, вид которых зависит от источников получаемой системой энергии, условий протекания процессов, вида термодинамической системы, и в общем случае называют эксергией* (обозначим ее  $\mathcal{E}$ ), *либо технической работоспособностью, либо функцией работоспособности*. Поэтому говорят, например, об эксергии вещества или рабочего тела, об эксергии теплоты и т.д.

Термин ЭКСЕРГИЯ был предложен в 1956 г. югославским ученым З. Рантом. Термин сложился из двух частей: греческого слова «erg» – работа, сила и приставки «ex» – из, вне; термин «эксергия» созвучен с терминами «энергия», «энтропия» и прочно обосновался в современной науке.

Эксергия системы в целом делится на два основных вида:

- 1) эксергия видов энергии, которые не определяются энтропией, и для которых **эксергия равна самой энергии**. Это механическая, электрическая и т.п. эксергии. Никаких специальных расчетов этого вида эксергии не требуется;
- 2) эксергия видов энергии, связанных с энтропией. Это эксергия внутренней энергии, теплового потока, химических связей и т.д. Все эксергии этого вида рассчитывают.

Эксергия энтропийных видов энергии, в свою очередь, подразделяется на: **а)** эксергию вещества (массы его) в замкнутом объеме; **б)** эксергию потока вещества через систему; **в)** эксергию потока энергии через систему. Эксергия самого вещества складывается из его *физической* эксергии, *химической* эксергии и эксергии *излучения*, если оно есть. Эксергия потока вещества состоит из **физической** и **химической** эксергии. Эксергия потока энергии состоит из эксергии теплового потока и эксергии излучения, если излучение имеется. Так что общая эксергия вещества всегда есть сумма различных эксергий, важнейшими и самыми большими из которых являются физическая  $\mathcal{E}_{\text{физ}}$  и химическая  $\mathcal{E}_{\text{хим}}$  эксергии. Эксергиями излучения ввиду их малой



величины в расчетах можно пренебрегать, что обычно и делают ввиду невысоких температур процессов, но можно их и рассчитать [4].

Выведены алгебраические соотношения для расчета каждого вида эксергии через термодинамические параметры системы. При выводе соотношений принималось, что система находится в равновесии с окружающей средой при условии, что окружающая среда – единственный источник (приемник) теплоты и бесконечно велика, так что ее параметры *совершенно не меняются* в ходе процесса, остаются постоянными. Параметры окружающей среды принято записывать с индексом «0»:  $T_0$ ,  $H_0$ ,  $S_0$  и т.д.

Физическая эксергия вещества рассчитывается через энтальпию  $\Delta H$  и энтропию  $\Delta S$  термодинамического процесса:

$$\mathcal{E}_{\text{физ}} = (H - H_0) - T_0 (S - S_0) = \Delta H - T_0 \cdot \Delta S, \quad (3.32)$$

где  $H$  и  $S$  – энтальпия и энтропия рабочего тела в рассматриваемом состоянии, а  $T_0$ ,  $H_0$  и  $S_0$  – температура, энтальпия и энтропия его при условиях окружающей среды. Значения энтальпии и энтропии веществ берутся из справочников или рассчитываются по теплоемкостям компонентов [2 – 4].

Химическую эксергию вычисляют по изменению химических потенциалов  $\Delta \mu_j$  компонентов  $j$  системы с учетом их количества  $n_j$ :

$$\mathcal{E}_{\text{хим}} = \sum_j n_j \cdot \Delta \mu_j. \quad (3.33)$$

Физическая и химическая эксергии – функции состояния вещества при заданных условиях окружающей среды, поскольку термодинамические параметры, входящие в расчетные формулы, являются однозначными функциями состояния.

С точки зрения термодинамики представляет интерес более подробно остановиться на эксергии теплоты.

Эксергия теплоты (работоспособность теплоты) вычисляется по формуле

$$\mathcal{E}_q = Q_1 - T_0 \cdot \Delta S_{\text{необр}}, \quad (3.34)$$

где  $Q_1$  – теплота, получаемая системой от горячего источника;  $T_0$  – температура окружающей среды;  $\Delta S_{\text{необр}}$  – изменение энтропии системы за счет необратимости реального процесса.

Эксергия теплоты (и только она! В отличие от всех остальных эксергий) *не является* функцией состояния системы, она лишь характеризует превращение теплоты в работу, поэтому для ее выражения не использованы параметры состояния рабочего тела.

Произведение  $T_0 \cdot \Delta S_{\text{необр}}$  в уравнении (3.34) представляет собой часть теплоты, совсем не превращаемой в работу, безвозвратно потерянной при совершении реального термодинамического процесса. Утрата системой способности совершать работу за счет теплоты обусловлена рассеянием энергии вследствие неравновесности протекающих в ней процессов. Чем ярче выражена неравновесность процесса, а мера неравновесности – увеличение энтропии изолированной системы, тем меньше система производит полезной работы, тем больше безвозвратных потерь энергии. Эксергия, таким образом, – это действительно максимально возможная полезная работа системы в процессах с учетом взаимодействия с окружающей средой, а произведение  $T_0 \cdot \Delta S_{\text{необр}}$  – мера утраты работоспособности.

Следует иметь в виду, что в рассуждениях об эксергии речь идет не об уменьшении полной энергии системы в процессе, исчезновении некоторого количества энергии. Количественно полная энергия системы остается постоянной, но наблюдается понижение ее качества. Часть энергии обесценивается, как будто деградирует. Фактически же имеет место потеря работоспособности теплоты, переход теплоты с высокого температурного потенциала на более низкий.

Еще в 1889 г. французский физик М. Гюи получил математическое выражение для потери работоспособности системы, или *эксергических потерь*, как их впоследствии назвали:

$$\Delta \mathcal{E} = \Delta L^{\text{max}} = T_0 \cdot \Delta S_{\text{необр}}, \quad (3.35)$$

но только спустя почти 70 лет, уже в 50-х гг. XX столетия словацкий ученый А. Стодола впервые применил это уравнение для анализа эффективности термодинамических процессов. Уравнение (3.35) теперь называют уравнением Гюи – Стодолы и используют в эксергическом методе анализа термодинамических процессов. В Интернете А. П. Зарубин из г. Новосибирска ведет сайт отечественной библиографии по эксергии [14], регулярно обновляя его по всем направлениям эксергического анализа термодинамических процессов, в том числе и по химической технологии.

Эксергия рабочего тела и эксергия теплоты допускают их наглядное представление на диаграммах состояния.

На рис. 3.2, а, б приведены  $TS$ -диаграммы идеального газа, поясняющие смысл эксергии рабочего тела и теплоты в состоянии, ха-

рактически характеризуем точкой  $1$  с параметрами  $T_1$ ,  $P_1$  и  $S_1$  при условиях окружающей среды с параметрами  $T_0$ ,  $P_0$  и  $S_0$  (точка  $0$ ).

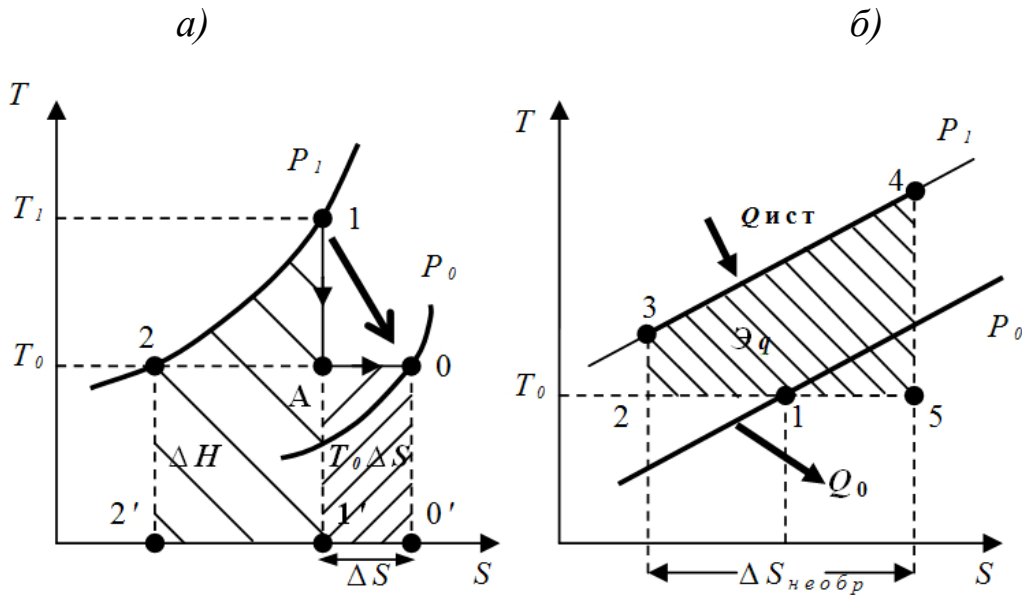
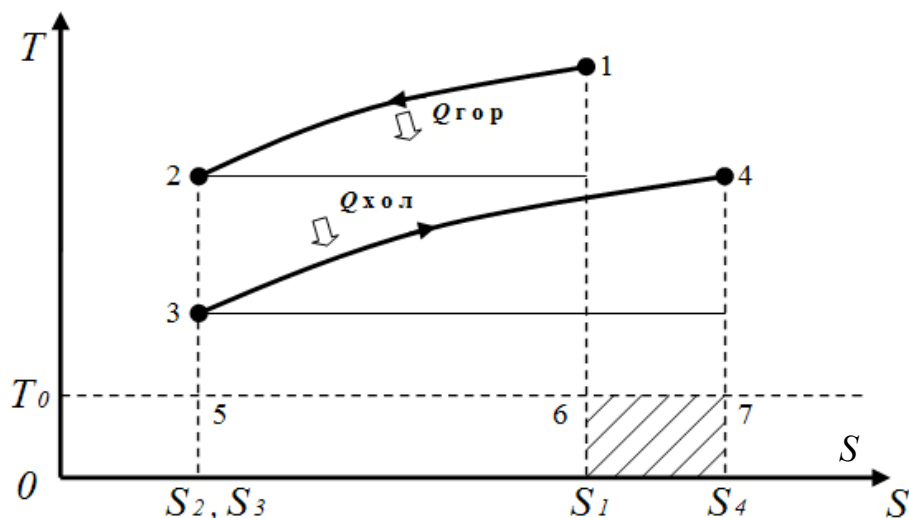


Рис. 3.2. К определению эксергии рабочего тела (а) и теплоты (б)

Для нахождения эксергии рабочего тела в состоянии  $1$  по уравнению (3.32) необходимо рассчитать изменение энтальпии и энтропии при переходе из состояния  $1$  в состояние  $0$ . Изменение энтальпии численно равно площади  $11'2'21$  под изобарой  $P_1$ , количество теплоты – площади  $00'1'1'A$  под изотермой  $T_0$  (см. рис. 3,2, а). Эксергия идеального газа как рабочего тела в проточной системе изобразится на  $TS$ -диаграмме алгебраической суммой площадей под соответствующими участками изобары  $P_1$  и изотермы  $T_0$  с учетом их знаков в уравнении (3.32).

Эксергия теплоты используется в том случае, когда начальное состояние рабочего тела совпадает с его конечным состоянием, то есть имеет место круговой процесс  $123451$  (см. рис. 3.2, б). Совершенные работы в этом случае возможно только за счет теплоты  $Q_{ист}$ , получаемой рабочим телом от источника. Следовательно, изменения энтальпии и энтропии в равновесном процессе не происходит, остается только изменение энтропии вследствие неравновесности процесса (энтропия, как известно, возрастает!). Вот почему эксергия теплоты и определяется по уравнению (3.34), то есть равна разности теплоты от источника  $Q_{ист}$  и «обесцененной» теплоты  $T_0 \cdot \Delta S_{необр} = Q_{потерь}$ , рассчитываемой по уравнению Гюи – Стодолы (3.35).

На рис. 3.3 приведена  $TS$ -диаграмма, поясняющая сущность эксергических потерь, вызванных необратимым теплообменом.



**Рис. 3.3.** Диаграмма эксергических потерь, вызванных необратимым теплообменом

Кривые  $1 - 2$  и  $3 - 4$  характеризуют состояние двух потоков в теплообменнике.  $T_0$  – температура окружающей среды. Площадь  $12561$  численно равна эксергии потока горячего теплоносителя. Температура этого потока уменьшается вследствие передачи теплоты холодному теплоносителю; эксергия, естественно, тоже уменьшается  $\Delta \mathcal{E}_{гор} = \mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_2$ . Площадь  $34753$  численно равна эксергии потока холодного теплоносителя. Температура этого потока увеличивается, возрастает и эксергия на величину  $\Delta \mathcal{E}_{хол} = \mathcal{E}_4 - \mathcal{E}_3$ .

Разность между приходом и расходом эксергии потоков в теплообменнике представляет собой потери эксергии вследствие необратимого теплообмена:

$$\Delta \mathcal{E} = \Delta \mathcal{E}_{гор} - \Delta \mathcal{E}_{хол}. \quad (3.36)$$

Они численно равны разностям площадей на диаграмме, соответствующим холодному и горячему теплоносителям. Численно потери эксергии равны заштрихованной площади  $1'4'76$  на рис. 3.3. Эти потери эксергии удобнее, конечно, рассчитать по уравнению Гюи – Стодолы (3.37), зная температуру окружающей среды  $T_0$  и энтропии теплоносителей, которые нетрудно найти в справочной литературе:

$$\Delta \mathcal{E} = T_0 \cdot \Delta S_{необр} = T_0 [(S_4 - S_3) - (S_1 - S_2)] = T_0 (S_4 - S_1). \quad (3.37)$$

### 3.6. Характеристические функции в термодинамике и их свойства

#### Основные характеристические функции

Дж. Гиббс в 1873 – 1878 гг. показал, что из всего множества параметров термодинамического состояния системы можно выбрать такие, через частные производные которых наиболее просто выражаются основные и понятные всем свойства вещества: температура, давление, объем и другие. Такие параметры состояния получили название **характеристических функций**. Анализ процессов и явлений в системах с помощью характеристических функций составляет основу *метода характеристических функций* в термодинамике (см. п. 1.3).

Характеристические функции широко используются в химической термодинамике для изучения систем с химическими и физико-химическими превращениями. Здесь уместно упомянуть использование термодинамического анализа при изучении кинетики химических реакций и электрохимических процессов, химического равновесия и химического сродства, фазовых равновесий, в том числе и термодинамики растворов, термохимии. Эти вопросы химии подробно рассматривают при изучении дисциплин общехимического цикла, с применением метода характеристических функций.

В термодинамическом анализе используют несколько характеристических функций. Основная и наиболее важная из них – *внутренняя энергия*  $U$  как функция состояния термодинамической системы. Внутренняя энергия есть часть полной энергии системы. Это та часть полной энергии системы, которая останется в ней за вычетом кинетической энергии поступательного и вращательного движений системы и за вычетом еще потенциальной энергии системы, связанной с действием на систему внешних силовых полей (гравитационного, магнитного и др.). Таким образом, внутренняя энергия тела – это энергия, заключенная в неподвижном теле без воздействия на него всех внешних полей. Эта энергия – сумма следующих отдельных видов энергии в теле: кинетической энергии отдельных молекул, включающих энергию поступательного и вращательного движения отдельных молекул; колебательной энергии атомов и атомных групп в самой молекуле; энергию электронов; внутриядерную энергию; энергию взаимодействия между ядрами атомов и электронами; энергию электромагнитного излучения вещества (см. п. 1.1).

Поскольку вычисление абсолютного значения внутренней энергии не представляется возможным, то отсчет внутренней энергии производится от условного нуля. Например, для идеальных газов абсолютное значение внутренней энергии принято считать равной нулю при температуре  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Для любых термодинамических процессов нет необходимости знать абсолютное значение внутренней энергии, поэтому в термодинамике **всегда** пользуются разностью внутренних энергий двух состояний:  $\Delta U = U_2 - U_1$ .

Другие характеристические функции в термодинамике – энтальпия  $H$ , свободная энергия  $G$ , свободная энтальпия  $Z$ . Все они представляют собой параметры состояния термодинамической системы. Однако они обладают свойствами характеристических функций только при определенных условиях взаимодействия системы с окружающей средой.

Внутренняя энергия является характеристической функцией при независимых переменных:  $S$  – энтропия и  $V$  – объем системы, т. е. при постоянном объеме и постоянной энтропии системы.

Энтальпия  $H = U + P \cdot V$  – характеристическая функция при независимых переменных:  $S$  – энтропия и  $P$  – давление, т. е. при постоянном давлении и постоянной энтропии системы.

Свободная энергия  $F = U - T \cdot S$  – характеристическая функция при независимых переменных:  $T$  – температура и  $V$  – объем, т. е. при постоянном объеме и постоянной температуре системы. Свободную энергию в химической термодинамике нередко называют изохорно-изотермическим потенциалом системы.

Свободная энтальпия  $G = H - T \cdot S = U + P \cdot V - T \cdot S$  – характеристическая функция при независимых переменных:  $T$  – температура и  $P$  – давление, т. е. при постоянном давлении и постоянной температуре системы. В химической термодинамике термин «свободная энтальпия» используется редко. Чаще эту характеристическую функцию называют термодинамическим потенциалом Гиббса, или изобарно-изотермическим потенциалом.

Каждая характеристическая функция имеет свою область применения. Так, свободная энергия (изохорно-изотермический потенциал) применяется для анализа процессов, протекающих при постоянных объеме и температуре, потенциал Гиббса (изобарно-изотермический потенциал) – для процессов при постоянных давлении и температуре.

Эти два потенциала чаще всего используются в практических исследованиях. Они сравнительно легко могут быть получены из эксперимента. Все термодинамические потенциалы являются аддитивными и однозначными функциями состояния, а их убыль при соответствующих условиях определяет работу действующих на систему сил.

### *Свойства характеристических функций*

Все характеристические функции, **во-первых**, обладают свойством аддитивности, т.е. их значение зависит от количества вещества. Они, таким образом, являются экстенсивными характеристиками вещества, в отличие от интенсивных характеристик – температуры и объема, например.

Все характеристические функции, **во-вторых**, – функции состояния, и их дифференциалы – это полные дифференциалы, а потому их вторые производные не зависят от порядка дифференцирования, что дает возможность связывать частные производные одного термодинамического параметра с другими при определенных условиях взаимодействия системы с окружающей средой (например, при постоянных давлении и температуре). Это позволяет выразить одни макроскопические свойства системы через другие, использовать экспериментальные исследования одних свойств для нахождения других, т.е. фактически заменять исследования одного процесса изучением другого (более простого!) процесса при соответствующих условиях и обеспечить при этом получение надежного результата. Например, сравнительно просто экспериментально найти плотность вещества или обратную ей величину – удельный объем, а по частным производным удельного объема по температуре и давлению, как показано ниже, рассчитать коэффициенты термического расширения и адиабатической сжимаемости, экспериментальное определение которых чрезвычайно сложно.

Через характеристические функции, **в-третьих**, легко выражаются теплоемкости вещества при постоянном давлении или при постоянном объеме – важнейшие термодинамические характеристики химических соединений – как частные производные этих функций при определенных условиях.

Характеристические функции, **в-четвертых**, дают возможность найти работу немеханического характера при определенных условиях

взаимодействия системы с окружающей средой. Эта работа равна изменению соответствующей характеристической функции в процессе.

И, наконец, **в-пятых**, через частные производные характеристических функций просто записывается уравнение состояния вещества (см. соотношение 3.42).

### *О применении характеристических функций*

Характеристические функции позволяют проводить термодинамические исследования как обратимых, так и необратимых процессов, а использование дифференциальных уравнений в частных производных значительно упрощает эти исследования.

По физическому смыслу свободная энергия системы есть часть общей энергии, которая в изохорно-изотермических процессах превращается во внешнюю (немеханическую) работу, и эта работа в **обратимых** процессах максимальна и равна разности свободных энергий при переходе системы из одного состояния в другое:

$$L_{\max} = F_1 - F_2 = -\Delta F. \quad (3.38)$$

При **необратимом** изохорно-изотермическом процессе работа, совершаемая системой, всегда меньше  $L_{\max}$ , а потому для таких процессов в соотношении (2.6) знак равенства должен быть заменен на знак «меньше»:

$$L < L_{\max}; \quad L < F_1 - F_2 < -\Delta F. \quad (3.39)$$

Если термодинамический изохорно-изотермический процесс протекает без совершения работы, т.е.  $L = 0$ , то объединяя соотношения (2.6) и (2.7), имеем

$$F_2 - F_1 = \Delta F \leq 0, \quad (3.40)$$

причем знак равенства относится к обратимым процессам, а знак «меньше» – к необратимым процессам.

*Таким образом, в обратимых процессах свободная энергия системы остается постоянной, а в необратимых процессах она всегда уменьшается.*

Аналогичное заключение получается и для потенциала Гиббса. ***В системах, находящихся при постоянных температуре и давлении, обратимые процессы протекают при постоянной величине изобарно-изотермического потенциала, а необратимые процессы всегда идут с уменьшением этого потенциала.***



Характеристические функции в термодинамике играют роль потенциальной энергии, и дифференциалы этих функций (при отсутствии работ немеханического характера) в общем виде записываются следующим образом:

$$\begin{aligned} dU &= f(S, V) \leq T \cdot dS - P \cdot dV; \\ dH &= f(S, P) \leq T \cdot dS + V \cdot dP; \\ dF &= f(T, V) \leq -S \cdot dT - P \cdot dV; \\ dG &= f(T, P) \leq -S \cdot dT + V \cdot dP. \end{aligned} \quad (3.41)$$

В этих соотношениях знак равенства относится к обратимым процессам, а знак неравенства – к необратимым процессам.

Соотношения (3.41) конкретизируем для более узких взаимодействий термодинамической системы с окружающей средой. Пусть в системе совершается такой процесс, что  $U = \text{const}$  и  $V = \text{const}$ , тогда  $dU = 0$  и  $dV = 0$ . Это случай, когда система полностью изолирована от окружающей среды и не взаимодействует с ней. Для такого процесса из (3.41) получаем  $T \cdot dS \geq 0$ ; так как  $T > 0$  всегда, то и  $dS \geq 0$  всегда. Это означает, что в состоянии равновесия энтропия системы постоянна и имеет максимальное значение ( $S = S_{\text{max}} = \text{const}$ ) – по условию экстремума функций, а для необратимых процессов  $dS > 0$ , то есть при переходе из неравновесного состояния в состояние равновесия энтропия системы всегда возрастает. Более того, в равновесной системе самопроизвольно не может произойти никакого отклонения от состояния равновесия, так как энтропия в таких процессах должна принимать значение меньше максимального, а это противоречит второму закону термодинамики.

Если в системе идет процесс при постоянной энтропии и объеме ( $S = \text{const}$  и  $V = \text{const}$ ), то из соотношения (3.41) следует, что  $dU \leq 0$ . Это означает, что в состоянии равновесия внутренняя энергия принимает минимальное значение ( $dU = 0$ ,  $U = U_{\text{min}}$ ). Следует иметь в виду, что если у системы  $S = \text{const}$ , то это совсем не означает адиабатной изоляции (отсутствия теплообмена) системы от окружающей среды. Просто для поддержания постоянства энтропии в случае протекания в системе необратимых процессов теплоту от системы надо постоянно отводить.

Аналогично: в процессах, протекающих при постоянных энтропии и давлении ( $S = \text{const}$  и  $P = \text{const}$ ), энтальпия принимает минимальное значение ( $dH = 0$ ,  $H = H_{\text{min}}$ ); в процессах с постоянными эн-

тропией и температурой ( $S = \text{const}$  и  $T = \text{const}$ ), минимальное значение принимает свободная энергия ( $dF = 0$ ,  $F = F_{\text{min}}$ ); в процессах с постоянными температурой и давлением ( $T = \text{const}$  и  $P = \text{const}$ ), минимальным становится потенциал Гиббса ( $dG = 0$ ,  $G = G_{\text{min}}$ ).

Если в термодинамической системе имеют место работы немеханического характера, то в таких сложных системах критерием равновесия тоже служит минимум характеристических функций: минимум внутренней энергии и свободной энергии как таковых (в процессах отсутствует работа проталкивания) и минимум энтальпии и потенциала Гиббса с учетом работы проталкивания, что следует из определения этих функций.

Соотношение (3.35) – следствие первого и второго законов термодинамики и широко используется в термодинамическом анализе. В частности, на его основе вычисляют свойства веществ, которые вообще невозможно измерить, например энтропию, или же рассчитать трудно измеряемые свойства, например коэффициент сжимаемости и упругость. Кроме того, с помощью характеристических функций сравнительно легко рассчитать работу немеханического характера (химическую, например) как разность этих функций в двух разных состояниях системы. Уравнение состояния термодинамической системы с применением характеристических функций имеет сравнительно простой вид:

$$(dV/dT)_P \cdot (dT/dP)_V \cdot (dP/dV)_T = -1. \quad (3.42)$$

Каждая термодинамическая характеристика, входящая в это уравнение (3.42), имеет свой физический смысл, а именно:

$$\begin{aligned} (dV/dT)_P / V_0 &= \alpha; \\ (dV/dP)_T / V_0 &= -\beta_T; \\ (dP/dT)_V / P_0 &= \gamma, \end{aligned} \quad (3.43)$$

где  $\alpha$  – коэффициент термического расширения;  $\beta_T$  – коэффициент изотермической сжимаемости, а  $\gamma$  – коэффициент изотермической упругости рабочего тела (вещества), его называют иногда коэффициентом давления.

Через частные производные характеристических функций выражают привычные свойства термодинамических систем:

$$\begin{aligned} (dU/dS)_V &= T; & (dU/dV)_S &= -P; \\ (dH/dS)_P &= T; & (dH/dP)_S &= V; \\ (dF/dT)_V &= -S; & (dF/dV)_T &= -P; \\ (dG/dT)_P &= -S; & (dG/dP)_T &= V. \end{aligned} \quad (3.44)$$

## *Химический потенциал в термодинамике*

Термодинамические системы, как правило, неоднородны: они состоят из веществ различного химического состава, к тому же находящихся в разных агрегатных и фазовых состояниях; между телами могут протекать различные химические реакции с возникновением одних веществ и исчезновением других; наблюдаться фазовые и агрегатные переходы и т.д. Все такие изменения могут идти в полностью изолированной системе, без взаимодействия с окружающей средой. Вот почему для неоднородных систем введены дополнительные понятия и определения: компоненты системы, концентрация вещества и другие.

Дж. Гиббс показал, что в сложных неоднородных системах причину фазовых и химических превращений следует искать в неоднородностях, возникающих в самой системе. В 1872 г. он без какого-либо доказательства по интуиции и логике исследования ввел понятие химического потенциала как потенциала термодинамического взаимодействия в выражении для химической работы, тогда как координатой состояния этих превращений предложил концентрацию компонентов. Гиббс доказал, что за перераспределение массы вещества при фазовых превращениях и химических реакциях, за изменение концентрации компонентов при этом ответственна неоднородность поля **химических потенциалов**. Опыты косвенно подтверждали существование химического потенциала, и вопроса о доказательстве его в ученом мире не возникало, хотя прямым путем измерить химический потенциал не удается до сих пор.

Вообще говоря, в термодинамических системах, в которых протекают фазовые превращения и химические реакции, имеют место три вида взаимодействий: **1)** термическое, связанное с изменением теплоты; **2)** механическое, связанное с изменением объема; **3)** химическое, связанное с изменением концентрации компонентов, исчезновением одних и появлением других компонентов. Поэтому для таких систем обобщенное уравнение I начала термодинамики (см. уравнение 3.41) запишется в форме

$$\begin{aligned}
dU &\leq T \cdot dS - P \cdot dV + \sum_{k=1}^n \mu_k dC_k; \\
dH &\leq T \cdot dS + V \cdot dP + \sum_{k=1}^n \mu_k dC_k; \\
dF &\leq -S \cdot dT - P \cdot dV + \sum_{k=1}^n \mu_k dC_k; \\
dG &\leq -S \cdot dT + V \cdot dP + \sum_{k=1}^n \mu_k dC_k.
\end{aligned}
\tag{3.45}$$

В выражениях (3.45) знак равенства относится к обратимым, равновесным процессам, знак неравенства – к необратимым, неравновесным процессам.

Если взять частные производные характеристических функций в выражениях (3.45) по числу частиц (концентрации) компонентов, то получим выражения для химического потенциала:

$$\begin{aligned}
\mu_k &= (\partial U / dC_k)_{S,V,C_i \neq C_k} = (\partial H / dC_k)_{S,P,C_i \neq C_k} = \\
&= (\partial F / dC_k)_{T,V,C_i \neq C_k} = (\partial G / dC_k)_{T,P,C_i \neq C_k}.
\end{aligned}
\tag{3.46}$$

Из этих выражений ясен смысл химического потенциала: это мера изменения соответствующей характеристической функции в зависимости от числа молекул (концентрации) компонента  $k$  при определенных условиях взаимодействия системы с окружающей средой.

Все характеристические функции сложным образом зависят от числа частиц (концентрации компонентов), составляющих систему. Только потенциала Гиббса  $G$  (свободная энтальпия, изобарно-изотермический потенциал) не включает концентрацию компонентов в функциональное выражение характеристической функции  $G$  от независимых параметров системы, а потому химический потенциал компонента в системе может быть найден по функциональной зависимости его от температуры и давления (см. п. 4.5):

$$\mu_k = (\partial G / dC_k)_{T,P,C_i \neq C_k} = f(P, T).
\tag{3.47}$$

### ***Контрольные вопросы и задания***

1. Объясните различие между законом сохранения и превращения энергии и первым законом термодинамики.

2. Приведите и обоснуйте аналитические выражения  $I$  начала термодинамики. Поясните различия уравнений  $I$  начала термодинамики и основного уравнения термодинамики.

3. Сформулируйте и обоснуйте  $II$  начало термодинамики. Разъясните принцип существования энтропии и принцип возрастания энтропии в термодинамических процессах.

4. Чем доказывается существование энтропии как термодинамической функции состояния системы? Энтропия и термодинамическая вероятность макросостояния системы.

5. Разъясните третий и «Нулевой» законы термодинамики.

6. Как рассчитывается изменение работы и теплоты в термодинамических процессах? Введите понятие теплоемкости вещества как функции термодинамического процесса и объясните расчет теплоты процесса через теплоемкость вещества.

7. Как оценивается эффективность преобразования энергии в термодинамических процессах? Что такое работоспособность теплоты? Введите понятие эксергии.

8. Дайте классификацию видов эксергии. Чем они отличаются друг от друга?

9. Как находят значение различных видов эксергий: физической, химической, теплоты и других?

10. Представьте на термодинамических диаграммах эксергию рабочего тела и теплоты. Дайте объяснение диаграммам.

11. Что понимается под эксергическими потерями. Как они рассчитываются?

12. Поясните на  $TS$ -диаграмме сущность эксергических потерь. Дайте этому физическое истолкование.

13. Что в термодинамике называют характеристическими функциями? Перечислите и дайте определения характеристических функций. Разъясните свойства характеристических функций.

14. Основные принципы метода исследования явлений и процессов в термодинамике с помощью характеристических функций. Запишите полные дифференциалы характеристических функций для обратимых и необратимых процессов.

15. Запишите уравнение состояния системы через характеристические функции. Поясните смысл входящих в это уравнение частных производных. Как через них выражают привычные свойства вещества: объем, температуру и др.?

## **Глава 4. Свойства и процессы в газах, парах и влажном воздухе. Фазовое равновесие**

Рабочими телами в технической термодинамике являются газы, пары и их смеси, в частности влажный воздух. Во многих областях промышленного производства получили широкое применение пары воды, аммиака, различных фреонов – низкомолекулярных, высоко летучих хлор- и фторсодержащих алканов, а также различные газы – углекислый газ, азот, воздух и другие. Термодинамика исследует процессы в этих средах, вычисляет их параметры в различных условиях, рассчитывает значения свойств и их изменение в термодинамических процессах с целью повышения эффективности их использования, повышения КПД промышленных установок и агрегатов.

Стратегия исследования начинается с составления уравнений состояния рабочего тела, затем вычисляются работа и теплота термодинамического процесса, находится изменение внутренней энергии, энтальпии, энтропии и эксергии применительно к конкретным процессам.

В настоящем курсе, преследующем основную цель – ознакомление с производством энергии как основного параметра, характеризующего развитие общества, нет необходимости (из-за слишком малого объема курса) детально рассматривать термодинамические расчеты процессов. Главное, показать студенту стратегию анализа работы различных тепло-силовых установок, в основном опираясь на графо-аналитический метод исследования. С этой целью в настоящей главе излагаются принципиально важные, по мнению автора, вопросы изображения на диаграммах основных термодинамических процессов в идеальных и реальных газах, получение водяного пара и нахождения его свойств, характеристики влажного воздуха. Короче, рассмотрение тех аспектов термодинамики, которые в профессиональной деятельности и личной жизни специалиста должны занимать вполне определенное место. Существенное место в пособии уделено систематизации знаний и представлений у студента по отдельным вопросам термодинамики, которые лишь кратко затрагиваются в других дисциплинах, хотя в достаточной мере используются в практической деятельности специалистов-химиков.

### ***4.1. Идеальные газы***

Под идеальным газом понимают воображаемый газ, в котором отсутствуют силы притяжения между молекулами, а собственный

объем молекул исчезающе мал по сравнению с объемом межмолекулярного пространства. Идеальным газом с некоторой натяжкой можно считать существующие газы и пары жидкостей при достаточно высоких температурах и небольших давлениях.

Уравнение состояния идеального газа связывает между собой основные параметры состояния – давление  $P$ , объем  $V$  и температуру  $T$ , и известно в науке как уравнение Менделеева – Клапейрона:

$$PV = nRT, \quad (4.1)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная 1 моля любого газа, а  $n$  – число молей газа.

Химики, как правило, оперируют мольными величинами и используют в расчетах универсальную газовую постоянную  $R = 0,082$  л·атм/град., тогда как в технической термодинамике чаще применяют удельные величины и, соответственно, универсальную газовую постоянную  $R = 8,3144$  Дж/(моль·К), но тогда  $R_{\text{газ}}$  имеет свое конкретное значение для каждого газа. Равным образом, химики в своих расчетах не делают различия между физической и технической атмосферами при невысоких давлениях, с которыми они обычно имеют дело.

В технической термодинамике уравнение состояния идеальных газов нередко, даже – чаще, записывают в другой форме, а именно:

$$PV^k = \text{const}, \quad (4.2)$$

где  $k$  – число от  $-\infty$  до  $+\infty$  в зависимости от характера термодинамического процесса (см. ниже).

Основные термодинамические процессы в идеальных газах:

1) подвода теплоты к газу или отнятия теплоты у него при постоянной температуре ( $T = \text{const}$ ) – **изотермический процесс**. Уравнение состояния изотермического процесса – *уравнение Бойля – Мариотта*:  $P_1V_1 = P_2V_2$ . В уравнении состояния идеальных газов (4.1) для изотермического процесса показатель степени  $k = 1$ ;

2) подвода теплоты к газу или отнятия теплоты у него при постоянном давлении ( $P = \text{const}$ ) – **изобарный процесс**. Уравнение состояния изобарного процесса – *уравнение Гей-Люссака*:  $V_1/V_2 = T_1/T_2$ . В уравнении состояния идеальных газов (4.2) для изобарного процесса показатель степени  $k = 0$ ;

3) подвода теплоты к газу или отнятия теплоты у него при постоянном объеме ( $V = \text{const}$ ) – **изохорный процесс**. Уравнение состояния изохорного процесса – *уравнение Шарля*:  $P_1/P_2 = T_1/T_2$ . В уравнении

состояния идеальных газов (4.2) для изохорного процесса показатель степени  $k = \pm\infty$ ;

4) процесс в газе без сообщения или отнятия теплоты извне ( $dQ = 0$ ) – **адиабатный, адиабатический процесс**. В этом процессе изменение параметров газа подчиняется уравнению состояния идеальных газов, записанного в форме

$$PV^k = \text{const}, \quad (4.3)$$

где  $k$  носит название показателя адиабаты процесса;

5) **политропный процесс** – процесс, в котором изменение параметров газа подчиняется уравнению состояния идеальных газов, записанного в форме

$$PV^n = \text{const}, \quad (4.4)$$

где  $n$  – показатель политропного процесса, политропа процесса ( $1 < n < k$ ). Абсолютное большинство реальных процессов в газах при относительно низких давлениях являются политропными.

В химической термодинамике обычно анализируют процессы, протекающие при постоянстве не одного, а сразу двух параметров системы. Это изохорно-изотермический процесс ( $V = \text{const}, T = \text{const}$ ) и изобарно-изотермический процесс ( $P = \text{const}, T = \text{const}$ ).

Сравнивая уравнения состояния политропного и адиабатного процессов с уравнениями Бойля – Мариотта, Гей-Люссака и Шарля для изотермического, изобарного и изохорного процессов соответственно, видим, что для политропного процесса при  $n = k$  можно записать:  $P_2 / P_1 = (V_1 / V_2)^n$ ;  $T_2 / T_1 = (V_1 / V_2)^{n-1}$ ;  $T_2 / T_1 = (P_2 / P_1)^{(n-1)/n}$ . Отсюда следует, что политропный процесс – обобщающий по отношению к остальным процессам в идеальных газах, точнее – промежуточный между адиабатическим и изотермическим процессами.

Цель исследования термодинамических процессов идеальных газов – найти параметры состояния системы в процессе, рассчитать теплообмен системы с внешней средой, механическую работу газа. Для этого основное уравнение термодинамики записывается для конкретных условий рассматриваемого процесса. Полученное уравнение будет характеризовать изменение состояния рабочего тела в процессе, позволит выявить особенности расхода подводимой к системе теплоты на изменение внутренней энергии газа и совершение им работы.

Изложенная стратегия анализа термодинамических процессов в полном объеме и глубоко реализуется на энергетических специальностях вузов, несколько в меньшей степени – на машиностроительных специ-



альностях. На химических специальностях изучение процессов в газах обычно ограничивается использованием газовых законов для решения несложных задач, связанных с химическими и физико-химическими процессами в системах. Эти вопросы рассматриваются в курсах «Общая и неорганическая химия» и в некоторых разделах «Физической химии» и курса «Процессы и аппараты химической технологии». В настоящем, очень небольшом по объему курсе «Техническая термодинамика и теплотехника» мы ограничиваемся лишь обобщением различных термодинамических процессов в идеальных газах, решением типовых задач на газовые законы, нахождением политропы процессов в газах. Расчетные формулы для нахождения работы, теплоты и других характеристик процессов в идеальных газах приводятся в любой рекомендуемой нами литературе.

Процессы в идеальных газах удобно представлять графически в виде диаграмм в координатах  $P - V$  и  $T - S$ . Эти диаграммы позволяют по крайней мере качественно или полуколичественно оценить изменение состояния рабочего тела в процессе, найти теплоту, подводимую к системе, и ее распределение на изменение внутренней энергии рабочего тела и совершаемую им работу.

На рис. 4.1 и 4.2 показаны основные процессы в идеальных газах и области возможных политропных процессов.

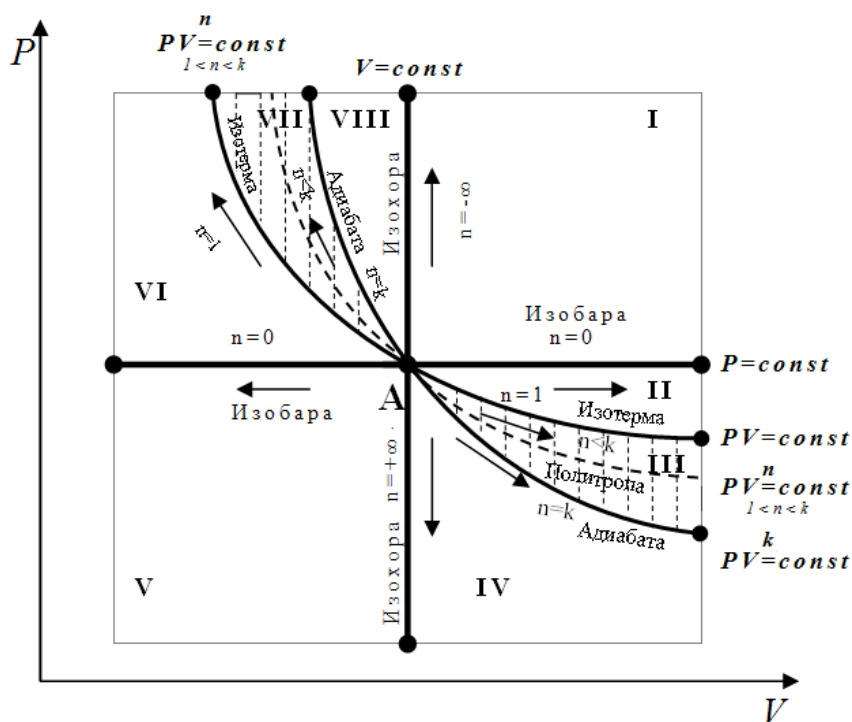
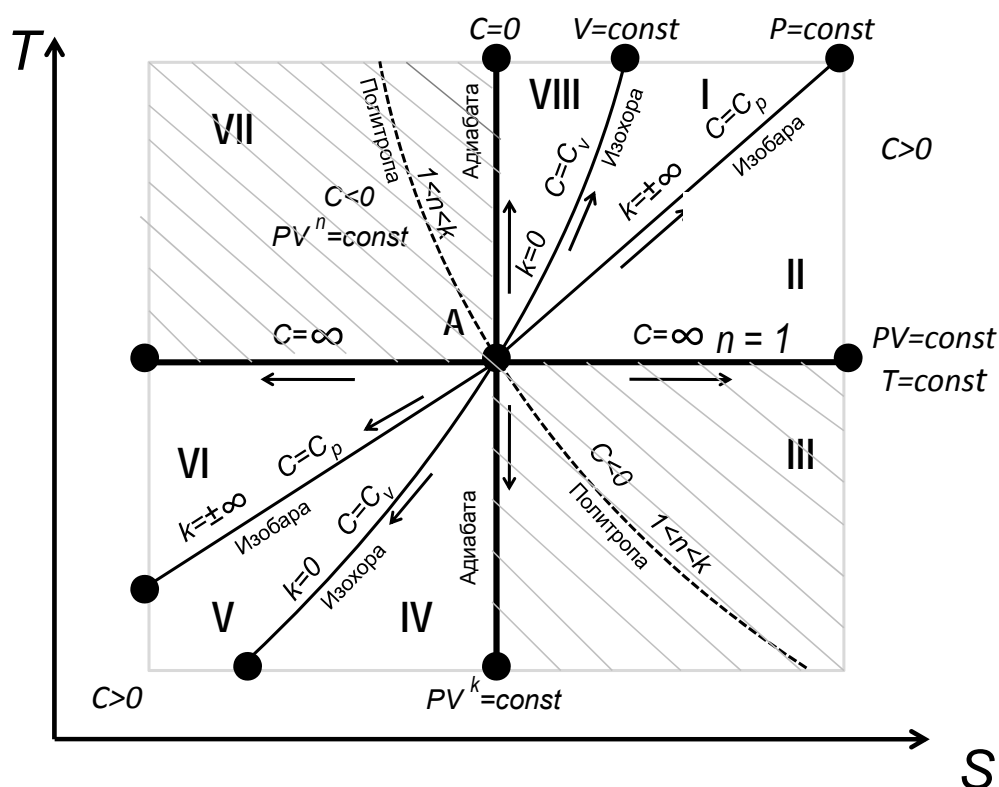


Рис. 4.1. Изображение основных термодинамических процессов в идеальных газах в координатах  $P - V$

Точка  $A$  определяет исходное состояние идеального газа, линии на диаграмме соответствуют процессам в газе. Каждая линия соответствует одному из термодинамических процессов, проведена она как в сторону расширения газа, так и в сторону его сжатия. Линия с  $n = 0$  отображает изобарный процесс; линия с  $n = 1$  – изотермический процесс; линия с  $n = \pm \infty$  – изохорный процесс; линия  $n = k$  – адиабатический процесс. Линии политропных процессов (на рис. 4.2 одна из них показана пунктиром) располагаются между изотермой и адиабатой, для них  $1 < n < k$ .



**Рис. 4.2.** Изображение основных термодинамических процессов в идеальных газах в координатах  $T - S$

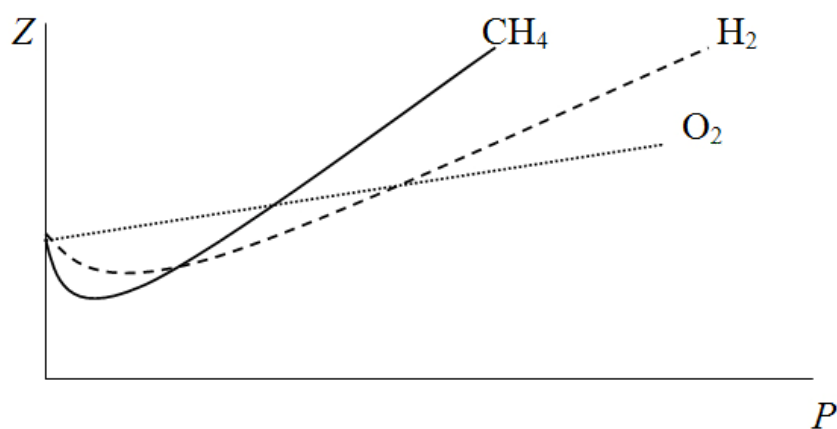
Все поле построенной таким образом диаграммы разделяется на 8 областей, каждая из которых объединяет все располагающиеся в ее пределах термодинамические процессы общностью определенных свойств. Процессы, исходящие из точки  $A$  и располагающиеся в областях  $I - IV$ , сопровождаются расширением газа и поэтому совершают положительную работу. Наоборот, процессы, начинающиеся в точке  $A$  и располагающиеся в областях  $V - VIII$ , сопровождаются сжа-

тием газа и имеют отрицательную работу. Процессы, начинающиеся в точке  $A$  и располагающиеся в областях  $I - III$  и  $VIII$ , протекают с подводом теплоты извне, а в областях  $IV - VII$  – с отводом теплоты. Изотерма ( $n = 1$ ) делит все поле координатной плоскости на области, в пределах которых протекают процессы с повышением температуры газа (области  $I, II, VII, VIII$ ) и с понижением ее (области  $III - VI$ ). В областях  $I, II, IV - VI, VIII$  теплота процесса и изменение энтропии имеют одинаковые знаки, следовательно, в этих областях теплоемкость газов и их смесей положительна ( $C_p > 0$  и  $C_V > 0$ ).

Иначе в областях  $III$  и  $VII$ . На рис. 4.1 и 4.2 эти области заштрихованы, в пределах их протекают политропные процессы. В области  $III$  протекают процессы с подводом теплоты, но с уменьшением температуры газа. В области  $VII$ , наоборот, температура газа растет, хотя теплота от него отводится. Следовательно, в этих областях теплоемкости газов отрицательны ( $C_p < 0$  и  $C_V < 0$ ). Такое возможно, когда газ совершает очень большую работу. На совершение такой работы расширения газа затрачивается не только подводимая в систему теплота, но и часть внутренней энергии рабочего тела.

#### 4.2. Реальные газы и пары

При высоких давлениях и относительно низких температурах свойства реальных газов отклоняются от свойств идеальных газов и тем больше, чем выше плотность газа. Уравнение Менделеева – Клапейрона (4.1) для реальных газов не пригодно: отношение  $Z = PV/RT$ , так называемый коэффициент сжимаемости идеальных газов, для большинства газов с ростом давления сначала уменьшается, а затем растет (рис. 4.3).



**Рис. 4.3.** Зависимость коэффициентов сжимаемости реальных газов от давления

Повышение давления и снижение температуры приводят к увеличению концентрации газа в системе и уменьшению расстояния между молекулами. Это усиливает отклонение свойств реального газа от свойств идеального газа. Из уравнения Менделеева – Клапейрона следует, что при любой постоянной температуре зависимость  $PV$  от  $T$  должна изображаться прямой, параллельной оси давления. В действительности, как это видно на рис. 4.2 на примере водорода, кислорода и метана, изотермы всех реальных газов представляют собой кривые даже в области не очень высоких давлений, а при давлениях 20 МПа и выше кривые круто поднимаются вверх.

Отличие свойств реального газа от свойств идеального заставило ученых искать новые уравнения состояния. За последние 100 лет предложено много различных уравнений состояния реальных газов, которые бы давали возможность рассчитывать свойства реальных газов для разных условий, не прибегая к дорогостоящим и не всегда доступным прямым измерениям.

Одной из первых попыток описать свойства реальных газов является уравнение Ван-дер-Ваальса. Это уравнение наглядно показывает качественные особенности реальных газов и их отличие от идеальных. Уравнение Ван-дер-Ваальса имеет вид

$$(P + a/V^2)(V - b) = nRT, \quad (4.5)$$

где  $a$  и  $b$  – поправочные коэффициенты для давления и объема.

Кстати сказать, уравнение Ван-дер-Ваальса оказалось частным случаем полученного позднее общего уравнения состояния реальных газов

$$PV = RT \left[ 1 - \sum_1^n \frac{nB(n)}{(n+1)V^{**n}} \right], \quad (4.6)$$

где  $B(n)$  – вириальные коэффициенты, зависящие от температуры.

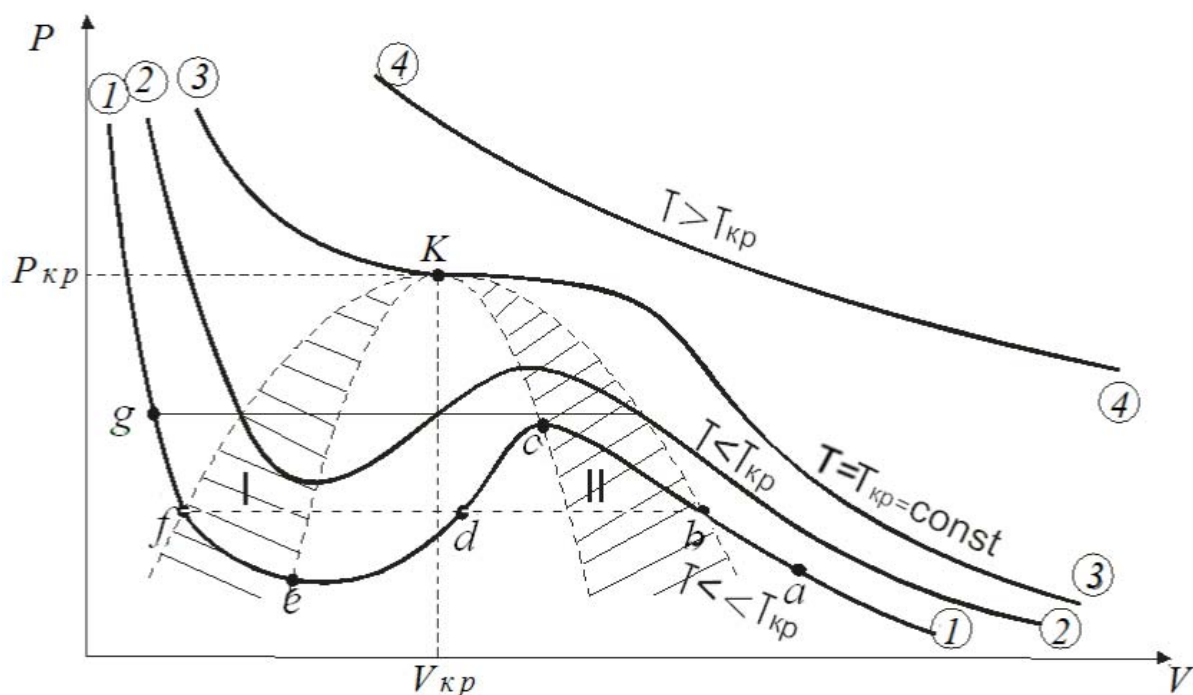
В уравнении Ван-дер-Ваальса член  $a/V^2$  характеризует так называемое внутреннее давление, обусловленное силами притяжения, которое вместе с внешним давлением составляет полное давление реального газа. Член  $(V - b)$  характеризует так называемый свободный объем, т.е. объем пространства, в котором могут перемещаться молекулы газа. Показано, что константа  $b$  равна учетверенному собственному объему всех молекул газа.

Уравнение Ван-дер-Ваальса подразумевает непрерывность газообразного и жидкого состояний. На рис. 4.4 в координатах  $P - V$  приведены изотермы газа по уравнению Ван-дер-Ваальса при раз-

личных температурах; это своеобразная геометрическая интерпретация уравнения Ван-дер-Ваальса.

Уравнение Ван-дер-Ваальса – уравнение третьей степени относительно объема и потому при  $T < T_{кр}$  (это сравнительно невысокие температуры) имеет три действительных корня:  $V_1$ ,  $V_2$  и  $V_3$ . При  $T = T_{кр}$  уравнение тоже имеет три действительных корня, но все одинаковые ( $V_1 = V_2 = V_3 = V_{кр}$ ), а при  $T > T_{кр}$  (это достаточно высокие температуры) – один корень действительный ( $V_{кр}$ ) и два мнимых.

Из рис. 4.4 ясно, что при некоторой температуре газа  $T = T_{кр}$  изотерма газа имеет точку перегиба  $K$  – так называемую критическую точку газа. В этой точке, т.е. при этом состоянии газа, называемым **критическим состоянием**, основные параметры газа – температура, давление и объем – называются критическими: *критическая температура*  $T_{кр}$ , *критический объем*  $V_{кр}$  и *критическое давление*  $P_{кр}$ .



**Рис. 4.4.** Изотермы газа по уравнению Ван-дер-Ваальса

Справа от точки  $K$ , где  $T > T_{кр}$ , изотермы газа по уравнению Ван-дер-Ваальса близки к изотермам идеальных газов, так как в этой области температур коэффициенты  $b$  и  $a$  стремятся к нулю, т. е. пренебрежимо малы.

При температурах ниже критической ( $T < T_{кр}$ ) изотермы газа по Ван-дер-Ваальсу имеют волнообразный характер. На одной из изотерм – изотерме  $abcdefg$  – нанесены характерные точки. В окрестности точки  $a$  это газ или перегретый пар, в то время как в окрестности точки  $g$  должна быть жидкость. Точки  $b$  и  $f$ , через которые проходят пограничные кривые, могут быть определены при сопоставлении реальной изотермы реального газа и изотермы по Ван-дер-Ваальсу при одном и том же значении температуры. Для реального газа **реальная** изотерма при  $T < T_{кр}$  будет иметь вид  $abdfg$  с прямолинейным участком  $bdf$ , соответствующим кипению жидкого газа. Точка  $f$  относится к началу кипения жидкости, точка  $b$  – к окончательному превращению жидкости в пар, завершению кипения. На линии  $bf$  имеем влажный пар, пар в равновесии с кипящей жидкостью.

Волнообразный участок  $bcdef$  изотермы по Ван-дер-Ваальсу отражает неустойчивое (метастабильное) состояние газа. Реально существующие метастабильные области  $I$  и  $II$  заштрихованы. Участок  $ef$  ( $I$ ) соответствует перегретой жидкости. Состояние перегретой жидкости соответствует расширению жидкости за пределы точки  $f$ . Давление перегретой жидкости при данной температуре ниже давления насыщения. В этом неустойчивом состоянии при малейшем возмущении жидкость скачком перейдет в термодинамически устойчивое состояние, соответствующее прямой  $bf$ . Участок  $bc$  ( $II$ ) соответствует пере-сыщенному пару, который в любой момент готов конденсироваться. Участок  $cde$  соответствует состояниям, в действительности не реализуемым, так как на этом участке  $(dP/dV)_T > 0$ .

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

Нетрудно видеть, что с ростом температуры точки  $f$  и  $b$  сближаются и сливаются в одну точку  $K$  при температуре  $T_{кр}$ , которую называют *критической*. При этой температуре вещество находится также при *критическом давлении* и имеет *критический объем*. Говорят, что вещество переходит в **критическое состояние**. Существование критического состояния у веществ было открыто Д. И. Менделеевым.

Критические параметры свои у каждого вещества, установлены они и для полимеров. Для многих веществ, в том числе и полимеров, их значения можно найти в справочной литературе. Для воды, например, критическая температура  $T_{кр} = 374,15$  °С, критический объем

$V_{кр} = 0,0326 \text{ м}^3/\text{кг}$ , критическое давление  $P_{кр} = 221,29 \text{ атм}$ . При достижении критического состояния у вещества исчезает граница между жидкостью и паром. В критической точке теплота парообразования становится равной нулю, физические свойства вещества – одинаковыми по всему объему. Любопытно, что для всех веществ отношение  $T_{кип}$  при атмосферном давлении к  $T_{кр}$  составляет  $\approx 0,6$ .

Значения критических объема, давления и температуры вещества позволяют найти константы  $a$  и  $b$  в уравнении Ван-дер-Ваальса:

$$V_{кр} = 3b; \quad P_{кр} = a / 27b; \quad T_{кр} = 8a / 27 R b. \quad (4.7)$$

Связь констант  $a$  и  $b$  с критическими параметрами дает возможность исключить их из уравнения состояния. Если ввести так называемые **приведенные значения** объема  $\varphi$ , давления  $\pi$  и температуры  $\tau$ :

$$\varphi = V/V_{кр}; \quad \pi = P/P_{кр}; \quad \tau = T/T_{кр}, \quad (4.8)$$

то уравнение Ван-дер-Ваальса в приведенных величинах примет вид

$$(\pi + 3/\varphi^2)(3\varphi - 1) = 8\pi. \quad (4.9)$$

Состояния различных газов, у которых приведенные состояния  $\pi$ ,  $\varphi$  и  $\tau$  одинаковы, называют *соответственными состояниями*, а вещества, находящиеся в соответственных состояниях, называют термодинамически подобными. Если два приведенных параметра у разных веществ одинаковы, то говорят, что эти вещества находятся в соответственных состояниях. Это положение, называемое принципом, или *законом соответственных состояний*, имеет в термодинамике очень важное практическое значение, а именно: *по известным критическим параметрам одного вещества можно найти те же свойства для другого вещества без проведения экспериментов*. Именно так, например, были найдены критические параметры полимеров.

По уравнению состояния (4.9) в приведенных величинах не трудно найти, что в критической точке  $K$  (см. рис. 4.4)

$$Z_{кр} = RT_{кр} / P_{кр} V_{кр} = 2,67. \quad (4.10)$$

Значение  $Z_{кр}$  есть мера отклонения реального газа в критическом состоянии от идеальности (для идеального газа  $Z_{кр} = 1$ ). Ясно, что реальный газ по Ван-дер-Ваальсу заметно отклоняется от идеального. Но фактическое значение  $Z_{кр}$  у разных газов иное, чем предсказывает уравнение Ван-дер-Ваальса. Так, для гелия  $Z_{кр} = 3,27$ ; для азота – 3,41; для паров воды – 4,46. То же наблюдается и для прочих газов. Так что уравнение Ван-дер-Ваальса не так уж и точно описывает поведение реальных газов, несмотря на его популярность. Оно дает количественное представление о поведении газов невысокой плотности, и лишь качест-

венное представление о конденсированном и критическом состоянии вещества. В теплотехнике теперь оно используется крайне редко.

Неоднократно предпринимались попытки «улучшить» уравнение Ван-дер-Ваальса. Выше уже приводилось общее уравнение состояния реальных газов (4.6). Для паров воды наилучшим считается уравнение состояния Вукаловича – Новикова, полученное на основе предположения, что молекулы воды в парах образуют комплексы из двух-трех молекул. Существование подобных комплексов из молекул не отрицается и в других реальных газах. Уравнение Вукаловича – Новикова нашло широкое применение в теплотехнических расчетах. В литературе по теплотехнике рассматриваются подробно не только это, но и другие уравнения состояния реальных газов. Предлагаемые уравнения состояния реальных газов применимы обычно в узком интервале переменных либо имеют сложный вид, крайне неудобный для практического пользования. В инженерной практике широкое распространение получили различные таблицы и диаграммы, что отлично иллюстрируется на примере водяного пара и влажного воздуха.

### ***4.3. Водяной пар и его характеристики***

Рассмотрим и проанализируем процесс образования паров воды и характеристики водяного пара как основного рабочего тела в теплотехнике. Водяной пар – рабочее тело в паровых турбинах теплоэлектростанций (ТЭС) и на атомных электростанциях, в различных паровых машинах и теплообменниках. Принципиально процесс образования паров других веществ не отличается от образования водяного пара. Получение паров других веществ используется в первичных контурах атомных станций, в холодильной и криогенной технике. Испарительное охлаждение применяется в доменных печах и т.д.

Процесс превращения жидкого вещества в газообразное называется парообразованием. Испарением называют парообразование, которое происходит всегда и при любой температуре путем перехода молекул вещества со свободной поверхности жидкости или твердого вещества в пар, в последнем случае процесс парообразования чаще называют сублимацией. При испарении молекулы вещества, имеющие большие скорости теплового движения, преодолевают притяжение соседних молекул и вылетают в окружающее пространство. По этой причине над жидкостью или твердым телом всегда находится



некоторое количество пара. Интенсивность испарения возрастает с увеличением температуры.

При некоторой температуре, зависящей от физических свойств вещества и внешнего давления, начинается процесс образования пара не только на свободной поверхности, но и в объеме – наступает кипение жидкости. Для поддержания кипения к жидкости надо все время подводить теплоту, которая расходуется на образование пара. Эта теплота называется теплотой парообразования  $\Delta H_{\text{пар}}$ , в технической термодинамике чаще обозначается  $r$  в расчете на единицу массы пара. Кипение протекает при постоянной температуре и идет до тех пор, пока имеется хотя бы одна капля жидкости.

Обратный процесс перехода пара в жидкость называется конденсацией. Если конденсация идет при постоянном давлении и постоянной температуре, то этот процесс сопровождается выделением тепла – теплотой конденсации, количество которой равно теплоте парообразования.

Процесс перехода твердого вещества в пар, как упоминалось выше, называется сублимацией, обратный процесс – десублимацией.

Если образование пара идет в неограниченное пространство, то все конденсированное вещество рано или поздно перейдет в пар. Если же испарение идет в закрытом сосуде, то наступает термическое равновесие между образованием пара и его конденсацией. В этот момент в парообразном состоянии над жидким или твердым веществом будет находиться максимально возможное количество молекул этого вещества. Пар в этом состоянии имеет максимальную плотность при данных температуре и давлении и называется *насыщенным*. С изменением температуры или давления равновесие нарушается, происходит испарение или конденсация вещества до установления нового состояния равновесия.

Насыщенный пар, в котором отсутствуют даже мельчайшие частицы жидкой фазы, называется *сухим насыщенным паром*. Состояние сухого насыщенного пара определяется только одним параметром – температурой или давлением, или объемом. Насыщенный пар, в котором содержатся взвешенные частицы жидкой фазы, пусть даже чрезвычайно мелкие, называется *влажным насыщенным паром*. Пар называется *перегретым*, если его параметры (температура, давление или объем) больше или выше, чем у сухого насыщенного пара. Перегретый пар над поверхностью жидкости получить нельзя. Перегретый пар всегда ненасыщенный, и по своим свойствам он приближается к газу и тем ближе, чем выше *степень его перегрева*. Степень перегрева

пара, таким образом, характеризуется разностью температур перегретого пара и сухого насыщенного пара.

*Степенью сухости пара  $x$* , или паросодержанием влажного пара, называют отношение массы сухого насыщенного пара  $m''$  к массе влажного пара, являющегося суммой массы жидкой воды в паре в виде мельчайших капель  $m'$  и массы сухого насыщенного пара  $m''$ :

$$x = m'' / (m' + m'') = (v''_x - v') / (v'' - v') \approx v_x / v'' \quad (4.11)$$

В этом выражении  $v''_x$  и  $v''$  – удельный объем влажного пара и сухого насыщенного пара соответственно, а  $v'$  – удельный объем жидкости. Поскольку  $v''_x \gg v'$  и  $v'' \gg v'$ , то при давлениях до 3 МПа и  $x > 0,8$  для вычисления степени сухости пара можно воспользоваться приближенной формулой, пренебрегая  $v'$  [см. уравнение (4.11)].

*Степень влажности пара* находится как  $(1 - x)$ . Для кипящей жидкости при температуре насыщения  $x = 0$ , для сухого насыщенного пара  $x = 1$ ; следовательно, степень сухости пара может меняться только в пределах от 0 до 1. Очевидно, что состояние влажного пара определяется двумя величинами: температурой или давлением с одной стороны, и каким-либо другим параметром, например, степенью сухости пара  $x$ , с другой стороны.

На рис. 4.5 в координатах  $P - V$  приведена диаграмма процесса образования водяного пара, на которой изображены изотермы пара при разных температурах и жидкой воды при  $0^\circ\text{C}$ .

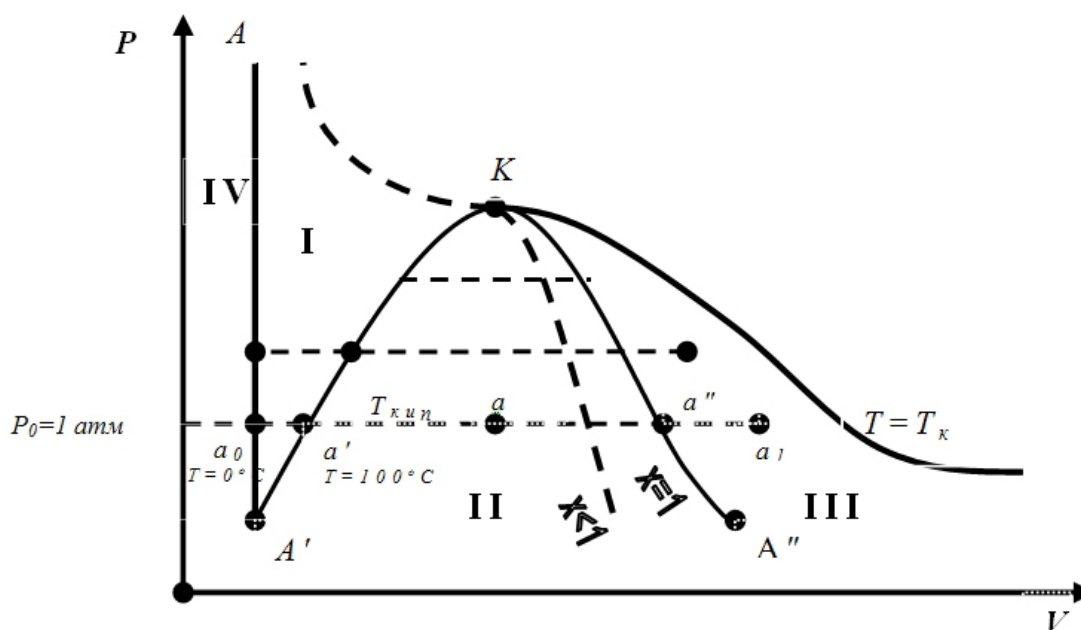


Рис. 4.5. Диаграмма воды, иллюстрирующая образование водяного пара

Состояние воды при температуре  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  и давлении  $P_0$  отображается на диаграмме точкой  $a_0$ . Если к воде в этом состоянии подводить теплоту, то температура ее будет расти, а объем (из-за специфики воды) сначала будет несколько уменьшаться, при температуре  $+4\text{ }^{\circ}\text{C}$  достигнет минимального значения в точке  $A'$ , затем начнет расти. Состояние воды, доведенной при давлении  $P_0$  до температуры кипения  $T_{\text{кип}}$ , характеризуется точкой  $a'$ . В точке  $a'$  начинается кипение.

При дальнейшем подводе теплоты вода кипит, образуется пар, объем системы вода – пар быстро растет за счет перехода жидкой воды в пар. Объем жидкости уменьшается, объем пара растет. Температура при этом остается неизменной и равной  $T_{\text{кип}}$  при постоянном давлении  $P_0$ , так как вся подводимая теплота расходуется на испарение воды. На этой стадии процесс парообразования изобарно-изотермический. Как только исчезнет последняя капля воды, пар станет сухим насыщенным, его состояние изобразится точкой  $a''$ . Состояние сухого насыщенного пара задается двумя из трех параметров – температурой, давлением или объемом.

При сообщении сухому насыщенному пару теплоты при том же давлении  $P_0$  его температура будет увеличиваться. Точка  $a_1$  отображает состояние перегретого пара, она может находиться на разных расстояниях от точки  $a''$  в зависимости от степени перегрева пара. Разность температур пара в точках  $a''$  и  $a_1$  называют *степенью перегрева* водяного пара. Перегретый пар является ненасыщенным, имеет меньшую плотность, так как его объем при нагревании при постоянном давлении увеличивается, в единице объема пара остается меньше молекул воды.

Из рис. 4.5 видно, что если парообразование, характеризуемое линией  $a'a''$  при давлении  $P_0$ , идет при больших давлениях, то процесс кипения будет все более скорым, линия  $a'a''$  становится все более короткой, и в критической точке  $K$  различие между жидкостью и паром исчезнет. Точка  $K$ , таким образом, характеризует критическое состояние воды с параметрами  $T_{\text{кр}}$ ,  $P_{\text{кр}}$  и  $V_{\text{кр}}$ .

На диаграмме линия кипения  $A'K$  называется нижней пограничной кривой, или пограничной кривой жидкости, она определяет температуру кипения воды при разных давлениях. Характеристика линии  $A'K$  – нулевая степень сухости пара ( $x = 0$ ) или степень влажности

пара, равная единице ( $x_{\text{вл}} = 1$ ). Свойства кипящей воды на этой линии всегда изображаются с одним штрихом, например, удельный объем воды  $v'$ , плотность ее  $\rho'$  и т.д.

Линия пара  $KA''$  – верхняя пограничная кривая, характеризует состояние сухого насыщенного пара при разных давлениях. Характеристика кривой  $KA''$  – степень сухости пара, которая на этой линии равна единице ( $x = 1$ ), влажность пара на этой линии равна нулю ( $x_{\text{вл}} = 0$ ). Свойства сухого насыщенного пара на этой линии всегда изображаются с двумя штрихами, например, удельный объем пара  $v''$ , плотность  $\rho''$  и т.д.

Линии  $AA'$ ,  $A'K$  и  $KA''$  делят диаграмму образования водяного пара на несколько областей, они на рис. 4.5 обозначены римскими цифрами. Область *I* (левее линии  $A'K$ ) – область жидкой воды при температурах выше  $0^\circ\text{C}$ . Область *II* под кривой  $A'KA''$  – область двухфазного состояния вода – пар при разных давлениях; это область влажного пара. Область *III* правее линии  $KA''$  – область перегретого пара, эта область распространяется и на ту часть диаграммы, которая расположена выше критической точки  $K$  при давлениях больше  $P_{\text{кр}}$ . Выше критической точки существование вещества в двухфазном состоянии невозможно. Никаким давлением нельзя перевести пар в жидкое состояние при температуре выше критической. Область *IV* (левее линии  $A'K$ ) – область твердой воды, льда, так что линия  $AA'$  – линия равновесного существования лед – вода.

Насыщенный и перегретый водяной пар по своим свойствам значительно отличаются от идеальных газов. Уравнения состояния для паров воды и других жидкостей весьма сложны (см. п. 4.1). Для водяного пара они используются только в очень точных расчетах. Вследствие этого для практических целей используют таблицы и диаграммы, составленные на основе опытных и теоретических данных. Наиболее современные таблицы и диаграммы для водяного пара разработаны в Московском энергетическом институте под руководством профессора М. П. Вукаловича. Таблицы составлены с высокой степенью точности до температуры  $1000^\circ\text{C}$  и давления  $980$  атм. Есть два типа таблиц: для различных температур и при различных давлениях. В этих двух таблицах приведены значения удельных объемов воды и сухого насыщенного пара, плотности сухого насыщенного пара, энтальпии и энтропии жидкости и сухого пара, теплота парообразова-

ния. В отдельной, третьей таблице приведены значения удельного объема, энтальпии и энтропии для перегретого пара и жидкой воды в широком интервале температур и давлений.

Ввиду широкого использования водяного пара в теплотехнике в различной учебной литературе уделяется много внимания изложению его свойств и термодинамических процессов в нем. Здесь мы ограничимся лишь краткими сведениями, отсылая читателя за более подробной информацией к другим учебным изданиям.

Кроме вышеупомянутых таблиц свойств водяного пара в практических расчетах широко используются  $HS$ - и  $TS$ -диаграммы водяного пара, приведенные на рис. 4.6.

На рис. 4.6, а показано изменение энтропии воды и водяного пара в процессе получения пара при различных температурах. По внешнему виду она похожа на  $PV$ -диаграмму парообразования. Кривая  $AB$  соответствует изменению энтропии воды при нагревании ее до  $T_{\text{кип}}$ , площадь под этой кривой численно определяет энтальпию закипающей воды. Прямая  $BC$  при постоянной  $T_{\text{кип}}$  относится к превращению воды в пар, точка  $C$  отображает состояние сухого насыщенного пара. Площадь под прямой  $BC$  численно равна энтальпии парообразования; следовательно, определяет прирост энтальпии при парообразовании:  $\Delta S_{\text{пар}} = \Delta H_{\text{пар}} / T_{\text{кип}}$ . Кривая  $CD$  показывает перегрев пара, а по площади под ней легко рассчитать прирост энтропии пара. Другие обозначения на рис. 4.6, а понятны без пояснения при сравнении его с рис. 4.5.

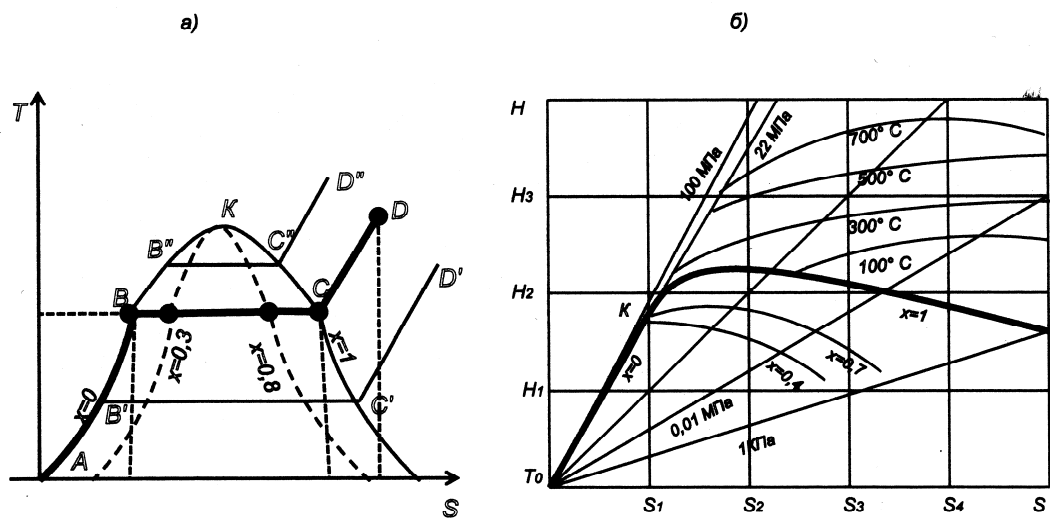


Рис. 4.6.  $TS$ - и  $HS$ -диаграммы водяного пара

На рис. 4.6, б тоже схематично показана  $HS$ - диаграмма водяного пара. Все линии  $HS$ -диаграммы строятся по точкам, координаты которых берутся из соответствующих таблиц свойств пара. Достоинство этой диаграммы по сравнению с  $PV$ - ,  $TS$ - и другими диаграммами – то, что в ней изменения свойств пара в процессах определяются не площадями под кривыми изменения свойств, а отрезками на осях координат, что гораздо удобнее в практических целях.

За начало координат принято состояние воды в тройной точке, где энтропия и энтальпия условно принимаются за нуль ( $H' = 0$ ,  $S' = 0$ ). Энтальпия и энтропия пара отображаются точками (на рисунке они не показаны) на соответствующих изобарах. Изобары для жидкой воды практически слиты в одну линию, а для влажного пара расходятся веером из начала координат. Это прямые линии, так как в области влажного пара изобара совпадает с изотермой (см. рис. 4.5). Жирной линией на рис. 4.6, б нанесены свойства жидкой воды выше тройной точки и сухого насыщенного пара. Точка  $K$  – критическая точка воды.

В области влажного пара нанесены линии, каждая из которых соответствует постоянной сухости пара  $x_i$ ; эти линии сходятся в критической точке. Вертикальные линии на диаграмме – адиабаты, горизонтальные соответствуют постоянному значению энтальпии.

В области перегретого пара изобары отклоняются от прямых и расходятся, а изотермы представляют собой кривые линии с выпуклостью вверх. При невысоких давлениях изотермы идут почти горизонтально, с ростом давления их кривизна увеличивается.

В термодинамическом анализе с участием водяного пара обычно рассматривают изобарные, изохорные, изотермические и адиабатические процессы. Изменения состояния пара проводят как аналитическим путем, так и графически с помощью диаграмм. При аналитическом анализе приходится отдельно рассматривать процессы в области двухфазного (область  $II$ ) или однофазных состояний (см. рис. 4.4). При использовании графического метода расчет сводится к нахождению по  $HS$ -диаграмме или других значений начальных и конечных параметров состояния пара.

#### **4.4. Влажный воздух и его характеристики**

Сушильная техника в качестве рабочего тела использует *влажный воздух* – смесь сухого воздуха и водяного пара. Однако количество водяного пара в воздухе не может быть произвольным.

Водяной пар во влажном воздухе может быть в насыщенном или перегретом состоянии. Парциальное давление водяного пара  $P_{\text{пар}}$  во влажном воздухе не может быть выше давления насыщенного пара  $P_{\text{нас}}$  при данной температуре, так что общее давление влажного воздуха  $P_{\text{общ}}$  складывается из парциального давления абсолютно сухого воздуха  $P_{\text{возд}}$  и парциального давления водяного пара  $P_{\text{пар}}$ :

$$P_{\text{общ}} = P_{\text{возд}} + P_{\text{пар}}. \quad (4.12)$$

Смесь сухого воздуха с насыщенным водяным паром называется *насыщенным влажным воздухом*. Смесь сухого воздуха с перегретым паром называют *влажным ненасыщенным воздухом*. Температура, до которой надо охладить влажный ненасыщенный воздух, чтобы содержащийся в нем перегретый пар стал насыщенным, называется *точкой росы*. При дальнейшем охлаждении влажного воздуха (ниже температуры точки росы) происходит конденсация водяного пара. Поэтому при некоторых условиях влажный воздух может содержать мельчайшие капельки воды в виде тумана или даже кристаллики льда.

При давлениях, близких к атмосферному, смесь воздуха и водяного пара по своим свойствам мало отличается от свойств идеального газа. Парциальное давление водяных паров в воздухе обычно мало, поэтому и водяной пар в этих условиях тоже можно считать идеальным газом.

Масса водяного пара, содержащаяся в  $1 \text{ м}^3$  влажного воздуха, называют *абсолютной влажностью воздуха*. Так как влажный воздух представляет собой газовую смесь, то весь объем водяного пара  $V_{\text{пар}}$  равен объему всей смеси, т.е. объему влажного воздуха  $V_{\text{вл.в}}$  ( $V_{\text{пар}} = V_{\text{вл.в}}$ ), а потому абсолютная влажность воздуха равна плотности водяного пара  $\rho_{\text{п}}''$  при парциальном давлении  $P_{\text{пар}}$ , объеме  $V_{\text{вл.в}}$  и температуре воздуха  $T_{\text{вл.в}}$ :

$$\rho_{\text{п}}'' = m_{\text{пар}}/V_{\text{вл.в}} = P_{\text{пар}} \cdot M_{\text{пар}}/(R \cdot T_{\text{вл.в}}) = P_{\text{пар}}/(R_{\text{пар}} \cdot T_{\text{вл.в}}), \quad (4.13)$$

где  $m_{\text{пар}}$  – масса водяного пара во влажном воздухе;  $M_{\text{пар}}$  – молекулярная масса водяного пара;  $R$  и  $R_{\text{пар}}$  – газовая постоянная универсальная и удельная для водяного пара, соответственно.

Отношение абсолютной влажности воздуха  $\rho_{\text{пар}}''$  к максимально возможной абсолютной влажности насыщенного водяного пара  $\rho_{\text{нас}}''$  при данной температуре называется *относительной влажностью воздуха*:

$$\varphi = \rho_{\text{пар}}'' / \rho_{\text{нас}}''. \quad (4.14)$$

С учетом соотношения (4.14) относительная влажность воздуха может быть рассчитана и через парциальное давление паров воды:

$$\varphi = P_{\text{пар}} / P_{\text{нас}}. \quad (4.15)$$

Относительная влажность воздуха выражается в относительных долях или в процентах и изменяется в пределах  $0 \leq \varphi \leq 100 \%$ . Для абсолютно сухого воздуха  $\varphi = 0 \%$ , для насыщенного влагой воздуха  $\varphi = 100 \%$ . Относительная влажность сама по себе полностью не характеризует содержания пара во влажном воздухе, нужно еще знать температуру влажного воздуха, однозначно определяющего величину парциального давления паров воды  $P_{\text{п}}$  при этой температуре.

Важной характеристикой влажного воздуха является его *влагосодержание*  $d$  – отношение массы водяного пара  $m_{\text{пар}}$ , содержащегося во влажном воздухе, к массе абсолютно сухого воздуха  $m_{\text{возд}}$ :

$$d = m_{\text{пар}} / m_{\text{возд}} = \rho''_{\text{пар}} / \rho''_{\text{возд}}, \quad (4.16)$$

где  $\rho''_{\text{пар}}$  и  $\rho''_{\text{возд}}$  – парциальные плотности водяного пара и абсолютно сухого воздуха. Влагосодержание характеризуется количеством влаги в килограммах или граммах в расчете на один килограмм сухого воздуха.

Определяя массы сухого воздуха и водяного пара во влажном воздухе, используя уравнение состояния идеального газа, выражение (4.16) преобразуется к виду

$$d = 0,622 \varphi P_{\text{нас}} / (P_{\text{общ}} - \varphi P_{\text{нас}}). \quad (4.17)$$

Комбинация приведенных выше соотношений позволяет получить расчетные формулы для нахождения одних характеристик влажного воздуха по другим:

$$P_{\text{пар}} = dP_{\text{общ}} / (0,622 + d); \quad (4.18)$$

$$P_{\text{возд}} = 0,622 P_{\text{общ}} / (0,622 + d); \quad (4.19)$$

$$d_{\text{нас}} = 0,622 P_{\text{нас}} / (P_{\text{общ}} - P_{\text{нас}}). \quad (4.20)$$

Из приводимых соотношений видно, что влагосодержание влажного воздуха зависит от его давления и температуры. Приводимые формулы применимы только для условий, при которых влага в воздухе содержится в виде пара. Чем выше температура воздуха, тем больше его влагосодержание, так как с ростом температуры увеличивается давление насыщенного пара. По той же причине относительная влажность воздуха уменьшается, если влагосодержание воздуха поддерживается постоянным.



Иногда в качестве относительной меры влагосодержания используется *степень насыщения*  $\phi$  – отношение фактического влагосодержания в данных условиях к максимально возможному влагосодержанию при этих условиях

$$\phi = d / d_{\text{нас}} = \phi (P_{\text{общ}} - P_{\text{нас}}) / (P_{\text{общ}} - P_{\text{пар}}). \quad (4.21)$$

Плотность влажного воздуха рассчитывается по уравнению

$$\rho_{\text{вл.в.}} = P_{\text{общ}} / 287 T - 0,0129 \phi P_{\text{нас}} / T, \quad (4.22)$$

если  $P_{\text{общ}}$  и  $P_{\text{нас}}$  выразить в Паскалях, а  $T$  – в °К.

Энтальпия влажного воздуха  $H_{\text{вл.в}}$  складывается из энтальпии сухого воздуха  $H_{\text{сух.в.}}$  и энтальпии водяного пара  $H_{\text{пар}}$ , ее рассчитывают на единицу массы сухого воздуха или  $(1 + d)$  влажного воздуха. Поэтому

$$H_{\text{вл.в}} = H_{\text{сух.в.}} + dH_{\text{пар}}. \quad (4.23)$$

Энтальпия сухого воздуха численно равна его температуре в °С, что следует из расчетной формулы для энтальпии веществ  $H = C_p T$  (температура в °С), поскольку теплоемкость сухого воздуха равна 1 кДж / (кг·К). Энтальпию водяного пара находят как описано в п. 4.3. Конечная формула для расчета энтальпии влажного воздуха в кДж / кг принимает вид

$$H_{\text{вл.в}} = T + 0,001 (2500 + 1,93T), \quad (4.24)$$

если температура выражена в °С.

Процессы тепло- и массообмена между открытой поверхностью воды и влажным воздухом над ней весьма распространены в природе и технике. С этими процессами приходится иметь дело в системах охлаждения электростанций, системах кондиционирования воздуха, системах жизнеобеспечения космических летательных аппаратов, в сушильных и вентиляционных установках, да и просто в обыденной жизни, на природе и в условиях жилища.

В общем случае температура поверхности воды может быть как ниже, так и выше температуры окружающего ее влажного воздуха. Если количество воздуха над водой неограниченно, а парциальное давление водяного пара при данной температуре воды и воздуха оказалось меньше давления насыщения, вода будет испаряться. По мере испарения воды температура поверхности жидкости будет понижаться, и понижение температуры поверхностного слоя воды прекратится только тогда, когда количество энергии, расходуемой на испарение, окажется равным количеству теплоты, получаемой водой от воздуха за счет разности их температур. Наступит термодинамическое равновесие.

Температуру поверхности жидкости, достигнутую в результате рассмотренного процесса установления равновесия, называют *температурой мокрого термометра*.

Температура мокрого термометра измеряется термометром, чувствительный элемент которого, например ртутный шарик, обернут влажной тканью, с которой свободно испаряется влага. Она всегда ниже, чем температура сухого термометра, который обычно располагают рядом и не обертывают тканью. Такое устройство из двух термометров, один из которых показывает температуру сухого термометра, а другой, ртутный шарик которого обернут тканью и опущен в сосуд с водой, а потому ткань всегда влажная, показывает температуру мокрого термометра, называют **психрометром**. К сожалению, показываемая психрометром температура мокрого термометра несколько выше истинной температуры мокрого термометра, и эта разность зависит от скорости движения воздуха в психрометре. В случае необходимости, например при больших скоростях потока воздуха, это легко может быть учтено соответствующей поправкой. Тем не менее, разность температур мокрого и сухого термометров позволяет легко и просто измерять относительную влажность воздуха.

Разность показаний сухого и мокрого термометров с помощью психрометрических таблиц позволяет быстро определить относительную влажность воздуха и его влагосодержание. Психрометрические таблицы обычно входят в комплект психрометра. Психрометры устанавливают в местах, где требуется знать с достаточной точностью влажность воздуха: в музеях, в сушильных камерах, в специализированных лабораториях и т.п.

Очень часто, особенно для бытовых целей и достаточно грубых определений относительной влажности воздуха в рабочих помещениях, вместо психрометров используются простые приборы, в которых относительная влажность оценивается **волосяным гигрометром**. Некоторые природные и синтетические волокна заметно изменяют свою длину в зависимости от относительной влажности воздуха. Специальная калибровка позволяет растяжение – сжатие нити представить в шкале относительной влажности.

Известен и в необходимых случаях применяется для практических целей способ оценки относительной влажности воздуха химическим методом или по точке росы. Известно из повседневной практики, например, что влажность поваренной соли определяется влажно-

стью воздуха. Способность некоторых веществ поглощать или отдавать влагу нетрудно использовать для оценки относительной влажности воздуха после соответствующей калибровки.

Оценка относительной влажности воздуха *по точке росы* основана на использовании диаграмм влажного воздуха, построенных в различных координатах для определения различных параметров влажного воздуха.

Наибольшее распространение для определения параметров влажного воздуха получила диаграмма в координатах энтальпия – влагосодержание, предложенная Л. К. Рамзиным в 1918 г. (рис. 4.7).

На этой диаграмме по оси ординат откладывается энтальпия, а по оси абсцисс – влагосодержание сухого воздуха. Для удобного расположения различных линий на диаграмме координатные оси располагаются под углом  $135^\circ$ , причем ось ординат располагается вертикально. На диаграмме нанесены следующие линии: **1)** линии постоянных энтальпий (прямые, наклоненные к оси ординат под углом  $45^\circ$ ); **2)** линии постоянных влагосодержаний (прямые, параллельные оси ординат); **3)** линии постоянных температур влажного воздуха; **4)** линии относительной влажности воздуха; **5)** линия парциального давления пара воды; **6)** в последних изданиях – линии постоянных температур мокрого термометра.

Диаграмма Л. Рамзина весьма удобна для определения параметров влажного воздуха. Она значительно упрощает решение различных задач, связанных с изменением состояния влажного воздуха и особенно с процессами сушки различных веществ.

Кривая на диаграмме для относительной влажности  $\phi = 100\%$  – своего рода пограничная линия – кривая насыщения. Вся область над этой линией соответствует влажному воздуху с различным значением относительной влажности. Область диаграммы под этой кривой характеризует состояние воздуха, насыщенного водяным паром.

Точка росы по диаграмме Рамзина находится следующим образом. Из точки, характеризующей данное состояние воздуха, проводится вертикаль (постоянное влагосодержание) до пересечения с линией  $\phi = 100\%$ . Изотерма, проходящая через эту точку, определяет точку росы.

Диаграмма Рамзина дает возможность определить состояние влажного воздуха по показаниям сухого и мокрого термометров в психрометре. Из точки, соответствующей относительной влажности  $\phi = 100\%$  и истинной температуре мокрого термометра, проводят параллельно изотерме мокрого термометра (линии постоянной энталь-

пии) прямую до пересечения с изотермой сухого термометра. Полученная точка характеризует состояние влажного воздуха.

В заключение остановимся на кондиционировании воздуха – чрезвычайно важном факторе в современной жизни человека.

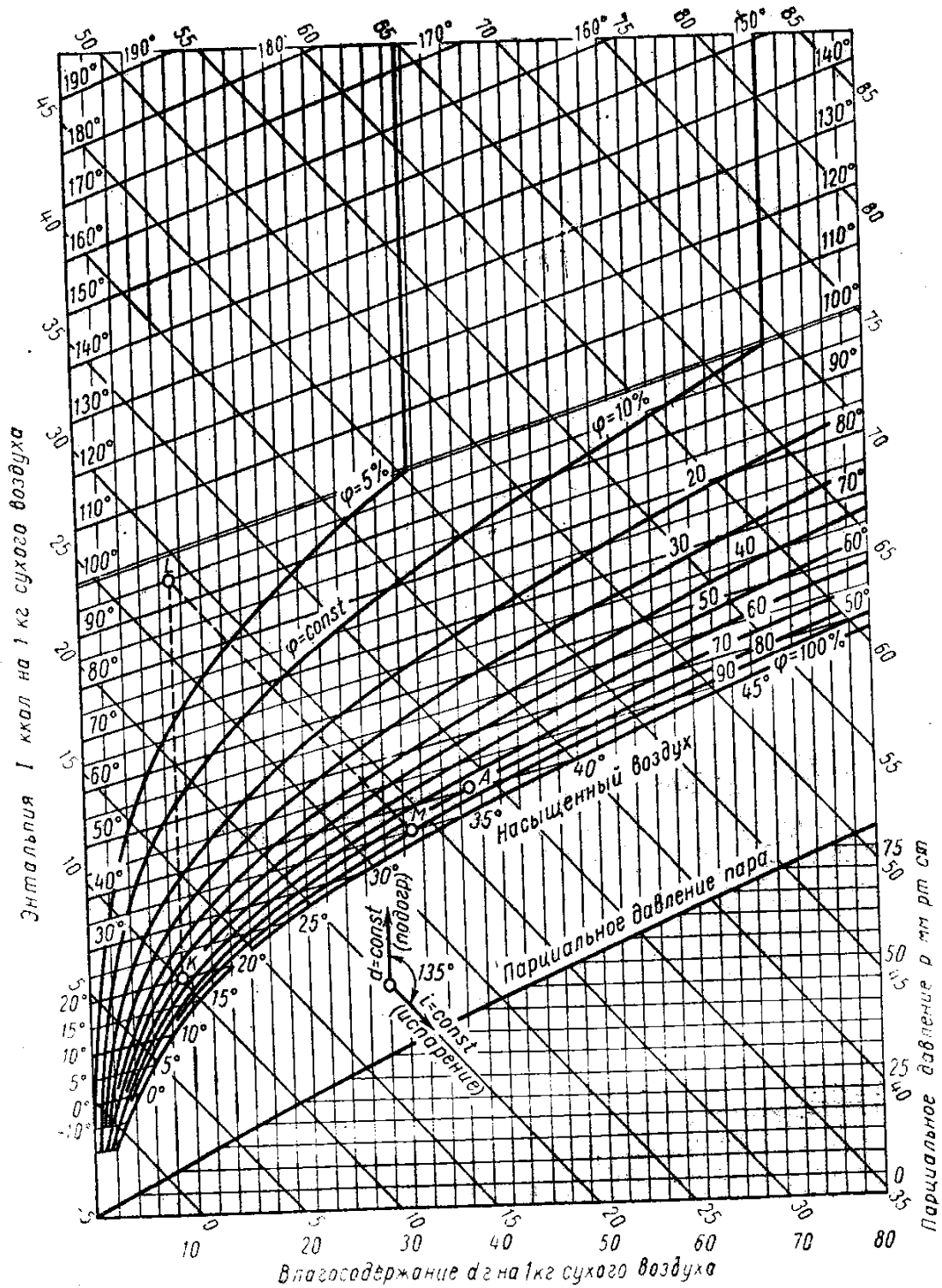


Рис. 4.7. Диаграмма влажного воздуха Рамзина

Деятельность современного человека протекает в самых разнообразных условиях: в помещениях различного назначения, в космических аппаратах, на подводных лодках, в глубоких шахтах, в цехах фабрик и заводов, наконец – дома, в собственной квартире. И везде человек должен находиться в комфортных условиях, сложившихся для нормальной жизни в течение тысячелетий.

Практически человек живет во влажном воздухе. Неизменной остается лишь сухая часть воздуха, состоящая из смеси азота, кислорода, небольшой примеси инертных газов. Давление воздуха изменяется в достаточно узких пределах, температура – то же. Относительная влажность может колебаться от 0 до 100 %. В воздухе всегда содержится пыль: даже после обильного дождя в 1 л воздуха на природе, в лесу содержится до 100 частиц пыли, в городских условиях – до 200 тыс. частиц. Во многих отраслях промышленности практически нельзя работать без создания изолированного климата, без применения так называемого кондиционирования воздуха.

Под кондиционированием воздуха понимают совокупность технических средств и способов воздействия на температуру, влажность и чистоту воздуха. Путем кондиционирования создают определенные значения параметров воздуха, подаваемого в помещение.

Работа приточной системы кондиционирования основана на подаче в помещение наружного воздуха с параметрами летнего, зимнего и межсезонного режима. Для расчета параметров кондиционирования достаточно удобно пользоваться диаграммами Рамзина.

Для поддержания заданных параметров воздуха в помещении при летнем режиме работы наружный воздух надо охлаждать и осушать, при зимнем режиме – нагревать и увлажнять. Указанные процессы кондиционирования осуществляются в аппаратах, называемых *кондиционерами*.

В кондиционерах наружный воздух проходит через специальный фильтр, очищается от пыли, а затем подвергается тепловой и влажностной обработке, после чего нагнетается вентилятором в помещение. Одновременно с помощью вытяжной системы из помещения удаляется отработанный воздух. Так что кондиционер – сложная тепловая машина, настроенная на работу на основе законов и категорий технической термодинамики, с использованием, в частности, диаграмм Рамзина.

## 4.5. Фазовое равновесие в термодинамических системах

Условия термодинамического равновесия гетерогенных систем.

### Правило фаз Гиббса

При фазовых и химических превращениях в термодинамических системах в процессах с перераспределением концентрации  $C_k$  компонентов  $n$  всегда выполняется условие

$$\sum_{k=1}^n \mu_k \cdot dC_k < 0, \quad (4.25)$$

а окончание процесса произойдет в момент выравнивания химических потенциалов, когда  $\Delta\mu_k = 0$ . Отсюда для общего случая имеем

$$\sum_{k=1}^n \mu_k \cdot dC_k \leq 0. \quad (4.26)$$

В соотношениях (4.25 и 4.26)  $\mu_k$  – химический потенциал компонента  $k$  в системе из  $n$  компонентов, а  $C_k$  – концентрация этого компонента.

Соотношение (4.26) показывает, что при фазовых переходах и в химических реакциях в термодинамической системе алгебраическая сумма воздействий, которыми обмениваются между собой различные подсистемы, убывает и обращается в нуль при достижении состояния равновесия. Тем самым появляется возможность судить о направлении как химических реакций, так и фазовых превращений и условиях их равновесия. Термодинамика химических реакций подробно рассматривается в курсе «Физическая химия». Здесь мы рассмотрим кратко только фазовые равновесия и фазовые диаграммы в  $PT$ -координатах, которым в химической термодинамике уделяется мало внимания.

Пусть гетерогенная система состоит из  $\Phi$  фаз и  $n$  компонентов, причем в каждой фазе находятся все  $n$  компонентов. Тогда условие термодинамического равновесия имеет вид:

$$\sum_{i=1}^{\Phi} \sum_{k=1}^n \mu_k^i \cdot dN_k^i = 0 \quad (4.27)$$

и должно быть дополнено уравнениями сохранения массы компонентов:

$$\begin{aligned} dN'_1 + dN''_1 + \dots + dN^{\Phi}_1 &= 0; \\ &\dots \\ dN'_n + dN''_n + \dots + dN^{\Phi}_n &= 0. \end{aligned} \quad (4.28)$$

Совместное решение уравнений (4.27) и (4.28) дает конкретные условия равновесия гетерогенной системы: равенство химических потенциалов любого компонента во всех фазах:

$$\begin{aligned} \mu'_1 = \mu''_2 = \dots = \mu^\Phi_n; \\ \dots \\ \mu'_n = \mu''_n = \dots = \mu^\Phi_n. \end{aligned} \quad (4.29)$$

Таким образом, в равновесной гетерогенной системе переход компонентов из одной фазы в другую должен происходить при равенстве химических потенциалов этого компонента во всех фазах.

Условие (4.29) позволяет найти число независимых параметров (или как говорят – **число степеней свободы**) гетерогенной системы в состоянии равновесия.

Чтобы найти число степеней свободы  $C$ , необходимо из общего числа переменных  $N$ , характеризующих систему, вычесть число уравнений  $Z$ , связывающих эти переменные:

$$C = N - Z. \quad (4.30)$$

В гетерогенной системе общее число переменных больше, чем в гомогенной, так как в ней возможно перераспределение масс (концентраций) компонентов, находящихся в разных фазах. Согласно уравнениям сохранения масс (4.28), число дополнительных переменных определяется числом  $n$  масс компонентов, находящихся в различных фазах ( $N'_1, N''_2, \dots$ ), т.е. ( $n \cdot \Phi$ ). Следовательно, общее число  $N$  переменных с учетом  $K$  внешних независимых параметров:

$$N = 2K + n\Phi. \quad (4.31)$$

Для определения числа уравнений, связывающих эти переменные, следует учесть число внешних параметров. Например, в изолированной системе общее число термодинамических параметров равно четырем: энтропия  $S$ , объем  $V$ , температура  $T$  и давление  $P$ , а число связывающих эти параметры уравнений – двум:  $P = P(S, V)$  и  $T = T(S, V)$ . Дополнительными уравнениями в гетерогенной изолированной системе будут уравнения сохранения масс фаз, находящихся в равновесии. Этих уравнений столько, сколько фаз в данной системе (см. уравнение 4.28), причем для каждого компонента без последнего, то есть без единицы; так что общее число связывающих уравнений будет  $n(\Phi - 1)$ , и тогда

$$Z = K + \Phi + n(\Phi - 1). \quad (4.32)$$

В итоге, подставляя в (4.30) уравнения (4.31) и (4.32), получим

$$C = N - Z = [2K + n\Phi] - [K + \Phi + n(\Phi - 1)] = K - \Phi + n;$$
$$C = K + n - \Phi. \quad (4.33)$$

Таким образом, число степеней свободы  $C$  независимой гетерогенной системы, находящейся в состоянии термодинамического равновесия, равно числу независимых внешних параметров  $K$  плюс число компонентов  $n$  в системе минус число фаз  $\Phi$ . Это и есть знаменитое правило фаз Гиббса.

Внешние независимые параметры называют внешними степенями свободы, их у изолированной системы две – температура и давление, так что для изолированной системы, не взаимодействующей с окружающей средой, имеем

$$C = n - \Phi + 2 \quad (4.34)$$

— число степеней свободы изолированной гетерогенной системы, находящейся в состоянии термодинамического равновесия, равно числу компонентов системы минус число фаз в ней плюс 2.

Поскольку число степеней свободы системы не может быть меньше нуля, то в предельном случае, при  $C = 0$ , число фаз в гетерогенной системе не может быть больше  $(K + n)$ , поэтому в условиях равновесия

$$\Phi \leq K + n, \quad (4.35)$$

то есть число фаз  $\Phi$ , находящихся в равновесии, не должно быть меньше или должно быть равно сумме числа компонентов системы  $n$  и числа внешних независимых параметров  $K$  (в случае изолированной системы  $K = 2$  – это температура и давление).

Правило фаз Гиббса универсально. Оно выполняется для любых сложных термодинамических систем, в которых происходят фазовые превращения и химические реакции. Оно выполняется и в том случае, когда часть компонентов отсутствует в некоторых фазах, просто в этом случае будет меньше число уравнений сохранения массы, оно сократится как раз на число отсутствующих компонентов.

### *Фазовые переходы в термодинамических системах.*

#### *Тройная точка воды*

Переход вещества из одного фазового состояния в другое называется фазовым переходом. Различают фазовые переходы I и II рода.

При фазовых переходах I рода свободные энергии фаз остаются одинаковыми ( $G^{\text{FI}} = G^{\text{FII}}$ ), химические потенциалы компонентов в



разных фазах равны ( $\mu^{\text{ФI}} = \mu^{\text{ФII}}$ ). При таком фазовом переходе изменение объема системы и изменение ее энтропии определяются *первыми производными* свободной энергии системы по давлению и температуре соответственно, и  $\Delta V \neq 0$ ,  $\Delta S \neq 0$  (см. соотношение 3.44). Отсюда и их название – фазовые переходы I рода.

При фазовом переходе I рода наблюдается, таким образом, скачкообразное изменение объема и энтропии системы. За счет скачка энтропии переход сопровождается выделением или поглощением тепла (плавление, парообразование, кристаллизация, сублимация, испарение и т.п.). Примером фазового перехода I рода являются кипение или кристаллизация воды и других жидкостей, плавление металлов и т.п.

Вторые производные свободной энергии системы по давлению и температуре, а их три, имеют вполне определенный физический смысл:

$$\begin{aligned} (\partial^2 G / \partial T^2)_P &= -C_P / T; \\ (\partial^2 G / \partial P^2)_T &= -\beta_T V_0; \\ (\partial^2 G / \partial T \cdot \partial P)_T &= \alpha_T \cdot V_0, \end{aligned} \quad (4.36)$$

где  $C_P$  – теплоемкость,  $\beta_T$  – коэффициент адиабатической сжимаемости,  $\alpha_T$  – коэффициент расширения. Эти три свойства при фазовом переходе II рода испытывают скачок, тогда как первые производные изменяются плавно, без скачка. Поскольку при фазовом переходе скачкообразные изменения теплоемкости, коэффициента сжимаемости и коэффициента расширения определяются *вторыми производными* свободной энергии, отсюда и происходит название перехода – фазовый переход II рода.

Если фазовые переходы I рода сопровождаются изменениями агрегатного состояния вещества, то при фазовых переходах II рода изменения агрегатного состояния не происходит. Этот переход имеет место в пределах одной определенной фазы и состоит в перегруппировке частиц, составляющих вещество. Такие переходы достаточно редки. Пример фазовых переходов II рода – переход некоторых металлов в сверхпроводящее состояние, переход гелия-I в гелий-II, обладающий сверхтекучестью, переход металлов из ферромагнитного в парамагнитное состояние, превращения веществ в критических точках и некоторые другие.

Рассмотрим на примере воды использование правила фаз Гиббса для однокомпонентной системы ( $n = 1$ ). Число степеней свободы в

такой системе  $C = 1 - \Phi + 2 = 3 - \Phi$ . Так как число степеней свободы не может быть меньше нуля, то ясно, что число фаз в однокомпонентной системе должно быть не более трех ( $\Phi \leq 3$ ).

Пусть однокомпонентная система будет однофазной ( $\Phi = 1$ ). Тогда  $C = 3 - \Phi = 2$ , то есть она будет обладать двумя степенями свободы. Следовательно, в пределах этой системы без изменения числа фаз независимо можно менять только 2 параметра – температуру и давление. На диаграммах  $P - T$  – это поле, каждая точка которого определяет термодинамическое состояние системы без изменения фазового состояния.

Если в рассматриваемой системе 2 фазы, то у нее остается лишь одна степень свободы. Это значит, что произвольно без изменения числа фаз можно менять либо давление, либо температуру, то есть между  $P$  и  $T$  существует лишь однозначная связь, описываемая одним уравнением. И действительно это так. Из условия фазового равновесия выведено уравнение равновесия двух фаз – уравнение Клапейрона – Клаузиуса:

$$dP/dT = Q_{\text{фаз.пер}} / [T \cdot (V'' - V')], \quad (4.37)$$

которое в химической термодинамике для равновесия жидкость – пар записывается в виде

$$d \ln P_{\text{пар}}/dT = \Delta H_{\text{пар}} / RT^2. \quad (4.38)$$

В уравнениях (4.37) и (4.38)  $Q_{\text{фаз.пер}}$  и  $\Delta H_{\text{пар}}$  – теплота (энтальпия) фазового перехода (парообразования),  $V''$  и  $V'$  – мольные объемы пара и жидкости соответственно.

Если же в однокомпонентной системе находятся одновременно три фазы (твердая, жидкая и парообразная), то в состоянии равновесия существование трех фаз одновременно возможно лишь при вполне определенных температуре и давлении. Это состояние вещества принято называть **тройной точкой**.

Рассмотренные выше три состояния системы удобно представлять в виде  $PT$ -диаграммы – тройной диаграммы вещества (рис. 4.8).

На этой диаграмме в тройной точке  $A$ , где сосуществуют все три фазы одновременно, пересекаются три линии. Линия  $AK$  – кривая испарения жидкости и превращения ее в пар. Она завершается критической точкой  $K$ , где вещество находится в критическом состоянии и исчезает различие между жидкостью и паром. Линия  $AB$  ( $AB'$ ) – кривая плавления, линия  $AD$  – кривая сублимации.

Конкретный вид кривых зависит от особенностей молекулярной структуры вещества. Форма кривых предсказывается уравнением Клапейрона – Клаузиуса [уравнения (4.37), (4.38)], в котором теплота фазового перехода  $Q_{\text{фаз.пер}}$  является либо теплотой испарения (парообразования), либо теплотой плавления, либо теплотой сублимации.

При переходе жидкость – пар объем пара много больше объема жидкости ( $V'' \gg V'$ ), к тому же теплота такого фазового перехода всегда положительна ( $Q_{\text{фаз.пер}} > 0$ ). Так как на испарение затрачивается теплота, то из уравнения (4.37) ясно, что всегда  $dP/dT > 0$ . По этой причине кривая испарения идет вверх с наклоном вправо и обращается выпуклостью вниз, так как различие  $V''$  и  $V'$  уменьшается быстрее, чем изменяются температура  $T$  и теплота парообразования  $\Delta H_{\text{пар}}$  при приближении к критической точке  $K$ .

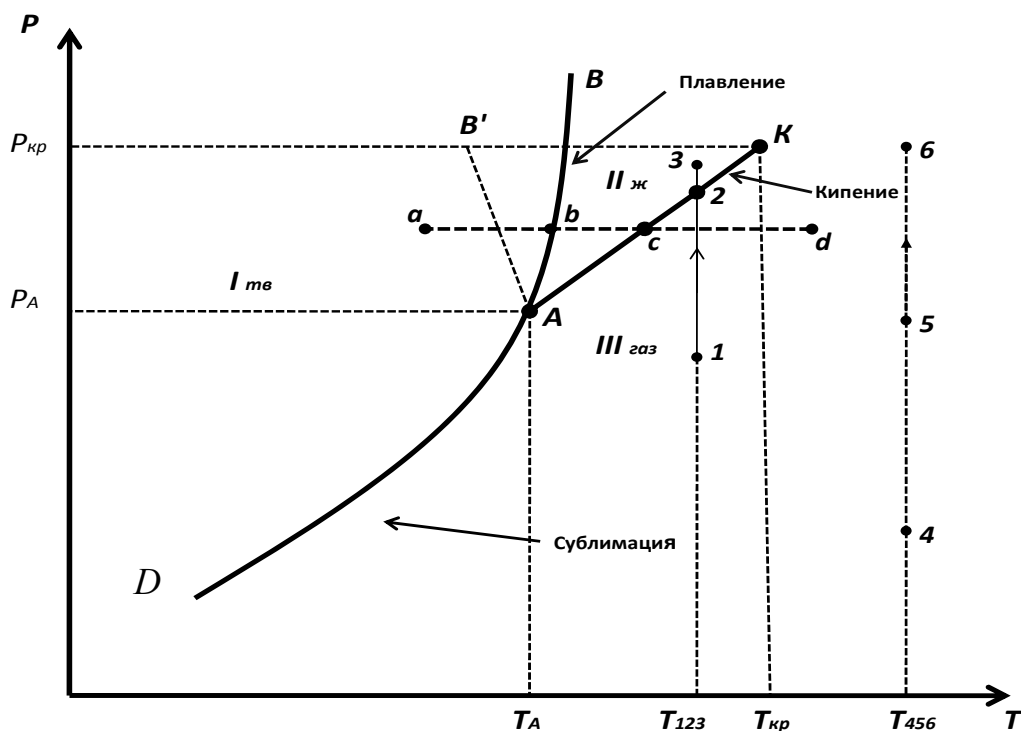


Рис. 4.8. Фазовая диаграмма вещества с одной тройной точкой

Кривая плавления  $AB$  круче кривой испарения  $AK$ , так как при плавлении разность  $(V'' - V')$  много меньше, чем при испарении. Знак в этом случае может быть либо положительным (для большинст-

ва нормальных веществ) – на рис 4.8 кривая  $AB$ , либо отрицательным для аномальных веществ типа воды – на рис. 4.8 кривая  $AB'$ , во втором случае наклон кривой плавления будет влево.

Так как  $\Delta H_{\text{сублимации}} = \Delta H_{\text{пл}} + \Delta H_{\text{пар}}$ , а  $V_{\text{газ}} - V_{\text{тв}} \cong V_{\text{ж}} - V_{\text{тв}}$ , то  $dP/dT > 0$  всегда, а потому наклон кривой сублимации  $AD$  круче, чем кривой испарения  $AK$  (см. рис. 4.8).

Если у вещества имеется несколько твердых модификаций, как например, у воды, на  $PT$ -диаграмме имеется несколько тройных точек: у воды их 7 в соответствии с семью модификациями льда, различающимися структурой. Тройная диаграмма таких аномальных веществ обычно достаточно сложна. К счастью, таких аномальных веществ в природе очень мало, и вода в этом смысле – уникальное вещество (подробнее см. в [1]). Термодинамический анализ, таким образом, позволяет теоретически наметить взаимное расположение кривых на  $PT$ - диаграммах, их наклон и кривизну.

### ***Контрольные вопросы и задания***

1. Напишите уравнение Менделеева – Клапейрона и выведите из него соотношения для различных процессов в идеальных газах.

2. Изобразите политропный процесс в газах в координатах  $P - V$  и  $T - S$  и покажите, что он является обобщающим по отношению к остальным процессам в идеальных газах.

3.  $5 \text{ м}^3$  воздуха расширились до двукратного объема, давление при этом, после выравнивания температуры, понизилось с 4,5 атм до 1,7 атм. Считая процесс политропным, рассчитайте показатель политропы воздуха.

4. В помещении, где сваривались водопроводные трубы, и находился стандартный баллон с кислородом с давлением газа в нем по манометру 74 атм, возник пожар. Температура баллона поднялась с 18 до  $510 \text{ }^\circ\text{C}$ . Взорвется ли этот баллон, если по паспорту он должен выдерживать 200 атм?

5. Проведите исследование уравнения Ван-дер-Ваальса. Объясните значения корней решения этого уравнения при различных состояниях газа.

6. Какое состояние вещества называют критическим?

7. Введите понятие приведенного состояния вещества и запишите уравнение Ван-дер-Ваальса в приведенных величинах.

8. В чем суть закона соответственных состояний?
9. Объясните процесс образования водяного пара. Перечислите характеристики водяного пара, дайте их определения. Укажите взаимосвязь между различными свойствами водяного пара.
10. Поясните таблицы термодинамических характеристик воды и водяного пара, их использование в инженерной практике. Приведите примеры.
11. Вода, находящаяся под давлением 11 атм, нагрета до 188 °С. Наступило ли кипение? Если да, то каковы термодинамические свойства образующегося водяного пара? Если нет, то на сколько градусов воду надо нагреть, чтобы наступило кипение?
12. Определите состояние водяного пара, если он находится под давлением по манометру 6 атм, а его удельный объем равен 0,3 м<sup>3</sup> / кг. В зависимости от его состояния найдите степень влажности пара или его перегрев. Какова в этих условиях теплота парообразования?
13. Поясните, как с помощью диаграмм определяют энтальпию и энтропию воды и водяного пара.
14. Дайте характеристику *TS*- и *HS*-диаграмм водяного пара и покажите их применение.
15. Свойства влажного воздуха, их определение и нахождение. Расскажите о диаграмме Рамзина и поясните, для чего она используется.
16. Парциальное давление водяного пара в русской бане составляет 0,2 атм, температура воздуха 80 °С. Рассчитайте влажность воздуха и его влагосодержание.
17. Психрометр, установленный в сушильной камере, показывает температуру сухого термометра 30 °С, мокрого термометра – 20 °С. Найдите по диаграмме Рамзина относительную влажность воздуха.
18. Выведите правило фаз Гиббса и дайте примеры его использования на примере *PT*-диаграммы воды и равновесия жидкость – пар.
19. Объясните фазовые переходы вещества. Чем различаются фазовые переходы I и II рода? Приведите примеры.
20. Объясните фазовую диаграмму вещества с одной тройной точкой.

## Часть II. ОСНОВЫ ТЕПЛОТЕХНИКИ

### Глава 5. Термодинамика открытых систем

#### *5.1. Первый закон термодинамики для открытой проточной системы*

Термодинамические системы называются открытыми, если они обмениваются с окружающей средой не только теплотой, но и массой. Частный случай открытых систем – проточные системы, в которых через термодинамическую систему проходит поток вещества, масса которого одинакова на входе и на выходе. Поток рабочего вещества в дополнение к внутренней энергии имеет заметную величину кинетической энергии своего движения относительно границ системы. В пределах системы рабочее тело ее может производить не механическую работу, а иную, другого типа, или же механическую, но не связанную с изменением объема системы, например работу по вращению ротора турбины при выработке электрической энергии.

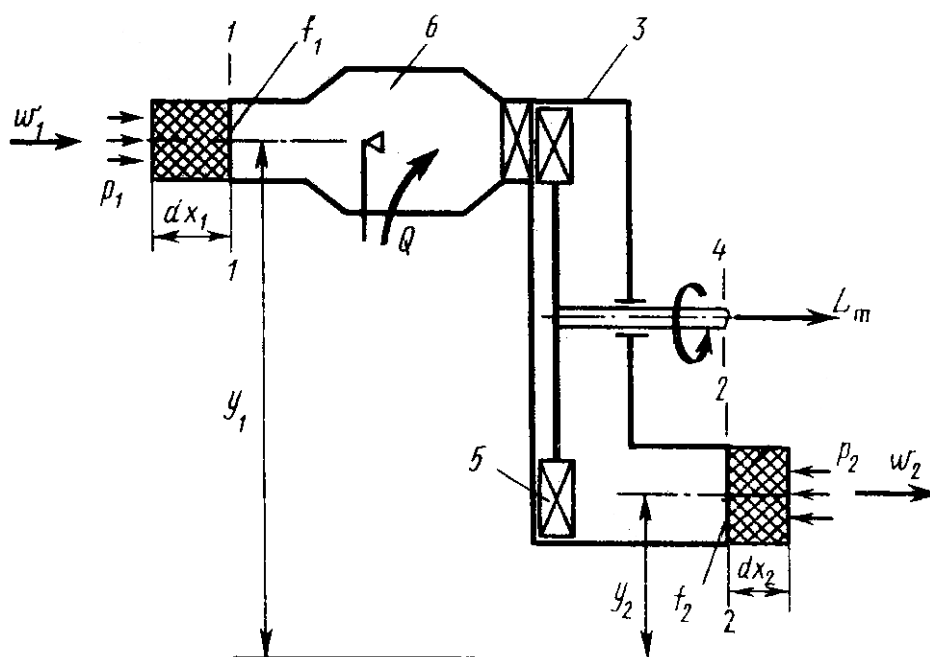
Открытые системы широко используются в технике, когда энергия преобразуется в потоке вещества, при этом рабочее тело (газ, пар и т.п.) перемещается из области с одними параметрами состояния в область с другими параметрами состояния. Имеется в виду, например, расширение водяного пара в турбинах, сжатие газа в компрессорах, работа ракетного двигателя и т.д.

Рассмотрим стационарный одномерный поток, в котором параметры состояния рабочего тела зависят только от одной координаты  $x$ , а координаты  $y$  и  $z$  игнорируются. Координата  $x$  совпадает с направлением потока рабочего тела и не зависит от времени. Условие неразрывности течения в таком потоке заключается в одинаковости массового расхода рабочего тела в любом поперечном сечении.

В рассматриваемой проточной системе процесс будет стационарным, если масса и полная энергия рабочего тела на входе в систему и на выходе из нее будут одинаковы. Примем массу рабочего тела равной 1 кг, т.е. будем рассматривать удельные характеристики системы, тогда

$$E_{\text{полн}} (\text{ВХОД}) = E_{\text{полн}} (\text{ВЫХОД}). \quad (5.1)$$

На рис. 5.1 приведена принципиальная схема такой открытой системы – условного термомеханического агрегата. Вход в систему и выход из нее показаны штриховкой и большими стрелками. Система ограничена от окружающей среды жесткими стенками. Вал передает в окружающую среду (потребителю) техническую работу  $l_{\text{техн}}$ , совершаемую в системе при взаимодействии потока рабочего тела лопатками турбины 5, например, вращает ротор динамомашины, вырабатывающей электроэнергию.



**Рис. 5.1.** Принципиальная схема открытой (проточной) термодинамической системы

По трубопроводу 1 рабочее тело, имея внутреннюю энергию  $u_1$ , температуру  $T_1$ , давление  $p_1$  и объем  $v_1$  подается со скоростью  $w_1$  в термомеханический агрегат 2. Здесь оно получает от внешнего источника энергии теплоту  $q$ , например, за счет сгорания топлива, и далее, вращая турбину 3, совершает техническую работу  $l_{\text{техн}}$  на валу 4 турбины и электрогенератора. Через выхлопной патрубок 5 рабочее тело со скоростью  $w_2$  и новыми параметрами на выходе  $u_2, T_2, p_2, v_2$  удаляется из системы.

Во время прохождения через систему все параметры рабочего тела, естественно, изменяются. Кроме того, при вводе рабочего тела в систему необходимо совершить работу вталкивания: надо преодолеть

давление на входе  $p_1$  и переместить рабочее тело на объем  $v_1$ . Работа выталкивания, таким образом, будет равна  $p_1 \cdot v_1$ . На выходе из системы совершается работа выталкивания  $p_2 \cdot v_2$ , так как при выходе рабочего тела из системы надо преодолеть давление  $p_2$  на выходе, переместив при этом рабочее тело на объем  $v_2$ . В уравнении энергетического баланса системы (5.1) необходимо учесть еще кинетическую энергию рабочего тела на входе и выходе, а также и потенциальную энергию, поскольку вход и выход рабочего тела может не совпадать по высоте ( $h_1 \neq h_2$ ).

В итоге количество полной энергии рабочего тела на входе:

$$E_{\text{полн}} (\text{вход}) = u_1 + p_1 \cdot v_1 + w_1^2/2 + g \cdot h_1 + q; \quad (5.2)$$

а на выходе:

$$E_{\text{полн}} (\text{на выходе}) = u_2 + p_2 \cdot v_2 + w_2^2/2 + g \cdot h_2 + l_{\text{техн}}. \quad (5.3)$$

Приравнявая уравнения (5.2) и (5.3) согласно (5.1), получим после несложных алгебраических преобразований:

$$(u_2 + p_2 \cdot v_2) - (u_1 + p_1 \cdot v_1) = q - l_{\text{техн}} - (w_2^2/2 - w_1^2/2) - g \cdot (h_2 - h_1). \quad (5.4)$$

Так как  $u + p \cdot v = h$  (энтальпии), то уравнение (5.4) можно переписать в виде (5.5), выразив разность скоростей  $w_i$  и разность высот  $h_i$  через  $\Delta$ :

$$\Delta h = q - [l_{\text{техн}} + \Delta(w^2/2) + \Delta(g \cdot h)]. \quad (5.5)$$

В этом выражении (5.5) техническая работа  $l_{\text{техн}}$ , изменение кинетической энергии  $\Delta(w^2/2)$  и изменение потенциальной энергии  $\Delta(g \cdot h)$  представляют собой величины механической природы, и в пределах одной термодинамической системы могут количественно переходить друг в друга. Например, кинетическая энергия потока газа (пара) за счет своего уменьшения переходит в механическую энергию вращения турбины. Турбина, в свою очередь, вращает ротор динамомашин, которая вырабатывает электроэнергию. Другой пример: вода, падая с высоты на лопасти гидротурбины в гидроэлектростанциях, вращает динамомашину для выработки электроэнергии, но здесь уже за счет уменьшения потенциальной энергии воды.

Сумму технической работы  $l_{\text{техн}}$ , изменения кинетической энергии  $\Delta(w^2/2)$  и изменения потенциальной энергии  $\Delta(g \cdot h)$  в термодинамике называют располагаемой работой  $l_o$  проточной системы:

$$l_o = l_{\text{техн}} + \Delta(w^2/2) + \Delta(g \cdot h). \quad (5.6)$$

Распределение располагаемой работы между тремя ее составляющими зависит от назначения и конструкции термодинамической сис-



темы (машины). Во всех тепловых машинах изменение потенциальной энергии  $\Delta(g \cdot h)$  совершенно незначительно и может без большой погрешности быть принято равным нулю. Лишь, пожалуй, на гидроэлектростанциях (ГЭС) изменение потенциальной энергии воды  $\Delta(g \cdot h)$  существенно отличается от нуля. В газовых и паровых турбинах почти вся располагаемая работа расходуется на внешнюю техническую работу, тогда как в соплах реактивных двигателей – на кинетическую энергию потока газов.

С учетом располагаемой работы соотношение (5.5) запишется в виде

$$\Delta h = q - l_o \text{ или } q = \Delta h + l_o, \quad (5.7)$$

а в дифференциальной форме это запишется

$$dh = dq - dl_o \text{ или } dq = dh + dl_o. \quad (5.8)$$

Так как  $dh = d(u + pv) = du + d(pv) = (du + pdv) + vdp = dq + vdp$ , а  $dq = Tds$ , уравнение (5.8) перепишем в виде

$$dh = Tds + vdp. \quad (5.9)$$

Сопоставляя (5.8) и (5.9), видим, что

$$dl_o = -vdp. \quad (5.10)$$

В термодинамическом процессе, таким образом, располагаемая работа может быть найдена интегрированием уравнения (5.10) от начального состояния до конечного. Она зависит от вида функции  $v = f(p)$  в процессе. На  $PV$ -диаграммах располагаемая работа численно равна площади, ограниченной осью давлений, с одной стороны, и линией термодинамического процесса с абсциссами начального и конечного состояний рабочего тела, с другой. На рис. 2.1, а располагаемая работа численно равна площади  $12P_2P_11$ .

При выводе уравнений (5.7) – (5.9) использованы только входные и выходные параметры системы, когда состояния рабочего тела предполагались равновесными. Потому они справедливы, вообще говоря, и для неравновесных и нестационарных процессов внутри системы.

## 5.2. Энтропийный и эксергический методы анализа

Принципы термодинамического анализа систем и процессов были изложены в п. 1.3, а в п. 3.2 дано определение энтропии и эксергии как однозначных функций состояния термодинамической систе-

мы. Термодинамически обратимый процесс есть результат идеализации реальных процессов. Все реальные процессы необратимы вследствие ограниченного времени их протекания, теплообмена при любой разности температур, а также трения, как принято называть в технической термодинамике различные взаимодействия подсистем в любой системе при их соприкосновении.

Необратимые процессы в классической термодинамике рассматриваются как последовательность обратимых процессов, приводящих систему из заданного начального равновесного состояния в фактическое конечное, которое также считается равновесным. Тем самым в классической термодинамике исключается фактор времени при протекании процесса. Такой подход широко используется в технической термодинамике при анализе работы тепловых двигателей и холодильного оборудования, течения газов и паров через сопла, диффузоры и дроссели, различной теплообменной аппаратуры, а также в химической термодинамике при термодинамических расчетах химико-технологических процессов.

Химическая промышленность энергоемка, в ней энергетика часто непосредственно участвует в процессе производства продукции. Нарушение нормального энергоснабжения может вызвать прекращение деятельности отдельных производственных звеньев или даже всего химического предприятия. Энергетическое хозяйство химического предприятия обычно обширно, включает собственно энергетические установки (котельные и даже небольшие ТЭЦ, компрессорные, холодильные и теплонасосные установки и т.д.), в технологических циклах предприятия – энергетические элементы установок, производящих продукцию, достаточно часто – установки для использования вторичных энергоресурсов.

При термодинамическом анализе оценки эффективности любой системы или процесса необходимо решать следующие вопросы: 1) рассчитать КПД обратимого цикла; установить, от каких факторов он зависит, что следует предпринять для его увеличения; 2) вычислить реальные потери от необратимости процессов в системе и как они распределены по отдельным подсистемам; 3) определить, какую подсистему следует усовершенствовать с целью повышения КПД всей системы. Эти задачи решаются с применением классического (с полутора вековой историей) *метода циклов – энтропийного метода*, и сравнительно нового (несколько десятилетий) эксергического метода.

## Энтропийный метод анализа (метод циклов)

В основе метода циклов лежит связь между внешними энергетическими потоками (теплотой и/или работой) и параметрами системы и окружающей среды. Составляется тепловой баланс системы, из которого находятся характеризующие КПД. Рассчитанные коэффициенты реальных процессов сопоставляются с аналогичными для идеальных термодинамических процессов. Это позволяет оценить эффективность реального процесса в целом. Если требуется, анализ цикла всей системы дополняется подобными расчетами отдельных частей системы (подсистем).

Как отмечалось в гл. 2, эффективность идеальных циклов оценивается термическим КПД цикла  $\eta_t$ :

$$\eta_t = q_{\text{цикл}} / q_1 = (q_1 - q_2) / q_1 = 1 - q_2 / q_1 = l_{\text{цикл}} / q_1 ,$$

где  $q_1$  и  $q_2$  – теплота, подводимая к циклу и отводимая от него, соответственно;  $q_{\text{цикл}}$  и  $l_{\text{цикл}}$  – теплота и работа цикла, соответственно. Термический КПД произвольных обратимых циклов всегда меньше термического КПД идеального цикла Карно  $\eta_{\text{карно}}$  (см. п. 3.6). Кстати, отношение  $\eta_t / \eta_{\text{карно}}$  характеризует степень совершенства обратимого цикла: чем ближе это отношение к 1 (единице), тем совершеннее считается цикл, ближе к идеальному циклу Карно.

Реальные циклические процессы далеки от равновесных, а потому в них фактическая, действительная работа цикла всегда меньше, чем в аналогичных равновесных циклах ( $l_{\text{факт}} < l_{\text{цикла}} < l_{\text{карно}}$ ). Причина этого, как неоднократно отмечалось выше и в предыдущих разделах, – неравновесность процесса, приводящая к необратимым потерям энергии главным образом в форме теплоты, а потому и к уменьшению максимально возможной располагаемой работы.

Эффективность реальных процессов в целом рекомендуется оценивать эффективным КПД системы  $\eta_{\text{эф}}$ , представляющим собой отношение полезного количества энергии  $l_{\text{полезн}}$  в форме теплоты или работы, отданной системой внешнему потребителю, к количеству энергии  $q_1$  в тех же формах, подведенных к системе:

$$\eta_{\text{эф}} = \frac{l(\text{полезн})}{q_1} . \quad (5.11)$$

Из уравнения (5.11) ясно, что  $l_{\text{полезн}} = \eta_{\text{эф}} \cdot q_1$ . В идеальных циклах  $l_{\text{полезн}} = q_{\text{полезн}}$ , поэтому

$$\eta_{\text{эф}} = \frac{q(\text{полезн})}{q_1} . \quad (5.12)$$

Поскольку часть теплоты в реальных процессах, согласно II закону термодинамики, принципиально не может быть превращена в полезную работу, а потому безвозмездно теряется (обозначим ее  $\Delta q_{\text{потерь}}$ ), необходимо найти эту долю теплоты. Эта теплота  $\Delta q_{\text{потерь}}$ , с одной стороны, есть сумма теплоты, передаваемой в системе холодному источнику (она обозначается всегда  $q_2$ ), и потерь теплоты, обусловленных необратимостью процесса  $\Delta q_{\text{необр}}$ , рассчитываемая по уравнению Гюи – Стодолы (3.28):

$$\Delta q_{\text{потерь(общие)}} = q_2 + \Delta q_{\text{необр}} \quad (5.13)$$

С другой стороны, общие потери теплоты  $\Delta q_{\text{потерь(общие)}}$  представляют собой разность термодинамической работы цикла  $l_{\text{цикла}}$  и полезной работы процесса  $l_{\text{полезн}}$ :

$$\Delta q_{\text{потерь(общие)}} = l_{\text{цикла}} - l_{\text{полезн}} \quad (5.14)$$

Подставляя в (5.14) выражения для работы цикла и полезной работы из соотношений (2.5) и (5.11), получим

$$\Delta q_{\text{потерь(общие)}} = \eta_t q_1 - \eta_{\text{эф}} q_1 = (\eta_t - \eta_{\text{эф}}) q_1 \quad (5.15)$$

Так как максимальная работа цикла может быть получена только в обратимом цикле Карно, то в уравнении (5.15) вместо  $\eta_t$  следует поставить  $\eta_{\text{карно}}$  – КПД цикла Карно. Поскольку в обратимых циклах работа цикла равна теплоте цикла, а следовательно, и потери теплоты равны потерям работоспособности ( $\Delta q_{\text{потерь(общие)}} = \Delta l_{\text{полезн}}$  (см. п. 3.5), то

$$\Delta l_{\text{полезн}} = (\eta_{\text{карно}} - \eta_{\text{эф}}) q_1 \quad (5.16)$$

В соответствии с уравнением Гюи – Стодолы потеря полезной работы  $\Delta l_{\text{полезн}} = T_0 \Delta S_{\text{системы}}$ , а изменение энтропии системы в процессе складывается из изменений энтропий  $i$ -подсистем, поэтому

$$T_0 \Delta S_{\text{системы}} = T_0 \cdot \sum_i \Delta S_i = (\eta_{\text{карно}} - \eta_{\text{эф}}) q_1, \quad (5.17)$$

откуда после преобразований получим

$$\eta_{\text{эф}} = \eta_{\text{карно}} - (T_0 \cdot \sum_i \Delta S_i) / q_1 \quad (5.18)$$

При термодинамическом анализе химико-технологических систем, в отличие от подавляющего числа систем в энергетике, машиностроении, имеется много технологических аппаратов (реакторов, теплообменников и др.), в которых никакой работы не производится. В то же время в них имеют место большие потери на необратимость процессов, поэтому, несмотря на большие трудности, эти потери должны быть учтены. Они учитываются через расчет изменения энтропии.

Очевидно, что потеря работоспособности всей системы складывается из потерь работоспособности ее подсистем, поэтому зная потери в подсистемах, нетрудно выявить подсистемы, существенно снижающие эффективность функционирования всей системы (всего производства, всей сложной машины, установки и т. д.), а затем наметить пути усовершенствования. Поскольку при переходе от одной подсистемы к другой в технологическом процессе количество входящей в очередную подсистему эксергии непрерывно уменьшается из-за потерь эксергии, то  $\eta_{эф}$  всей системы будет равен произведению  $\eta_{эф}(i)$  подсистем:  $\eta_{эф} = \sum_i \eta_{эф}(i)$ , а с учетом термического КПД цикла

$$\eta_{эф} = \eta_t \cdot \sum_i \eta_{эф}(i). \quad (5.19)$$

### *Эксергический метод*

*Эксергический метод* анализа эффективности реальных открытых (проточных) термодинамических процессов, в том числе и процессов химической технологии, был предложен примерно 50 лет назад. Метод оказался пригодным для анализа как циклических, так и разомкнутых процессов. Более того, каждый элемент сложной системы оказалось возможным рассматривать как самостоятельную подсистему и суммировать результаты для подсистем, получая конечные результаты для всей системы в целом.

Сущность эксергического метода заключается в установлении термодинамического совершенства реальных процессов и установок путем расчета эксергических потерь, вызванных необратимостью. Для оценки влияния необратимости используется два подхода:

- 1) метод эксергических потоков, чаще всего используемый и для анализа эффективности функционирования химико-технологических процессов и установок;
- 2) метод эксергических потерь.

Метод эксергических потоков основан на составлении баланса эксергии для проточной системы и вычислении эксергического КПД. Эксергический баланс предусматривает равенство входящих в систему потоков эксергий и выходящих потоков эксергий. Учитываются все виды эксергий  $\mathcal{E}_i$  любых энергетических потоков, а также все работы  $L_i$ , если они совершаются в системе, и эксергические потери  $D_i$ , связанные с необратимостью процессов:

$$\sum_{i=1}^{i=n} \mathcal{E}i(\text{вход}) = \sum_{i=1}^{i=n} \mathcal{E}i(\text{выход}) + \sum_{i=1}^{i=n} Li + \sum_{i=1}^{i=n} Di. \quad (5.20)$$

Потоки эксергии наглядно изображаются диаграммами. На таких диаграммах входящие в систему потоки эксергии изображаются с одним штрихом ( $\mathcal{E}_i'$ ), выходящие – с двумя штрихами ( $\mathcal{E}_i''$ ), потери эксергии –  $D_i$ . Ширина потока эксергии соответствует абсолютному значению ее. Потери эксергии показываются штриховкой, квадратами – условные границы подсистем. Штриховка внутри квадрата соответствует внутренним потерям эксергии, вне квадрата – внешним потерям эксергии.

В качестве примера представим здесь эксергическую диаграмму (рис. 5.2) компрессионной холодильной установки, схема которой приведена в п. 7.2, там же дано подробное описание самой установки.

В систему поступает электрическая эксергия  $\mathcal{E}_{дв}'$ . Это физическая эксергия, она равна электрической мощности электродвигателя  $I$  поршневого компрессора  $II$ , поскольку не характеризуется энтропией. В электродвигателе происходит некоторая потеря эксергии  $D_{дв}$  за счет рассеяния энергии в самом двигателе и в приводе его. Оставшаяся эксергия  $\mathcal{E}_{дв}'' = \mathcal{E}_{дв}' - D_{дв} = \mathcal{E}_{пн}'$  поступает в компрессор, сюда же приходит эксергия  $\mathcal{E}_{тн}''$  теплоносителя, приходящего из испарителя, так что в компрессор приходит  $\mathcal{E}_{пн}' = \mathcal{E}_{тн}'' + \mathcal{E}_{дв}''$ . Эта суммарная эксергия преобразуется в компрессоре в эксергию сжатых паров теплоносителя. В компрессоре также идет некоторая потеря эксергии  $D_{пн}$ .

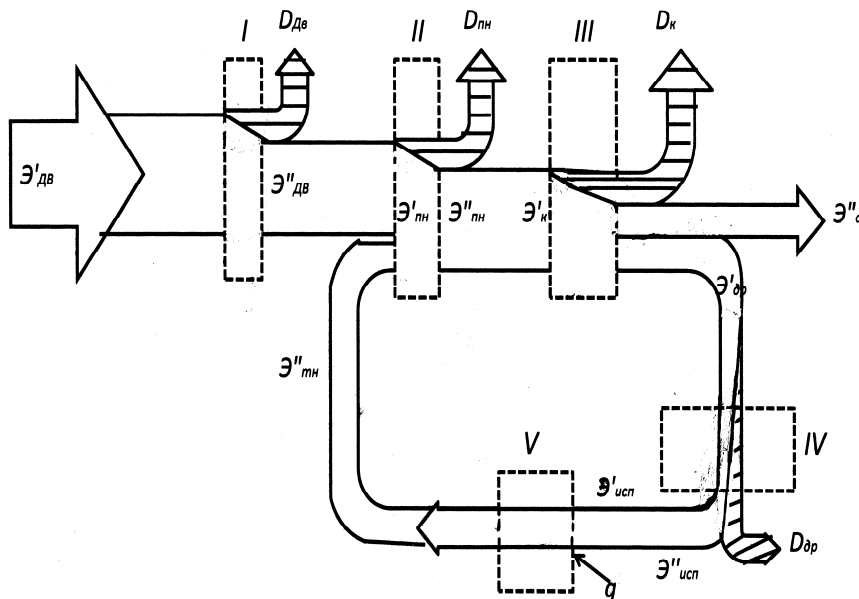


Рис. 5.2. Диаграмма потоков эксергии в компрессионной холодильной установке

Очевидно, что на входе в конденсатор *III* поступает эксергия  $\mathcal{E}_k' = \mathcal{E}_{\text{пн}}'' = \mathcal{E}_{\text{пн}}' - D_{\text{пн}}$ . В конденсаторе будут потери эксергии  $D_k$ , связанные с теплопередачей при конечной разности температур между теплоносителем и внешним приемником теплоты. Эти потери велики, так как при конденсации паров выделяется много тепла и оно совсем уходит из системы. Выходящая из конденсатора эксергия в промышленных теплонасосных установках большей частью используется как полезный источник теплоты  $\mathcal{E}_q''$ , остальная ее часть  $D_k$  безвозвратно теряется. В домашних холодильниках вся  $\mathcal{E}_q'' \approx 0$ .

Оставшаяся эксергия из конденсатора поступает в дроссель:  $\mathcal{E}_{\text{др}}' = \mathcal{E}_k'' - \mathcal{E}_q'' = \mathcal{E}_k' - \mathcal{E}_q'' - D_k$ . В дросселе возникают потери эксергии от необратимости процесса дросселирования  $D_{\text{др}}$ , и в испаритель из дросселя поступает эксергия  $\mathcal{E}_{\text{исп}}' = \mathcal{E}_{\text{др}}'' = \mathcal{E}_{\text{др}}' - D_{\text{др}}$ . На испарение теплоносителя требуется энергия. В форме теплового потока она поступает из окружающей среды – охлаждаемой камеры холодильника, обозначим ее  $\mathcal{E}_q'$ . Поэтому общая эксергия, поступающая в испаритель,  $\mathcal{E}_{\text{исп}}' = \mathcal{E}_{\text{др}}'' + \mathcal{E}_q' = \mathcal{E}_{\text{др}}' - D_{\text{др}} + \mathcal{E}_q'$ . В испарителе тоже происходят потери эксергии за счет испарения теплоносителя  $D_{\text{исп}}$ , однако по величине она равна поступающей на испарение теплоте ввиду постоянства температуры процесса испарения, так что  $D_{\text{исп}} \approx 0$ . Так что фактически  $\mathcal{E}_{\text{исп}}'' = \mathcal{E}_{\text{исп}}'$ .

Эксергический баланс рассмотренной холодильной установки после подставления значений эксергий в уравнение (5.20) и несложных алгебраических преобразований будет иметь вид:

$$\mathcal{E}_{\text{дв}}' + \mathcal{E}_q' = \mathcal{E}_q'' - (D_{\text{дв}} + D_{\text{пн}} + D_k + D_{\text{др}} + D_{\text{исп}}). \quad (5.21)$$

Термодинамическое совершенство системы, как указывалось выше, характеризуется эксергическим КПД  $\eta_{\mathcal{E}}$ :

$$\eta_{\mathcal{E}} = \mathcal{E}_{\text{полезн}} / \mathcal{E}_{\text{затр}}, \quad (5.22)$$

где  $\mathcal{E}_{\text{полезн}}$  – полезно использованная эксергия, а  $\mathcal{E}_{\text{затр}}$  – общие затраты в процессе эксергия. Применительно к термодинамическому процессу, для которого эксергические потоки изображены на диаграмме рис. 3.2, уравнение (5.21) запишется в виде

$$\eta_{\mathcal{E}} = \frac{\sum \mathcal{E}(\text{дв}) + \mathcal{E}(q) - (D_{\text{дв}} + D_{\text{пн}} + D_k + D_{\text{др}})}{\sum \mathcal{E}(\text{дв}) + \mathcal{E}(q)}. \quad (5.23)$$

Для реальных процессов  $\eta_{\mathcal{E}} < 1$  всегда. Если же подведенная к системе эксергия полностью теряется, то  $\eta_{\mathcal{E}} = 0$ .

Эксергический коэффициент, рассчитанный для термодинамической системы любого назначения, позволяет: **1)** объективно сравнить между собой различные варианты этой системы и выбрать наиболее эффективный; **2)** по абсолютной величине коэффициента определить целесообразность усовершенствования процесса; **3)** выявить основные источники потерь эксергии, а следовательно и энергии; **4)** наметить возможные пути снижения потерь и определить пути создания более эффективных процессов.

Эксергические потери – это невозвратимые потери энергии. Определение причин этих потерь и их количественная оценка – важнейшая задача анализа любых термодинамических систем от элементарных двигателей внутреннего сгорания до сложнейших химико-технологических систем.

В химической технологии накоплен определенный опыт использования эксергического анализа применительно к различным производствам, например, к производству аммиака, метанола, азотной кислоты и других. Ценность эксергического анализа существенно возрастает в сочетании с экономической оценкой технических решений.

*Метод эксергических потерь* также основан на расчете суммарных потерь эксергии в системе. Расчет проводится для каждой подсистемы (узла, установки и т.п.) по уравнению Гюи – Стодолы (3.37) или (частный случай) по уравнению (3.39). Следует иметь в виду, что в сложных химико-технологических системах наряду с подсистемами с необратимостью практически всегда имеются технологические аппараты, в которых никакой полезной работы не производится, но могут иметь место большие потери на необратимость по причине протекания химических реакций, разности температур и другого. Вследствие аддитивности энтропии и эксергии и постоянства температуры окружающей среды общая потеря эксергии будет равна сумме эксергетических потерь в подсистемах. Ясно, что этот путь применим для любых термодинамических систем.

Сначала рассчитывают частные коэффициенты эксергических потерь  $k_{\mathcal{E}(i)}$  для каждой подсистемы по уравнению

$$k_{\mathcal{E}(i)} = \Delta \mathcal{E}_i / \mathcal{E}_{\text{вход}}(i), \quad (5.24)$$

где  $\Delta \mathcal{E}_i$  – потери эксергии в  $i$ -подсистеме, а  $\mathcal{E}_{\text{вход}}(i)$  – полная эксергия, вводимая в систему. По величине  $k_{\mathcal{E}(i)}$  судят о том, в какой из подсистем происходят наибольшие потери эксергии.



Относительное влияние необратимости процессов в отдельной подсистеме на снижение общей термодинамической эффективности системы характеризуется коэффициентом эксергетических потерь подсистемы  $K_{\text{Э}}(i)$ :

$$K_{\text{Э}}(i) = \Delta \mathcal{E}_i / \mathcal{E}_{\text{вход}}, \quad (5.25)$$

где  $\mathcal{E}_{\text{вход}}$  – суммарная эксергия, вводимая в систему. По значению  $K_{\text{Э}}$  судят о вкладе в общие потери эксергии каждой подсистемы. Анализируя полученные значения  $K_{\text{Э}}(i)$  и  $k_{\text{Э}}(i)$ , принимают решения о путях уменьшения эксергетических потерь в каждой из подсистем и в системе в целом.

Нетрудно сообразить, что эксергетический КПД  $\eta_{\text{Э}}$  связан коэффициентами эксергетических потерь  $K_{\text{Э}}(i)$  простым соотношением

$$\eta_{\text{Э}} = 1 - \sum_{i=1}^{i=n} K_{\text{Э}}(i). \quad (5.26)$$

*Далее в этой и последующих главах настоящего пособия I закон термодинамики для открытых систем, как и II закон термодинамики, будет применен к различным типам термодинамических систем и процессам. Достаточно внимания будет уделено термодинамическому анализу таких систем в целях повышения эффективности их функционирования. Как уже отмечалось выше, основной упор будет сделан на производство энергии, в первую очередь – электрической. Изложенные выше методы термодинамического анализа **применимы** и к химико-технологическим системам и процессам, естественно – с учетом подходов, развиваемых в химической термодинамике.*

### **5.3. Процессы сжатия газов и паров. Компрессоры**

Компрессором называют термомеханическую машину, предназначенную для сжатия различных газов и паров, и процесс нагнетания состоит в повышении давления, сопровождающимся уменьшением объема. В компрессорах, таким образом, затрачиваемая извне энергия превращается в энергию сжатого газа. Наибольшее распространение получили механические компрессоры, к которым энергия извне подается в виде работы электрических сил.

В современной технике компрессоры получили широкое распространение. Их используют в химической промышленности, машиностроении, металлургии, на железных дорогах, в авиации, в газотур-

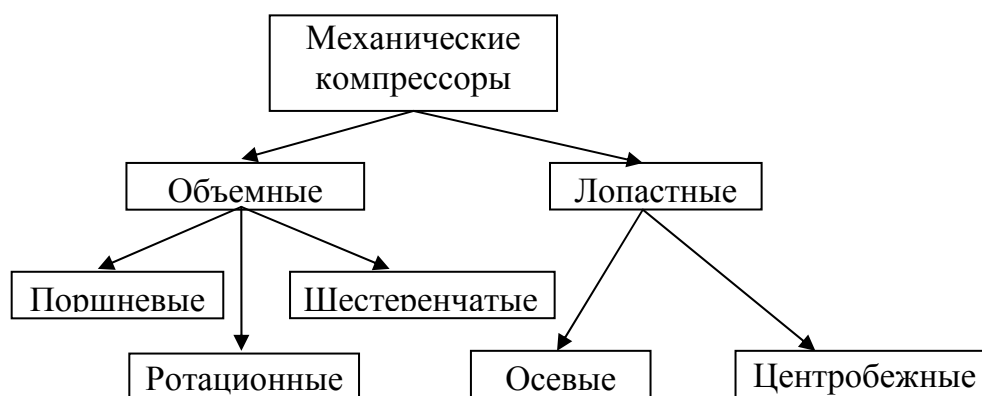
бинных установках, в пищевой промышленности, для холодильников, для получения сжиженных газов и паров и т.п.

Все механические компрессоры в зависимости от конструктивного оформления и принципа действия делятся на 2 группы: объемные и лопастные (рис. 5.3).

В объемных компрессорах повышение давления достигается непосредственно за счет уменьшения объема газа или пара путем сближения ограничивающих газ стенок. Они подразделяются на поршневые, шестеренчатые и ротационные.

В лопастных компрессорах, которые делят на центробежные и осевые, сжатие газа происходит в два этапа: сначала газу за счет вращения ротора в лопаточных каналах турбины сообщается значительная скорость, а затем в специальных каналах – диффузорах кинетическая энергия потока преобразуется в потенциальную, то есть повышение давления происходит за счет уменьшения скорости потока.

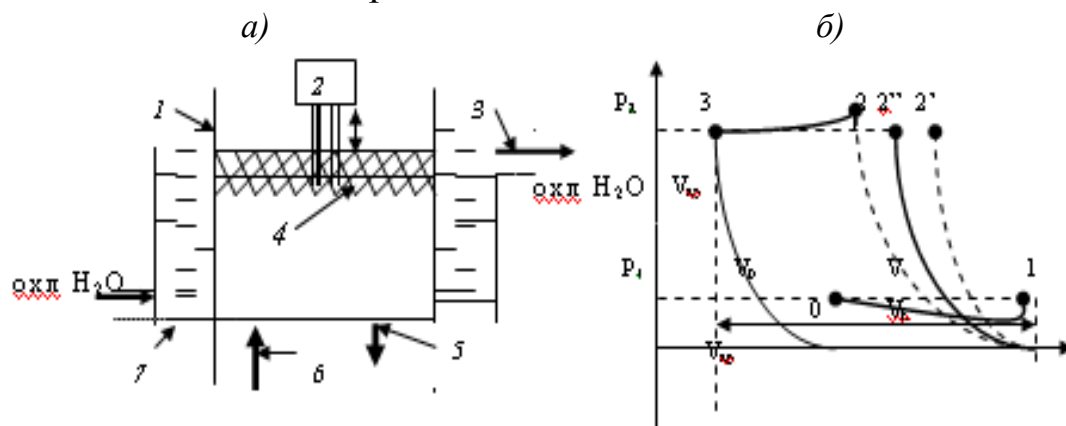
Несмотря на различные принципы работы компрессоров и их большие конструктивные отличия, термодинамические основы нагнетания газов (паров) общие для всех типов компрессоров. Процессы в компрессорах описываются одними и теми же уравнениями. Поэтому рассмотрим работу наиболее простого одноступенчатого поршневого компрессора, в котором все явления сжатия газа хорошо изучены и наглядны.



**Рис. 5.3.** Классификация механических компрессоров

Поршневой компрессор (рис. 5.4, а) состоит из цилиндра 1 с пустотелыми стенками, в которых циркулирует охлаждающая вода, и поршня 2, связанного с помощью кривошипно-ползункового механизма с источником механической работы, обычно электродвигате-

лем. В крышке цилиндра помещены всасывающий 3 и нагнетательный 4 клапаны, открывающиеся автоматически под действием изменения давления в цилиндре.



**Рис. 5.4.** Схема одноступенчатого поршневого компрессора (а) и теоретическая индикаторная диаграмма процесса получения сжатого газа в этом компрессоре (б).

Рабочий процесс компрессора совершается за один оборот вала или два хода поршня. При ходе поршня вправо открывается всасывающий клапан, и в цилиндр поступает рабочее тело – воздух, газ или пар. При обратном движении поршня всасывающий клапан закрывается, происходит сжатие газа до заданного давления и нагнетание его в резервуар, из которого газ направляется к потребителям. После этого наступает повторение указанных процессов. Конечное давление определяется пружиной, установленной на нагнетательном клапане.

Цель термодинамического расчета компрессора – определение затрачиваемой удельной работы на получение сжатого газа и, как следствие, определение мощности приводного двигателя.

В общем уравнении (5.7) для потока и в выражении (5.6) для располагаемой работы техническая работа есть работа нагнетания, взятая со знаком «минус», так как она затрачивается ( $l_{\text{техн}} = -l_{\text{нагнет}}$ ).

Теплота  $q_{\text{внешн}} = -q_{\text{охл}}$ , так как газ при сжатии нагревается и его надо охлаждать. Различием кинетической и потенциальной энергий газа на входе и на выходе можно пренебречь (считать равными нулю). Тогда I закон термодинамики для процесса нагнетания газов и паров запишется в виде

$$l_{\text{нагнет}} = \Delta h + q_{\text{охл}}. \quad (5.27)$$

Уравнение (5.27) – основное уравнение процесса нагнетания.

На рис. 5.4, б показана так называемая *индикаторная диаграмма* процесса получения сжатого газа в компрессоре. Жирной линией изображена действительная индикаторная диаграмма, пунктиром – теоретическая индикаторная диаграмма.

Наполнение цилиндра газом при всасывании происходит при постоянном давлении  $P_1$  и изображается линией  $0 - 1$ . Сжатие газа может быть изотермическим (линия  $1 - 2$ ), адиабатическим (линия  $1 - 2'$ ) или политропическим (линия  $1 - 2''$ ). Нагнетание газа идет по линии  $2 - 3$  при постоянном давлении  $P_2$ . Следует специально подчеркнуть, что линии всасывания  $0 - 1$  и нагнетания  $2 - 3$  не изображают термодинамические процессы, так как состояние рабочего тела остается неизменным, изменяется только количество рабочего тела. По этой причине индикаторная диаграмма компрессора не соответствует термодинамической диаграмме в координатах  $P - V$  для закрытой системы, у которой масса остается неизменной. В начале следующего цикла всасывание – нагнетание давление  $P_2$  теоретически мгновенно падает до  $P_1$ , и далее повторяется весь рабочий процесс сжатия газа.

Как видно из теоретической индикаторной диаграммы, затраченная работа на получение сжатого газа численно равна площади  $01230$  при изотермическом процессе сжатия. Она меньше, чем при политропном сжатии газа (площадь  $012''30$ ) и особенно при адиабатическом сжатии (площадь  $012'30$ ). Вся энергия, подводимая в форме работы в изотермическом процессе, отводится от газа в форме теплоты. В адиабатическом процессе эта энергия полностью идет на изменение энтальпии газа. При политропном сжатии работа принимает промежуточное значение.

При изотермическом, адиабатическом и политропном сжатии теоретическая работа компрессора рассчитывается по уравнениям

$$\begin{aligned} l_o(\text{изотерм}) &= RT_1 \ln(P_2/P_1); \\ l_o(\text{адиабат}) &= [k/(k-1)] RT_1 \{(P_2/P_1)^{(k-1)/k} - 1\}; \\ l_o(\text{политроп}) &= [n/(n-1)] RT_1 \{(P_2/P_1)^{(n-1)/n} - 1\}. \end{aligned} \quad (5.28)$$

В этих уравнениях  $k$  – показатель адиабаты,  $n$  – показатель политропы. Количество теплоты, которое должно быть отведено при изотермическом сжатии газа,  $q = l_o$ ; при адиабатном сжатии  $q = 0$ ; при политропном сжатии

$$Q_{\text{политроп}} = c_v \cdot \frac{n-k}{n-1} \cdot (T_2 - T_1). \quad (5.29)$$

Чтобы уменьшить работу сжатия, необходимо процесс сжатия газа приблизить к изотермическому. Это ясно из рис. 5.4, б). Поэтому требуется отводить тепло от сжимаемого газа в цилиндре компрессора, что достигается путем охлаждения наружной поверхности цилиндра водой, пропускаемой через рубашку компрессора. Охлаждение дает возможность проводить реальные процессы сжатия газа по политропе с показателем политропы  $n = 1,18 \dots 1,20$ . Это уже не так далеко от изотермического режима. У компрессоров небольшой производительности вместо охлаждения цилиндра водой стенки цилиндра делают ребристыми с целью увеличения поверхности теплообмена, а ребра интенсивно обдувают воздухом для более быстрого охлаждения.

Фактическая индикаторная диаграмма отличается от теоретической (см. рис. 5.4, б). Причин отличия несколько. Прежде всего это наличие потерь на дросселирование в клапанах при нагнетании и всасывании; за счет дросселирования всасывание газа происходит при давлении в цилиндре, меньшем давления среды, из которой происходит всасывание, а нагнетание происходит при давлении, большем давления в нагнетательном трубопроводе. Эти потери возрастают с увеличением частоты вращения ротора компрессора.

Второе отличие фактической и теоретической диаграмм обусловлено наличием в компрессоре так называемого «вредного пространства»  $V_{вр}$  – некоторого свободного объема в цилиндре, остающегося при движении поршня. Объем этого «вредного пространства» составляет 4 – 10 % от рабочего объема цилиндра. Процесс расширения при всасывании сжатого газа, остающегося во вредном пространстве, на индикаторной диаграмме (рис. 5.4, б) изображается линией 0 – 4. Вредное пространство уменьшает количество засасываемого газа и тем самым уменьшает производительность компрессора.

Третье отличие действительной и теоретической диаграмм обусловлено теплообменом между газом и стенками цилиндра.

Теоретическая работа идеального компрессора минимальна. Действительную работу  $l_{факт}$  реального компрессора находят делением идеальной работы  $l_o$  на произведение изотермического ( $\eta_{из}$ ), адиабатического ( $\eta_{ад}$ ) или политропного ( $\eta_{политроп}$ ) КПД на механический КПД ( $\eta_{мех}$ ) и на КПД заполнения ( $\eta_{заполн}$ ), учитывающий «вредное пространство» цилиндра:

$$\begin{aligned} l_{факт} &= l_o / (\eta_{из} \cdot \eta_{мех} \cdot \eta_{заполн}) = l_o / (\eta_{ад} \cdot \eta_{мех} \cdot \eta_{заполн}) = \\ &= l_o / (\eta_{политроп} \cdot \eta_{мех} \cdot \eta_{заполн}) = l_o / \eta_{эф}. \end{aligned} \quad (5.30)$$

Произведение изотермического, адиабатического или политропного КПД на механический КПД и КПД заполнения называют эффективным КПД компрессора  $\eta_{\text{эф}}$ . Значение  $\eta_{\text{политроп}}$  близко к 0,9,  $\eta_{\text{мех}}$  примерно равно 0,8, а  $\eta_{\text{заполн}} \approx 0,85$ , так что  $\eta_{\text{эф}}$  реального компрессора составляет около 0,6.

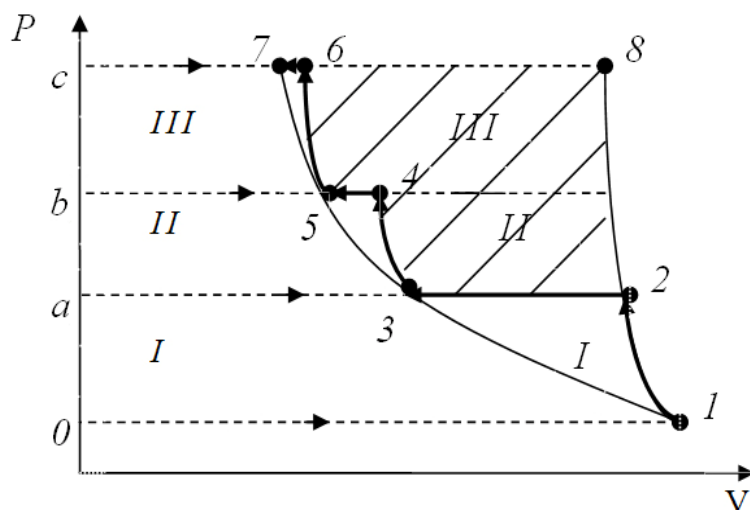
Мощность двигателя компрессора равна действительной (фактической) работе компрессора, умноженной на его производительность.

Для получения газов высокого давления используют многоступенчатые компрессоры, в которых сжатие газа осуществляется политропно в нескольких последовательно соединенных цилиндрах с промежуточным охлаждением газа после каждой ступени сжатия. Наиболее выгодным оказывается многоступенчатое сжатие в случае, если отношение давлений в каждой ступени принимается одинаковым для всех ступеней. Применение сжатия в нескольких цилиндрах понижает отношение давлений в каждом из них и повышает КПД заполнения. Промежуточное охлаждение газа после каждой ступени улучшает условия смазки поршня в цилиндре, повышая тем самым механический КПД. Все это уменьшает расход электроэнергии на привод компрессора.

На рис. 5.5 приведена идеальная индикаторная диаграмма трехступенчатого компрессора. Линия  $0 - 1$  – линия всасывания в первую ступень;  $1 - 2$  – политропный процесс сжатия в первой ступени;  $2 - 3 - a$  – линия нагнетания в первой ступени в первый охладитель;  $a - 3$  – линия всасывания во вторую ступень;  $3 - 4$  – политропный процесс сжатия во второй ступени;  $4 - 5 - б$  – линия нагнетания во второй ступени во второй охладитель;  $б - 5$  – линия всасывания в третью ступень;  $5 - 6$  – политропный процесс сжатия в третьей ступени;  $6 - 7 - c$  – линия нагнетания в третьей ступени на производство потребителю. Линии  $2 - 3$ ,  $4 - 5$  и  $6 - 7$  изображают уменьшение объема газа в процессе при постоянном давлении от охлаждения в первом, втором и третьем охладителях, соответственно. Охлаждение газа во всех охладителях производится до одной и той же температуры, равной начальной  $T_1$ , поэтому температуры газа в точках 1, 3, 5 и 7 одинаковы и лежат на изотерме  $1 - 3 - 5 - 7$ .

При одинаковых отношениях давлений на всех ступенях ( $P_2/P_1 = P_4/P_3 = P_6/P_5$ ), равенстве начальных температур ( $T_1$ ) и равенстве показателей политропы  $n$  в уравнении состояния ( $P \cdot V^n = \text{const}$ ) будут

равны между собой и конечные температуры газа в отдельных ступенях компрессора:  $T_2 = T_4 = T_6$ .



**Рис. 5.5.** Идеальная индикаторная диаграмма трехступенчатого компрессора

Вся работа на привод трехступенчатого компрессора при политропном сжатии газа в каждой ступени численно равна площади  $0123456c0$ . Если бы процесс сжатия газа от начального давления  $P_1$  до конечного давления  $P_6$  осуществлялся политропно в одну ступень, то работа на привод компрессора была бы численно равна площади  $018c0$ . Ясно, что при переходе от одноступенчатого сжатия к трехступенчатому получается экономия работы, численно равная площади  $2345682$  (на рис. 5.5 эта площадь заштрихована). Ступенчатое сжатие, таким образом, оказывается энергетически выгодным, к тому же оно приближает рабочий процесс к изотермическому.

#### **5.4. Течение газов и паров. Сопла, диффузоры и дроссели**

Процесс течения газов (паров) широко используется в технике: в компрессорах, в газовых и паровых турбинах, в камерах сгорания различных двигателей, в теплообменниках, в реакторах и т.д.

Относительно короткие каналы, в которых при течении газа возрастает скорость движения и происходит падение давления, называются *соплами*. Если же в канале происходит уменьшение скорости движения газа и увеличение давления, то такие каналы называют *диффузорами*. Сопла и диффузоры бывают суживающимися и расширяющимися.

Когда на пути движения потока газа (пара) имеется резкое сужение канала (например, не полностью открыты задвижка, вентиль или кран, имеется перегородка с отверстиями – фильтр и т.п.), то это сужение создает местное сопротивление потоку. В местах сужения скорость движения потока заметно возрастает, а давление падает. За сужением скорость потока уменьшается до первоначальных величин, давление восстанавливается, хотя и не полностью. Явление понижения давления потока в результате его прохождения через местное сопротивление без совершения внешней работы называется *дросселированием*.

В основе термодинамического анализа процессов течения и дросселирования газов и паров лежит основное уравнение потока (5.7):

$$\begin{aligned} \Delta h &= q_{\text{внеш}} - l_o; \quad q_{\text{внеш}} = \Delta h + l_o; \\ l_o &= l_{\text{техн}} + \Delta(w^2/2) + \Delta(g \cdot h). \end{aligned} \quad (5.31)$$

Так как сопла, диффузоры и дроссели представляют собой короткие каналы и время пребывания в них потока газа (пара) незначительно, то теплообменом рабочего тела со стенками канала можно пренебречь, и процесс течения считать адиабатическим:  $q_{\text{внеш}} = 0$ . Техническая работа в них тоже не совершается – стенки канала неподвижны, канал не изменяет своего объема, следовательно, и  $l_{\text{техн}} = 0$ . Изменением потенциальной энергии рабочего тела из-за ее очень малой величины также можно пренебречь:  $\Delta(g \cdot h) = 0$ . Тогда термодинамическое уравнение потока (5.31) запишется в форме

$$\Delta h = \Delta(w^2/2), \quad (5.32)$$

то есть убыль энтальпии рабочего тела при истечении его через сопло расходуется только на изменение кинетической энергии потока, т.е. на изменение скорости течения газа (пара).

В большинстве случаев  $w_2 \gg w_1$ , поэтому раскрывая соотношение (5.32), имеем

$$w_2 = \sqrt{2 \cdot \Delta h}. \quad (5.33)$$

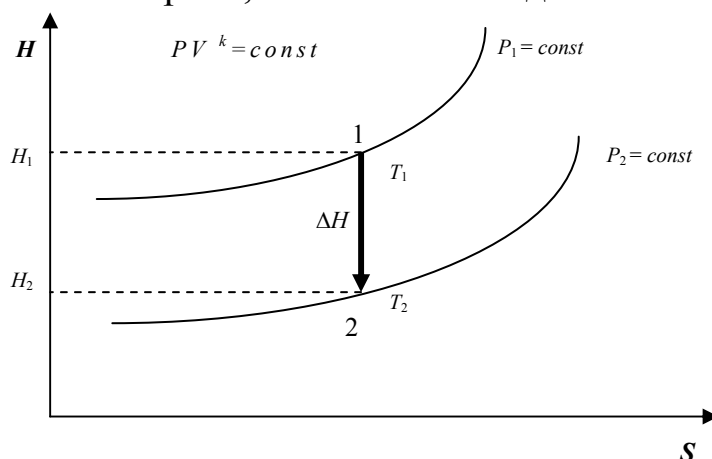
Величину  $\Delta h$  в рассматриваемом случае называют располагаемым теплоперепадом, что на  $HS$ -диаграмме течения газа с небольшой (дозвуковой) скоростью из суживающегося сопла изображается вертикальной прямой 1 – 2 (рис. 5.6). Точка 1 характеризует начальное состояние газа, оно определяется пересечением изобары  $P_1 = \text{const}$  и изотермы  $T_1 = \text{const}$ . Конечное состояние газа – точка 2 на изобаре  $P_2 = \text{const}$  и изотерме  $T_2 = \text{const}$ .



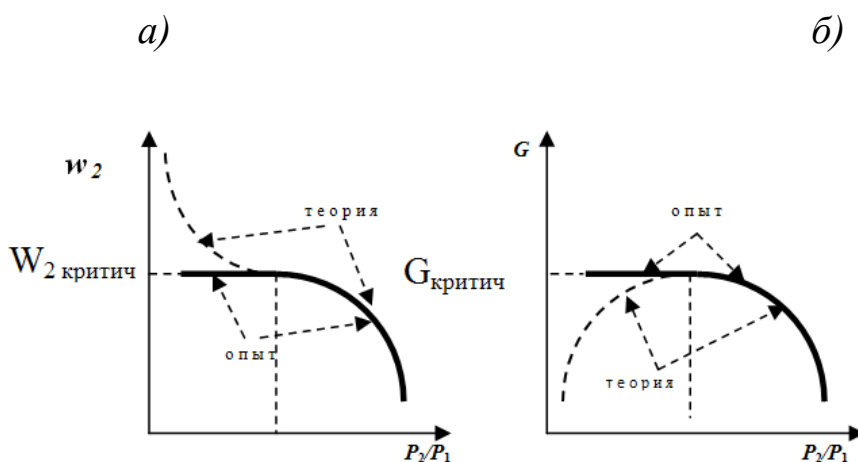
Из рис. 5.6 ясно, что величина располагаемого теплоперепада  $\Delta H = H_2 - H_1$  определяется разницей давлений газа на входе и выходе из сопла, а в соответствии с уравнением (5.33) от соотношения этих давлений будет зависеть скорость газа на выходе из сопла.

При решении задач, связанных с течением газов через сопла и диффузоры, обычно определяют скорость течения и расход рабочего тела – количество газа, вытекающего за единицу времени, в зависимости от перепада давлений  $P_2/P_1$  (рис. 5.7).

Сравнение теории с экспериментом показывает, что в соплах достигается некоторая *критическая скорость газа на выходе* и *критический расход* при вполне определенном *критическом перепаде давлений*. Эти критические значения устанавливаются экспериментально, они не предсказываются теорией, но им легко найдено объяснение.



**Рис. 5.6.** Диаграмма адиабатного процесса течения газов (паров) из суживающегося сопла



**Рис. 5.7.** Зависимость скорости истечения (а) и расхода (б) газа в сопле от перепада давления на входе  $P_1$  и выходе  $P_2$

Все дело в том, что давление газов изменяется со скоростью звука – это хорошо известный из физики факт. Как только скорость выхода газа из сопла достигает скорости звука, расход газа и скорость течения остаются постоянными, их значения определяются через показатели адиабаты  $k$  и вычисляются по соотношениям

$$w_2(\text{критич}) = \sqrt{2 P_1 \cdot v_1 \cdot k / (k+1)} \quad (5.34)$$

$$Q(\text{критич}) = f \cdot \sqrt{2 (P_1 / v_1) \cdot k / (k+1) \cdot [2 / (k+1)]^{2/(k-1)}}, \quad (5.35)$$

где  $f$  – сечение канала на входе сопла.

Термодинамический анализ течения газов в соплах показывает, что в смысле экономичности и эффективности работы наиболее удобны сопла Лавалья. Сопла Лавалья – комбинация сначала сужающегося, а затем расширяющегося сечения.

В сопле Лавалья критическое значение скорости течения газа устанавливается в месте перехода сужения к расширению, а на выходе из расширяющегося сопла достигается скорость течения выше критической, что успешно используется в ракетах и сверхзвуковых самолетах, когда требуется достичь сверхзвуковых, сверхкритических скоростей.

В заключении подраздела рассмотрим кратко процесс дросселирования газов – прохождение газа через короткое суживающееся сечение. Как отмечалось выше, в процессе дросселирования температура газа не меняется, а давление после дросселя снижается. Но это имеет место только для идеальных газов.

У реальных газов при дросселировании изменяется не только давление, но и температура. Явление изменения температуры газа при дросселировании получило название эффекта Джоуля – Томсона. Как показывает опыт и выводится математически из уравнения Ван-дер-Ваальса, знак изменения температуры при дросселировании газа  $(dT/dp)_h$  может быть положительным ( $> 0$ ), отрицательным ( $< 0$ ) или равным нулю ( $= 0$ ), то есть при дросселировании газ может нагреваться, охлаждаться или даже не менять свою температуру.

Состояние газа, при котором  $(dT/dp)_h$  меняет знак, называют *инверсией* газа, а температуру, при которой  $(dT/dp)_h = 0$ , то есть происходит смена знака, – *температурой инверсии*. Значение этой температуры инверсии с достаточной точностью определяется из выражения

$$T_{\text{инверсии}} \cong 6,75 \cdot T_{\text{критич}}, \quad (5.36)$$

где  $T_{\text{критич}}$  – критическая температура газа (пара) в °К. У водорода температура инверсии равна – 55 °С, у гелия – 240 °С, у других распространенных газов – между этими значениями.

Практически для всех газов дросселирование протекает с уменьшением температуры. Адиабатическое дросселирование по этой причине используется в технике для получения низких и сверхнизких температур, для получения сжиженных газов и твердой углекислоты. Для этого газ охлаждают до температуры инверсии любыми способами (см. гл. 7), а ниже температуры инверсии газу дают возможность расширяться и он уже сам охлаждается в соответствии с законом Джоуля – Томсона вплоть до конденсации или даже затвердевания.

Дросселирование – типично неравновесный процесс, в результате которого энтропия рабочего тела возрастает без подвода теплоты, а располагаемая работа безвозвратно теряется.

Для водяного пара  $T_{\text{инверсии}} = 3000 \text{ }^\circ\text{C}$ , поэтому при дросселировании водяного пара его температура всегда понижается. Влажный насыщенный пар в зависимости от начального давления, степени сухости и конечного давления может быть после дросселирования как влажным, так и сухим насыщенным и даже перегретым.

Дроссельные устройства ввиду их простой конструкции и простоты эксплуатации, несмотря на потери энергетической ценности потока, широко используются в технике для регулирования и изменения расходов газов и паров, для получения сжиженных и твердых газов, для достижения низких и сверхнизких температур.

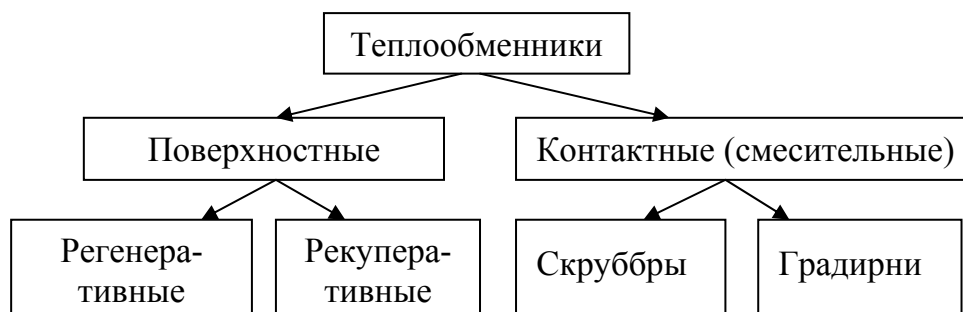
### ***5.5. Термодинамика теплообменных аппаратов***

Теплообменные аппараты – это устройства, в которых теплота от жидкой или газообразной (парообразной) фазы передается другой среде либо непосредственно при смешении, либо через стенку. В химической промышленности – это разнообразные теплообменники, подробно изучаемые в курсе «Процессы и аппараты химических производств».

В качестве теплоносителей в теплообменниках используются жидкости, газы и пары в широком диапазоне давлений и температур. Рис. 5.8 иллюстрирует классификацию основных теплообменников.

В регенеративных теплообменниках теплота горячих газов сначала аккумулируется в теплоемкой насадке из кирпича, металлических шаров или листов и тому подобном путем пропускания (продувания) горячего газа через насадку. Затем эта горячая насадка отдает тепло холодному теплоносителю. Простейший пример таких теплообменников – парные в обычных банях.

В рекуперативных аппаратах тепло от горячего теплоносителя передается холодному теплоносителю через разделяющую их стенку. К ним относятся паровые котлы, различные подогреватели и конденсаторы, приборы центрального отопления и т.д.



**Рис. 5.8.** Классификация основных теплообменников

В смесительных аппаратах передача тепла от горячего к холодному теплоносителю происходит при непосредственном смешении теплоносителей. Эти аппараты применяют главным образом для охлаждения или нагревания газов водой или для охлаждения горячей воды воздухом. Теплообмен здесь сопровождается массообменом, который заключается либо в испарении воды, либо в конденсации водяного пара. Естественно, что определяющим параметром процесса будет поверхность соприкосновения теплоносителей. Для увеличения этой поверхности жидкость распыляется на мелкие капли с помощью форсунок. К таким аппаратам относятся градирни, в которых горячая вода (например в ТЭЦ) охлаждается атмосферным воздухом, и скрубберы, в которых горячие газы различных производств охлаждаются водой.

В теплообменных аппаратах движение холодных и горячих жидкостей и газов (паров) осуществляется по трем схемам: прямотоком ( $\rightarrow$ ), противотоком ( $\leftrightarrow$ ) и поперечным током ( $\rightarrow\uparrow$ ). Встречаются и более сложные схемы движения теплоносителей, но все они сводятся в конечном итоге к этим трем.

Теплообменные аппараты чрезвычайно сильно отличаются друг от друга как по своим конструкциям, размерам и формам, так и по применяемым в них рабочим телам, а также по материалам для их изготовления. Но, несмотря на огромное разнообразие теплообменной аппаратуры, основные положения теплового расчета теплообменных аппаратов остаются общими.

В теплообменных аппаратах техническая работа отсутствует ( $l_{\text{техн}} = 0$ ), скорости потоков горячего и холодного теплоносителей мало различаются ( $w_{\text{гор}} = w_{\text{хол}}$ ), потенциальные энергии теплоносителей

на входе и выходе теплообменника также одинаковы ( $g \cdot h_{\text{вход}} = g \cdot h_{\text{выход}}$ ), так что основное уравнение термодинамики для потока (5.7) применительно к теплообменникам записывается в очень простой форме:

$$q_{\text{внеш}} = h_{\text{выход}} - h_{\text{вход}}, \quad (5.37)$$

т.е. все тепло расходуется только на изменение энтальпии системы.

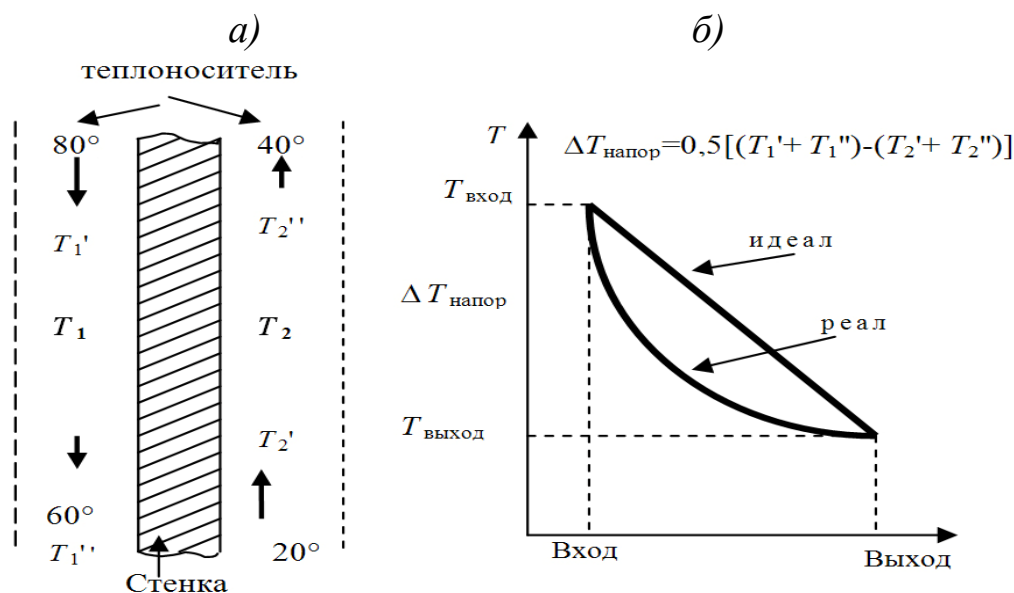
Различают два вида теплового расчета теплообменников:

1) **конструкторский**, целью которого является расчет поверхности теплообменника на основе начальных и конечных параметров теплоносителей, которые обычно задаются или уже известны. На основании такого расчета конструируют теплообменник;

2) **поверочный**, когда конструкция теплообменника уже известна, т.е. задана поверхность теплообмена, и необходимо рассчитать конечные параметры теплоносителей по известным начальным. На основании такого расчета решается вопрос о пригодности выбранного теплообменника для определенного технологического процесса.

Рассмотрим методику *поверочного* расчета теплообменников. Такие расчеты чаще всего выполняются в учебном процессе химических специальностей, в частности – и при переработке пластмасс.

На рис. 5.9, а приведена принципиальная схема теплообменного аппарата с противотоком теплоносителей, а на рис. 5.9, б – теоретическое распределение температуры по ходу движения горячего теплоносителя в теплообменнике.



**Рис. 5.9.** Схематическое изображение противоточного теплообменника (а)

и схема, поясняющая температурный напор в этом теплообменнике (б):

$t$  – температура горячего ( $t_1^{\text{гор}}$ ) и холодного ( $t_2^{\text{хол}}$ ) теплоносителей.

Индекс (') относится к входу теплоносителя, индекс (") – к выходу его;

$\Delta t_{\text{напор}}$  – температурный напор

Основные расчетные уравнения теплообмена при стационарном режиме работы теплообменника:

- уравнение теплопередачи

$$Q = K_{\text{пер}} \cdot F \cdot (t_2 - t_1); \quad (5.38)$$

- уравнения теплового баланса

$$Q = m_1 \cdot \Delta h_1 = m_2 \cdot \Delta h_2; \quad (5.39)$$

$$Q = m_1 \cdot c_1 \cdot (t_1' - t_1'') = m_2 \cdot c_2 \cdot (t_2'' - t_2'); \quad (5.40)$$

$$Q = V_1 \cdot \rho_1 \cdot c_1 \cdot (t_1' - t_1'') = V_2 \cdot \rho_2 \cdot c_2 \cdot (t_2'' - t_2'). \quad (5.41)$$

В этих уравнениях (5.38 – 5.41):  $Q$  – тепловой поток, Вт;  $K_{\text{пер}}$  – коэффициент теплопередачи, Вт/(м<sup>2</sup> · град);  $F$  – площадь поверхности теплообмена, м<sup>2</sup>;  $t_1$  и  $t_2$  – температуры горячего и холодного теплоносителя соответственно, °С;  $m_i$  – масса горячего и холодного теплоносителей, кг;  $V_i$  – объемный расход теплоносителей, м<sup>3</sup>/сек;  $\rho_i$  – плотность теплоносителей, кг / м<sup>3</sup>;  $c_i$  – удельная теплоемкость теплоносителей, кДж / кг · град.;  $t_i'$  и  $t_i''$  – температуры на входе (') и на выходе (") теплообменника, °С;  $i = 1$  или  $2$  – соответственно горячий и холодный теплоноситель;  $h$  – энтальпия теплоносителя, кДж / кг.

Произведение  $V_i \cdot \rho_i \cdot c_i = W_i$  называют водяным, или условным, эквивалентом теплоносителя.

Из уравнений теплового баланса видно, что водяные эквиваленты теплоносителя в теплообменнике обратно пропорциональны температурам горячего и холодного теплоносителей:

$$\Delta t_1 / \Delta t_2 = W_2 / W_1 = W = \text{const}, \quad (5.42)$$

и это соотношение сохраняется для каждого элемента площади поверхности теплообменного аппарата.

В расчетах часто принимается, что температура теплоносителей по ходу теплообменника изменяется линейно, хотя на практике это бывает редко (см. рис. 5.9, б). **Температурным напором**  $\Delta t_{\text{напор}}$  теплообменного аппарата называют разность среднеарифметических величин температур горячего и холодного теплоносителей:

$$\Delta t_{\text{напор}} = (t_1' + t_1'') / 2 - (t_2' + t_2'') / 2. \quad (5.43)$$

По этому уравнению вычисляют температурный напор при линейном изменении температуры теплоносителей.

В реальных теплообменных аппаратах линейности и в помине нет, поэтому в уравнении для температурного напора переходят к

дифференциальным значениям ( $t_i$  берут для произвольного сечения) и после решения дифференциальных уравнений для температурного напора получают так называемый среднелогарифмический температурный напор:

$$\Delta t_{\text{напор}} = (\Delta t' + \Delta t'') / \ln(\Delta t' / \Delta t''). \quad (5.44)$$

В этом уравнении  $\Delta t'$  и  $\Delta t''$  представляют собой, соответственно, разность температур горячего и холодного теплоносителей на входе и на выходе теплообменника:  $\Delta t' = t_1' - t_2'$ ;  $\Delta t'' = t_1'' - t_2''$ . Среднелогарифмический напор несколько меньше, чем обычный среднеарифметический напор, рассчитываемый по уравнению (5.27), однако его использование в расчетах теплообменников позволяет увеличить точность вычислений в 2 – 4 раза: если при использовании среднеарифметического напора расхождение расчетных и эмпирических данных достигает 20 %, то при использовании среднелогарифмического напора это расхождение составляет не менее 5 – 7 %, что вполне приемлемо для подобных вычислений.

Среднеарифметический напор можно использовать в тепловых расчетах теплообменников только при небольших изменениях температур горячего и холодного теплоносителей, что имеет место, когда отношение  $(\Delta t' / \Delta t'') < 2$ .

При поверочном и проектном расчете теплообменников в уравнении теплового баланса, таким образом, необходимо использовать значение среднелогарифмического температурного напора и вместо уравнения (5.22) использовать следующее соотношение

$$Q = K_{\text{пер}} \cdot F \cdot \Delta t_{\text{напор}}. \quad (5.45)$$

Надо заметить, что при одинаковых температурах теплоносителей на входе и выходе теплообменников разной конструкции наибольший тепловой напор получается в теплообменниках с противотоком, наименьший – с прямотоком. По этой причине теплообменники с противотоком по своим размерам заметно меньше, чем теплообменники с прямотоком.

При поверочных расчетах теплообменников поверхность теплообмена, температуры горячего и холодного теплоносителей на входе, иногда и их расход предполагаются заданными. Считается также, что коэффициент теплопередачи  $K_{\text{пер}}$  в уравнениях (5.38) или (5.45) тоже известен, хотя его практически всегда приходится

оценивать методами, излагаемыми в курсе «Процессы и аппараты химических производств». Результат поверочного расчета – нахождение температур горячего и холодного теплоносителя на выходе из теплообменника, количества передаваемой теплоты от горячего к холодному теплоносителю и в некоторых случаях – расход теплоносителей.

В инженерной практике часто ограничиваются приближенными поверочными расчетами. Принимают, что известные температуры теплоносителей в теплообменнике изменяются по линейному закону. Зная поверхность теплообмена  $F$  и оценив коэффициент теплопередачи  $K$ , находят тепловой поток:

$$Q = K_{\text{пер}} \cdot F \cdot [(t_1' + t_1'') / 2 - (t_2' + t_2'') / 2]. \quad (5.46)$$

Далее из уравнений теплового баланса (5.40) и (5.41) вычисляют температуры горячего и холодного теплоносителей  $t_1''$  и  $t_2''$ , их новые значения вновь подставляют в уравнение (5.46). После алгебраического преобразования получают уточненное значение  $Q$ :

$$Q = (t_1' - t_2') / \{ [1 / (K_{\text{пер}} \cdot F) + 1 / (2m_1 \cdot c_1) + 1 / (2m_2 \cdot c_2)] \}. \quad (5.47)$$

Так получают новое, более точное значение теплового потока, чем оно было рассчитано по уравнению (5.46). Подставив далее уже его в выражения для  $t_1''$  и  $t_2''$ , находят уточненные температуры горячего и холодного теплоносителей на выходе из теплообменника:

$$t_1''' = t_1' - Q / (m_1 \cdot c_1); \quad t_2''' = t_2' - Q / (m_2 \cdot c_2). \quad (5.48)$$

### **5.6. Термодинамика тепловых машин. Общий подход**

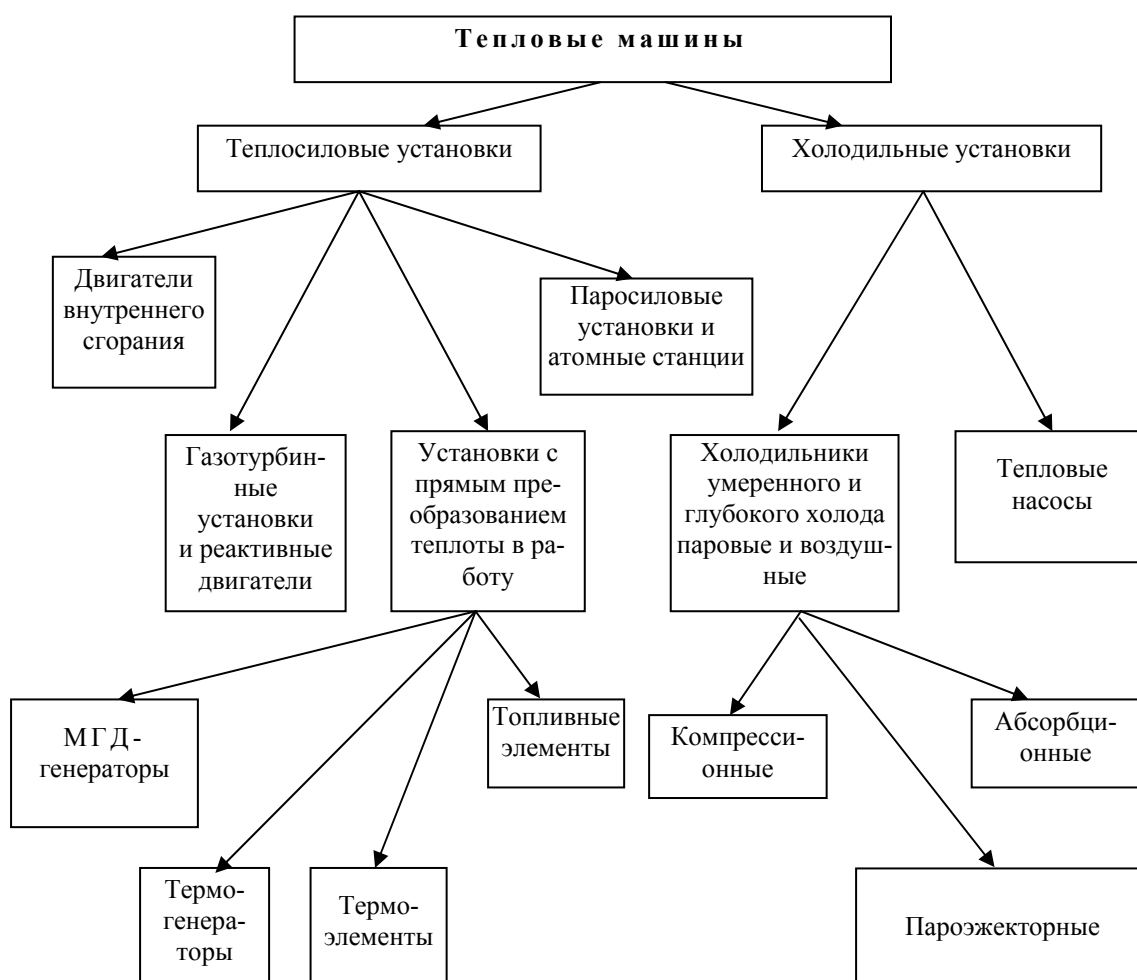
Тепловыми машинами называют устройства, в которых реализуется процесс превращения теплоты в работу или работы в теплоту. Сюда, прежде всего, относятся теплоэнергетические машины и установки, позволяющие за счет использования тепловых процессов в рабочих телах вырабатывать электроэнергию, или же непосредственно применять их для совершения механической работы перемещения тел в пространстве. И наоборот: внешнюю механическую работу использовать для получения низких температур с целью удовлетворения определенных потребностей человечества.

На рис. 5.10 показана сложившаяся в настоящее время классификация современных тепловых машин и установок. Все тепловые



машины и установки делят на два больших класса: теплосиловые установки и холодильные установки.

**Теплосиловыми установками** называют непрерывно действующие машины, в которых теплота рабочего тела превращается в работу (механическую или иную), чаще всего это вращение турбины для выработки электроэнергии, вращение колеса для передвижения соответствующего устройства, реактивная тяга и пр. Среди теплосиловых установок выделяют 4 группы:



**Рис. 5.10.** Классификация тепловых машин и установок

1) **двигатели внутреннего сгорания**, в которых теплота к рабочему телу подводится за счет сжигания топлива, затем превращается в механическую работу непосредственно в цилиндре двигателя, передавая движение колесу автомашины или другого устройства;

2) *газотурбинные установки*, в которых сжигание топлива также часть рабочего процесса, а теплота превращается в работу с целью выработки электроэнергии (газовые турбины) или для передвижения ракет и самолетов (ракетные и воздушно-реактивные двигатели);

3) *паросиловые установки*, в которых теплота передается рабочему телу в паровом котле или парогенераторе, а теплота превращается в работу в паровой турбине. По этой схеме работают, например, теплоэлектроцентрали (ТЭЦ) и атомные станции. Паросиловые установки – база современной энергетики.

4) *Установки безмашинного преобразования энергии*. К ним относятся установки с МГД-генераторами (магнитогидродинамическими генераторами), в которых роль ротора в динамомашине играет струя плазмы, а также термогенераторы на основе термопар, термоэлектронные преобразователи (солнечные батареи) и топливные элементы (сухие электрические батарейки) и пр.

**Холодильными установками** называют непрерывно действующие устройства, в которых работа превращается в теплоту и осуществляется перенос тепла от тел с меньшей температурой к телам с более высокой температурой. Такие установки предназначены для выработки **умеренного и глубокого холода** и называются обычно просто холодильниками. К холодильным установкам относят и **тепловые насосы** – устройства, позволяющие отнимать тепло от окружающей среды и это тепло использовать для отопления зданий и сооружений.

*Установки умеренного и глубокого холода* различаются характером получения холода и подразделяются на *компрессионные, абсорбционные* и *пароэжекторные*. В компрессионных холодильниках рабочее тело (пар легкокипящей жидкости или газ) сжимается механическим компрессором, расширение сжатого пара приводит к охлаждению холодильной камеры. В абсорбционных холодильниках пар или газ (чаще всего аммиак) легко и обильно поглощается водой, а при его испарении из раствора идет интенсивное охлаждение. В пароэжекторных установках рабочее тело из испарителя (холодильной камеры) через сопло специальной конструкции (эжектор), где он смешивается с паром какого-либо вещества, поступает в

конденсатор, конденсат затем частично направляется в испаритель, частично – в котел для получения пара.

Все более широкое распространение получают **установки для совместного получения теплоты и холода**, а также так называемые **термотрансформаторы**, позволяющие передавать теплоту от объекта с одной температурой на объект с другой температурой. Такие установки сочетают в себе прямые и обратные циклы.

Подробно о циклах тепловых машин изложено в гл. 6 и 7.

Термодинамический анализ тепловых машин и установок может быть выполнен как для широко известных сегодня всевозможных двигателей и установок для выработки электроэнергии, так и для перспективных энергопреобразующих устройств, пока еще не нашедших широкого применения из-за технических трудностей.

Несмотря на огромное разнообразие тепловых машин, весь анализ их работы основан на законах термодинамики, в основном на I законе термодинамики для открытых, проточных систем. Непрерывное функционирование тепловых машин возможно только в том случае, если рабочее тело будет осуществлять круговой процесс (цикл) – совокупность термодинамических процессов, в результате которых рабочее тело возвращается в исходное состояние. Простейшим круговым термодинамическим циклом является цикл Карно (см. гл. 3).

В реальных тепловых машинах превращение теплоты в работу связано с комплексом сложнейших физико-химических, газодинамических и термодинамических процессов, поэтому изучение реальных циклов тепловых машин достаточно сложно и основано в большей части на результатах экспериментов. Реальные циклы тепловых машин далеки от идеальных, их называют действительными циклами. В то же время использование даже идеальных циклов позволяет выявить основные закономерности работы тепловых машин и наметить пути повышения эффективности их работы.

Стремление исследователей выявить основные факторы, влияющие на экономичность работы теплоэнергетических установок, оценить совершенство процессов, происходящих в них, найти пути повышения коэффициента полезного действия таких установок – все это принуждает в первом приближении отбрасывать второстепенные

факторы. Это необходимо для того, чтобы по возможности полнее отождествить реальные процессы в теплоэнергетических установках с теоретически обратимыми процессами, к которым применимы термодинамические методы исследования.

В связи с такими соображениями работу тепловых машин необходимо в определенной степени идеализировать и принять, *во-первых*, что циклические термодинамические процессы в тепловых машинах протекают с постоянным количеством рабочего тела; *во-вторых*, химический состав рабочего тела на всех стадиях термодинамического цикла принимается постоянным, сгорания топлива как будто не происходит, а сам процесс сгорания заменяется подводом теплоты к рабочему телу от некоторого фиктивного источника теплоты; *в-третьих*, процессы сжатия и расширения рабочего тела принимаются адиабатными; *в-четвертых*, удаление отработавшего рабочего тела не учитывается, а заменяется отводом теплоты к фиктивному холодильнику; *в-пятых*, теплоемкость рабочего тела принимается не зависящей от температуры; а само рабочее тело, *в-шестых*, считается идеальным газом.

В основе термодинамического анализа работы тепловых машин лежит основное уравнение термодинамики открытых систем (5.31):

$$\Delta h = q_{\text{внеш}} - l_o; \quad q_{\text{внеш}} = \Delta h + l_o;$$

$$l_o = l_{\text{техн}} + \Delta(w^2/2) + \Delta(g \cdot h).$$

В тепловых машинах, за исключением летательных аппаратов, скорости перемещения рабочего тела на входе в машину и на выходе из нее практически не различаются, так что  $\Delta(w^2/2) \cong 0$ . Подвод тепла извне отсутствует:  $q_{\text{внеш}} = 0$ . Поэтому рабочее тело осуществляет техническую работу только за счет изменения энтальпии системы, что следует из приведенного выше основного уравнения термодинамики потока:

$$l_{\text{техн}} = \Delta h = \int_{P_1}^{P_2} v dP, \quad (5.49)$$

т.е. техническая работа в тепловых машинах совершается за счет изменения энтальпии рабочего тела и численно равна соответствующей площади на термодинамической  $PV$ -диаграмме.

В последующих главах учебного пособия рассматриваются принципиальные схемы действия тепловых машин и установок, основы термодинамического анализа их работы, пути повышения эффективности их функционирования, повышения КПД этих установок.

### ***Контрольные вопросы и задания***

1. Выведите уравнение I закона термодинамики для открытых систем. Укажите особенности, открытой системы по сравнению с закрытой.

2. Что в термодинамике называют располагаемой работой? Укажите ее составляющие, поясните их.

3. Что показывает эффективный КПД термодинамического процесса и/или функционирования системы? Какие сложились пути нахождения этого КПД?

4. Дайте характеристику энтропийного метода (метода циклов) оценки эффективного КПД процесса (системы).

5. Изложите метод эксергических потоков в системе для расчета КПД.

6. Объясните причины эксергических потерь и их использование в науке.

7. Какая тепловая машина называется компрессором? Дайте классификацию компрессоров, объясните принцип их работы.

8. Изобразите схему одноступенчатого компрессора, поясните его работу с использованием теоретической и действительной индикаторной диаграммы.

9. Какой процесс сжатия газов (политропный, адиабатический, изотермический или иной) энергетически более выгоден в одноступенчатом компрессоре? Поясните, почему?

10. Почему, с какой целью применяют многоступенчатые компрессоры? Изобразите теоретическую индикаторную диаграмму многоступенчатого компрессора. Подчеркните ее особенности.

11. Компрессор сжимает  $100 \text{ м}^3/\text{час}$  воздуха с температурой  $27 \text{ }^\circ\text{C}$  от 1 до 8 атмосфер. Рассчитайте мощность, необходимую для привода

идеального компрессора, считая сжатие *а*) изотермическим, *б*) адиабатическим, *в*) политропным с показателем политропы 1,2.

12. Что называют соплами, диффузорами и дросселями? Изобразите диаграмму адиабатного течения газов (паров) в координатах  $H - S$  и дайте ее трактовку.

13. Изобразите графически зависимости скорости течения и расхода газа в соплах от перепада давления на входе и выходе. Объясните критические значения этих основных параметров течения.

14. Что такое «звуковой барьер» в авиации? Каким образом удастся превысить критическую скорость истечения газов из сопел?

15. Объясните принцип работы сопла Лаваля и использование этого сопла.

16. Что такое инверсия газа? Для чего ее используют в технике?

17. Поясните, чем отличается истечение водяного пара от истечения других газов. Объясните эти отличия.

18. Дайте классификацию теплообменников. Объясните принципы их работы и области применения.

19. Введите понятия среднеарифметического и среднелогарифмического теплового напора. Поясните их различие и области применения.

20. Напишите и объясните уравнения теплопередачи и теплового баланса. Что такое условный (водяной) эквивалент теплообменников и для чего он используется?

21. Изложите принципы конструкторского теплового расчета теплообменников.

22. Что называют поверочным расчетом теплообменника? Изложите его методику и области применения по специальности.

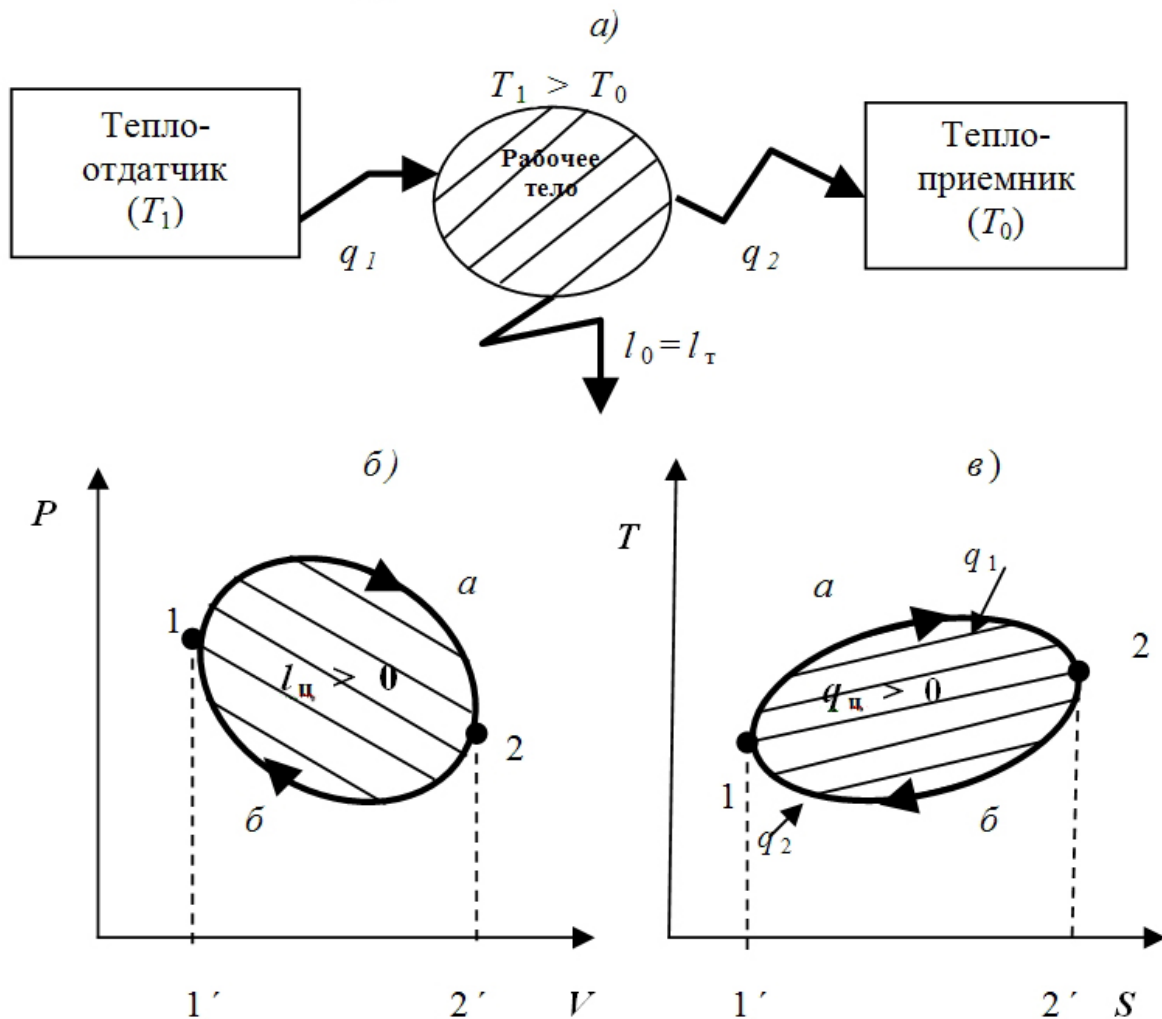
23. Дайте классификацию тепловых машин и установок и кратко охарактеризуйте их.

24. На чем основан термодинамический анализ работы тепловых машин и почему для такого анализа работу машины необходимо идеализировать?

## Глава 6. Теплосиловые машины и установки

### 6.1. Принцип анализа работы теплосиловых машин и установок с прямым циклом Карно

В прямых термодинамических циклах, по которым работают теплосиловые машины и установки, полезным эффектом является превращение теплоты в работу. На рис. 6.1. приведена принципиальная схема теплосиловой установки и ее термодинамический цикл в координатах  $P-V$  и  $T-S$ .



**Рис. 6.1.** Обобщенная схема теплосиловой установки (а) и ее прямой термодинамический цикл в координатах  $P-V$  (б) и  $T-S$  (в)

Для получения положительной работы ( $l_{\text{техн}} > 0$ ) необходимо, чтобы работа расширения в прямом процессе  $1-a-2$ , численно равная площади  $1a22'1'1$  в координатах  $P-V$ , была больше, чем работа сжатия в

обратном процессе  $2 - b - 1$ , соответствующая площади  $2b11'2'2$ , т.е. рабочее тело осуществило круговой процесс по часовой стрелке, что и показано на рис. 6.1, б, и выполнило механическую работу цикла  $l_{ц}$ , численно равную площади  $1a2b1$  (на рис. 6.1, б эта площадь заштрихована).

В координатах  $T - S$  теплота  $q_1$ , сообщенная рабочему телу, численно равна площади  $1a22'1'1$ , и она больше теплоты  $q_2$ , отданной рабочим телом и численно равной площади  $2b11'2'2$ . При передаче тепла в полезную работу превращается лишь часть теплоты  $q_{ц} = q_1 - q_2$ , численно равная площади цикла  $1a2b1$  (на рис. 6.1, б эта площадь заштрихована).

Прямой цикл, как отмечалось в п. 2.3, по эффективности оценивается термическим КПД  $\eta_T$ , который, согласно II началу термодинамики, всегда меньше единицы ( $\eta_T < 1$ ).

Эффективность термодинамических циклов, характеризуемая термическим КПД  $\eta_T$ , будет зависеть от характера процесса в конкретных циклах. При прочих равных условиях наибольшая эффективность будет у полностью обратимых циклов, т.е. таких, в которых рабочее тело имеет температуру источников тепла, а процесс протекает без необратимых явлений, наибольший КПД будет у цикла Карно.

Среди разнообразных термодинамических циклов, характеризующих работу теплосиловых установок, простейший – цикл Карно, подробно проанализированный в середине XIX в. Этот анализ позволил понять существование абсолютного нуля температур –  $0^\circ\text{K}$ , ввести понятие энтропии как одной из термодинамических функций рабочего тела и меры необратимости термодинамических процессов, установить математические выражения законов (начал) термодинамики и т.д.

Анализ циклов теплосиловых и холодильных установок позволяет наметить конкретные пути повышения КПД этих установок – термического КПД  $\eta_T$ , а также холодильного коэффициента  $\varepsilon$  (см. гл. 7), о чем будем говорить подробно при рассмотрении конкретных теплосиловых и холодильных установок в последующих главах и разделах настоящего пособия.

## **6.2. Двигатели внутреннего сгорания**

До 70 – 80-х гг. XIX в. единственным источником механической работы служила паровая машина, в которой использовался водяной пар при невысоких температурах и сравнительно низких давлениях. Поиски ученых и изобретателей многих стран привели к созданию



нового двигателя, в котором газы, получаемые при горении топлива, непосредственно воздействовали на поршень машины. Такие машины, где топливо сжигается непосредственно в цилиндре над поршнем, называются двигателями внутреннего сгорания (ДВС).

Термодинамический анализ работы ДВС является **классическим примером**, почему здесь мы уделяем ему должное внимание.

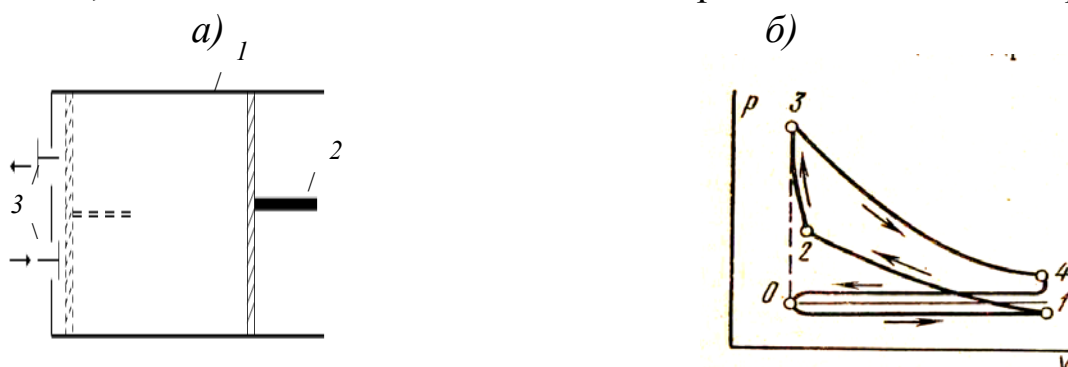
В настоящее время ДВС получили весьма широкое распространение. Их используют в автомобилях, небольших тепловозах и самолетах, в маломощных стационарных двигателях для выработки электроэнергии в специфических условиях, например в условиях Крайнего Севера или на полярных станциях, и т.д.

Все современные ДВС разделяются на три группы (три типа):

- 1) с быстрым сгоранием топлива при постоянном объеме;
- 2) с постепенным сгоранием топлива при постоянном давлении;
- 3) со смешанным сгоранием топлива: частично при постоянном объеме и частично при постоянном давлении.

На рис. 6.2, *а* приведена принципиальная схема ДВС с поршнем, работающего по циклу с подводом тепла при постоянном объеме (ДВС первого типа), на рис. 6.2, *б* – его индикаторная диаграмма, а на рис. 6.3 – идеальные теоретические циклы в координатах  $P-V$  и  $T-S$ .

В ходе поршня из левого «мертвого» положения (точка 0) в крайнее правое положение (точка 1) через впускной клапан в цилиндр корпуса поступает горючая смесь, состоящая из паров и мельчайших частиц топлива и воздуха. Этот процесс на индикаторной диаграмме рис. 6.2, *б* изображается кривой 0 – 1. Ясно, что всасывание не является термодинамическим процессом, так как основные параметры рабочего тела не меняются, изменяется только масса и объем горючей смеси в цилиндре.



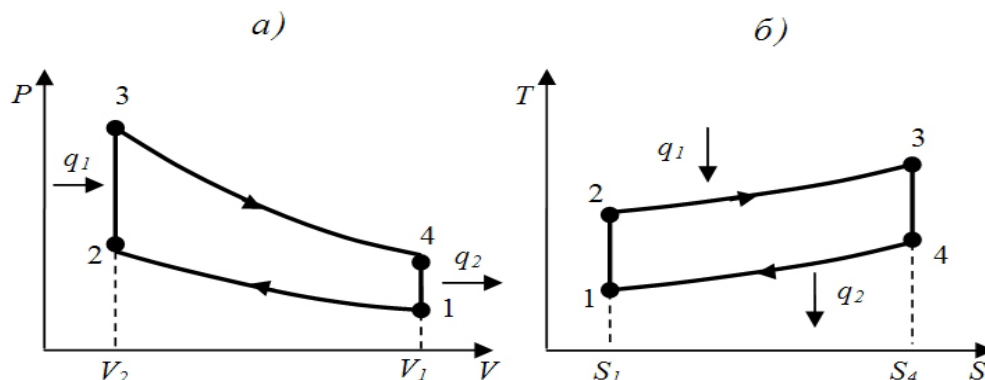
**Рис. 6.2.** Принципиальная схема (*а*) и индикаторная диаграмма (*б*) двигателя внутреннего сгорания:

1 – корпус цилиндра; 2 – поршень; 3 – впускной и выхлопной клапаны.  
Стрелки 0→1... 4→0 на диаграмме показывают цикл процесса

При обратном движении поршня, когда всасывающий клапан закрыт, горючая смесь сжимается. Этот процесс – линия  $1 - 2$ , *линия сжатия*. Объем смеси уменьшается, давление в цилиндре растет. В точке 2, когда поршень дошел до левого «мертвого» положения, происходит воспламенение горючей смеси от электрической искры. Сгорание происходит практически мгновенно, фактически – при постоянном «мертвом» объеме. Сгорание топлива на индикаторной диаграмме – линия  $2 - 3$ . Температура газа и давление его резко увеличиваются (точка 3).

Под действием давления поршень перемещается в правое «мертвое» положение, идет расширение газа, его объем увеличивается, а давление снижается. На диаграмме этому процессу соответствует линия  $3 - 4$ , *линия расширения*. В точке 4 открывается выпускной клапан, давление в цилиндре падает практически до наружного атмосферного давления (линия  $4 - 0$ , *линия выхлопа*). Рабочий процесс такого ДВС совершается, таким образом, за четыре хода (или такта) поршня, потому эти двигатели называют четырехтактными.

Из изложенного описания работы реального ДВС ясно, что процесс за один цикл не является замкнутым. Это работа типично открытой, проточной термодинамической системы со всеми признаками необратимых процессов (химические реакции горения, трение поршня и цилиндра, теплообмен с окружающей средой и т.д.). Вот почему классическая термодинамика исследует не реальные процессы, а идеальные обратимые процессы. В случае ДВС количество рабочего тела в тепловой машине принимается постоянным, подвод тепла происходит якобы от внешнего источника теплоты, а не от сгорания топлива, разность температур источника теплоты и рабочего тела принимается бесконечно малым и прочее. Для анализа работы ДВС используют не фактическую индикаторную диаграмму (см. рис. 6.2, б), а идеальные теоретические циклы ДВС, представляя их в различных координатах; на рис. 6.3 они показаны на  $PV$  и  $TS$ -диаграммах.



**Рис. 6.3.** Идеальные теоретические циклы двигателя внутреннего сгорания в координатах  $PV$ –(а) и  $TS$ –(б)

Теоретический идеальный цикл ДВС с подводом тепла при  $v = \text{const}$  (рис. 6.3) состоит из двух адиабат и двух изохор. Ясно, что этот цикл в своей основе очень похож на цикл в индикаторной диаграмме (сравни с рис. 6.2, б). Точка 1 (рис. 6.3) характеризует параметры всасываемой в цилиндр горючей смеси. Адиабата 1 – 2 соответствует сжатию рабочего тела в цилиндре (например, смеси паров бензина с воздухом), изохора 2 – 3 – подводу теплоты  $q_1$  за счет сжигания топлива, адиабата 3 – 4 – расширению рабочего тела за счет перемещения поршня, изохора 4 – 1 – удалению продуктов сгорания из цилиндра и охлаждению рабочей смеси за счет отдачи теплоты  $q_2$ .

Подобным образом рассматривают принципиальные схемы других типов ДВС, их теоретические и индикаторные диаграммы.

Основные характеристики (параметры) любого цикла ДВС – следующие безразмерные величины:

1) степень сжатия  $\varepsilon = v_1 / v_2$ , представляющая собой отношение начального удельного объема рабочего тела к его удельному объему в конце сжатия;

2) степень повышения давления  $\lambda = P_1 / P_2$ , представляющая собой отношение давлений в конце и в начале изохорного процесса подвода теплоты;

3) степень предварительного расширения, или степень изобарного расширения,  $\rho = v_3 / v_2$ , представляющая собой отношение объемов в конце и в начале изобарного подвода теплоты.

При исследовании идеальных термодинамических циклов ДВС определяют количество подведенной  $q_1$  и отведенной  $q_2$  теплоты, основные параметры рабочего тела в типичных точках цикла, причем в промежуточных точках, если требуется, вычисляют их как функции начальной температуры газа, рассчитывают термический КПД цикла  $\eta_T$  по основным характеристикам и проводят его анализ.

Термический КПД цикла с подводом теплоты при постоянном объеме находят по уравнению

$$\eta_T = 1 - (1 / \varepsilon^{k-1}), \quad (6.1)$$

где  $k$  – показатель адиабаты.

Из уравнения (6.1) ясно, что КПД двигателей внутреннего сгорания растет при увеличении степени сжатия рабочего тела  $\varepsilon$  и показателя адиабаты  $k$ . Степень сжатия в карбюраторных двигателях равна 9 – 10, в дизелях – примерно 18, поэтому у дизельных двигате-

лей КПД заметно выше, чем у бензиновых. К настоящему времени создано достаточное количество модификаций ДВС с различными рабочими телами, различных конструкций, разной мощности.

ДВС имеют самый высокий КПД из всех тепловых машин, но создание ДВС большой мощности при малых размерах и небольшой массы затруднено из-за возвратно-поступательного движения поршня и возникающих при этом инерционных сил вращения коленчатого вала и маховиков. Эти недостатки преодолены в газотурбинных двигателях и в реактивных установках. В них рабочее тело – те же продукты сгорания топлива, но возвратно-поступательное движение поршня заменено вращением турбины под действием струи газа. К тому же в них адиабатное расширение газа сразу происходит до давления наружного воздуха, что дополнительно создает выигрыш в полезной работе.

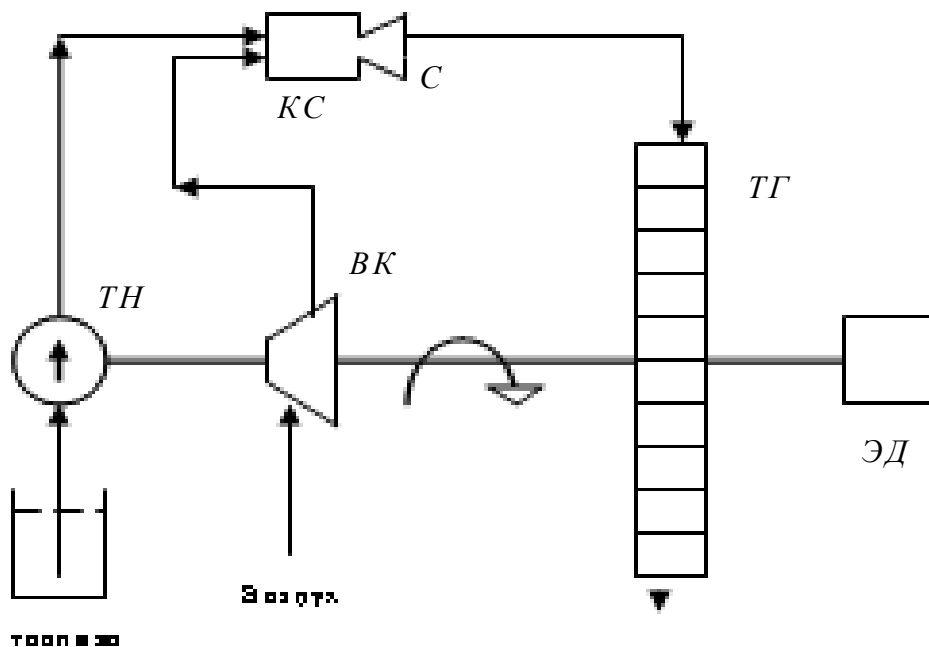
### **6.3. Газотурбинные установки**

Недостатки ДВС преодолены в газотурбинных установках (ГТУ). ГТУ имеют относительно малую массу и небольшие габариты, в них нет деталей с возвратно-поступательным движением и маховиков, они могут выполняться с большими единичными мощностями. ГТУ могут работать со сгоранием топлива либо при постоянном давлении, либо при постоянном объеме. В ГТУ второго типа (с изохорным подводом тепла) при сжатии горючей смеси более вероятна детонация – преждевременное самовоспламенение смеси, поэтому они эксплуатируются значительно реже. Существуют установки и с регенерацией тепла – с предварительным подогревом горючей смеси.

На рис. 6.4 показана принципиальная схема наиболее распространенного типа ГТУ со сгоранием топлива при постоянном давлении, а на рис. 6.5 – теоретический термодинамический цикл этой установки в координатах  $P - V$ .

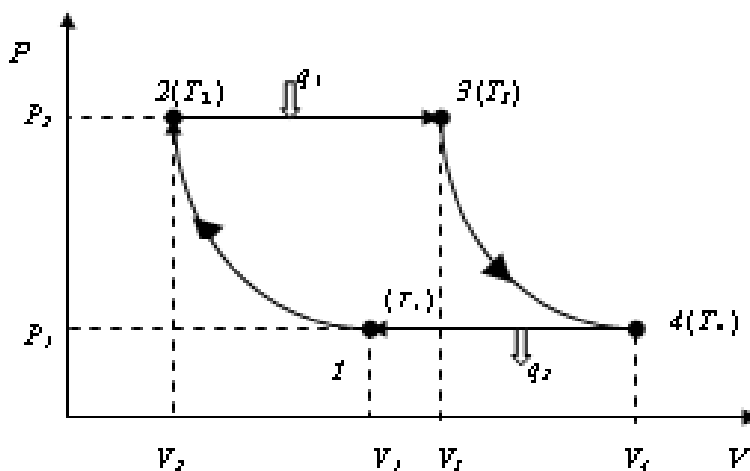
Воздушный компрессор  $BK$ , расположенный на одном валу с газовой турбиной  $ТГ$ , всасывает воздух из атмосферы с температурой  $T_1$  (рис. 6.5) и сжимает его от давления  $P_1$  до заданного давления  $P_2$ , газ при этом разогревается до  $T_2$ . Сжатый в компрессоре воздух непрерывно подается в камеру сгорания  $KС$ ; туда же топливным насосом  $ТН$  подается жидкое горючее. Сгорание происходит при постоянном давлении  $P_2 = P_3$ , температура газов при этом повышается до  $T_3$ .

Теоретический цикл ГТУ на рис. 6.5 состоит из двух адиабат и двух изобар. Адиабата  $1 - 2$  изображает процесс сжатия газа в компрессоре, линия  $2 - 3$  – изобарный подвод теплоты при сгорании топлива, адиабата  $3 - 4$  – расширение газов в турбине и линия  $4 - 1$  – условный изобарный процесс, замыкающий цикл.



**Рис. 6. 4.** Схема газотурбинной установки со сгоранием топлива при постоянном давлении:

*КС – камера сгорания; С – сопло; ТГ – турбина газовая; ЭД – генератор электроэнергии; ВК – воздушный компрессор; ТН – топливный насос*



**Рис. 6.5.** Теоретический цикл газотурбинной установки со сгоранием топлива при постоянном давлении

Полезная работа  $l_{ц}$  изображается на диаграмме  $P-V$  площадью  $12341$ , заключенной внутри контура цикла. Видно, что эта работа равна разности между технической работой  $P_22341P_1P_2$ , полученной в турбине, и технической работой  $P_221P_1P_2$ , затраченной на привод компрессора.

Теплота цикла  $q_0$ , равная полезной работе  $l_{ц}$ , получается как разность между количеством подведенной теплоты  $q_1$  и отведенной теплоты  $q_2$ :  $q_0 = l_{ц} = q_1 - q_2$ .

Для газовой турбины степень сжатия  $\varepsilon = v_1/v_2$ , степень повышения давления  $\lambda = P_2/P_1$ . Термический КПД цикла вычисляется по формуле

$$\eta_T = 1 - 1/\varepsilon^{k-1} = 1 - 1/\lambda^{(k-1)/k}, \quad (6.2)$$

где  $k$  – показатель адиабаты.

Циклы с подводом тепла при постоянном давлении имеют более высокие КПД, чем циклы с подводом тепла при постоянном объеме. Заметно увеличить КПД газотурбинных установок удалось путем предварительного подогрева воздуха в компрессоре отходящими газами, применением многоступенчатого сжатия воздуха в компрессоре, созданием условий для более полного сгорания топлива в камере сгорания, раздельным вращением компрессора и электрогенератора.

Пределные мощности современных ГТУ составляют 100 – 200 МВт. Они определяются размерами лопаток турбины, прежде всего – высотой, прочность которых должна выдержать напряжения от центробежных усилий, быстро возрастающих с увеличением частоты вращения вала и высоты лопатки. Поэтому газовые турбины применяют, прежде всего, в качестве мощных двигателей в авиации, например в самолетах – перехватчиках, на морском флоте, в маневренных стационарных энергетических установках, для привода воздуходувок, нагнетающих воздух в топку котлов в энергетике. В химической промышленности ГТУ используются для утилизации теплоты экзотермических реакций или для сброса избыточных давлений газов. ГТУ, вырабатывая электроэнергию, покрывают часть энергетической потребности предприятия. Например, в производстве азотной кислоты из аммиака ГТУ на нитрозных газах покрывают до 30 % потребности в электроэнергии приводов компрессоров основного производства.

#### **6.4. Реактивные двигатели**

Разновидностью газотурбинных установок являются реактивные двигатели. Реактивными их называют потому, что энергия топлива в

камере сгорания преобразуется в кинетическую энергию газового потока, а получающаяся при этом реактивная сила используется как сила тяги. Реактивные двигатели способны развивать огромные мощности при сравнительно малой массе и простоте конструкции.

На рис. 6.6 приведена классификация реактивных двигателей.



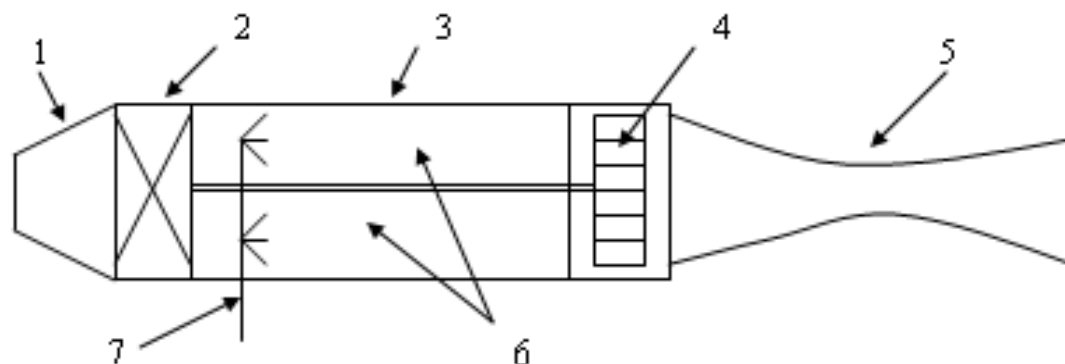
Рис. 6.6. Классификация реактивных двигателей

Реактивные двигатели подразделяют на две группы. К первой группе относятся двигатели, в которых в качестве окислителя топлива используется кислород атмосферного воздуха. Их называют воздушно-реактивными, и они используются в авиации. Воздушно-реактивные двигатели, в свою очередь, подразделяются на компрессорные (турбореактивные) и бескомпрессорные (прямоточные и пульсирующие).

Ко второй группе относятся все реактивные двигатели, для работы которых необходим окислитель, находящийся на борту летательного аппарата. Такие двигатели не нуждаются в кислороде воздуха и устанавливаются на ракетах, а потому и получили название ракетных. Ракетные двигатели подразделяются на жидкостные и твердотопливные в зависимости от вида ракетного топлива.

Основной показатель работы реактивных двигателей – тяга – усилие, используемое для перемещения летательного аппарата. Тяга – сила реакции струи газообразных продуктов сгорания, получающих ускорение в сопловом аппарате двигателя и вытекающих в окружающую среду.

На рис. 6.7 показана принципиальная схема турбореактивного двигателя с осевым компрессором, а на рис. 6.8 – его термодинамический цикл в различных координатах.



**Рис. 6.7.** Принципиальная схема турбореактивного двигателя:  
 1 – диффузор; 2 – компрессор; 3 – корпус двигателя; 4 – турбина;  
 5 – сопло Лавалья; 6 – камера сгорания; 7 – подача топлива

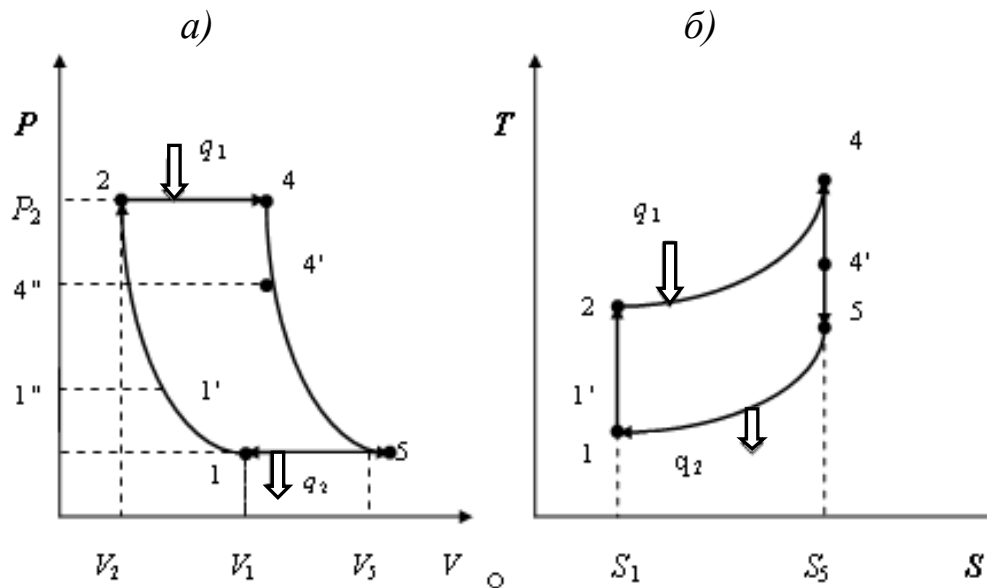
В корпусе турбореактивного двигателя (см. рис. 6.7) укреплен ротор, передняя часть которого является турбокомпрессором. На другом конце ротора укреплено рабочее колесо газовой турбины, предназначенной для вращения компрессора. Воздух, поступающий в двигатель через диффузор, сжимается компрессором и подается в камеры сгорания. В эти же камеры поступает топливо, при сгорании которого образуются газообразные продукты, являющиеся рабочим телом двигателя. Через сопло горячие газы выбрасываются в атмосферу, создавая реактивную тягу.

Основная работа совершается газом в сопле. Термодинамические процессы, составляющие цикл турбореактивного двигателя, осуществляются в нескольких элементах двигателя.

В двигателях с дозвуковыми скоростями полета первоначальное адиабатное сжатие воздуха – на рис. 6.8 процесс  $1 - 1'$  – происходит в диффузоре вследствие набегающего потока воздуха. Затем адиабатное сжатие продолжается в компрессоре – процесс  $1' - 2$ . Сжатый до давления  $P_2$  воздух подается в камеры сгорания, где при постоянном давлении  $P_2$  топливо сгорает – процесс  $2 - 4$ , к воздуху подводится теплота  $q_1$ . Из камер сгорания горячий газ – рабочее тело – попадает на лопатки газовой турбины, где расширяется – процесс  $4 - 5$  и со-



вершает механическую работу, численно равную площади  $P_2455'P_2$ . Часть этой работы (площадь  $P_244'4''P_2$ ) расходуется компрессором на сжатие свежего воздуха, она равна площади  $P_221'1''P_2$ . Остальная часть работы (площадь  $4''4'55'P_2$ ) идет на создание реактивной тяги. Расширение газов – процесс  $4 - 5$  идет адиабатно до давления окружающей среды (точка 5). Покинувшие двигатель горячие выхлопные газы охлаждаются при давлении окружающей среды, отдавая ей теплоту  $q_2$  – процесс  $5 - 1$ .



**Рис. 6.8.** Термодинамические циклы турбореактивного двигателя в координатах  $P - V$  (а) и  $T - S$  (б)

Нетрудно видеть, что термодинамический цикл реактивного двигателя полностью совпадает с термодинамическим циклом газовой турбины (см. рис. 6.5), поэтому термический КПД реактивного двигателя рассчитывается по формуле (6.2), полезные работы циклов, естественно, тоже одинаковы.

При увеличении скорости полета летательного аппарата с турбореактивным двигателем предварительное поджатие воздуха увеличивается настолько, что, начиная с определенных скоростей полета, необходимость в компрессоре, а, следовательно, и в турбине отпадает. Для больших, но все еще дозвуковых скоростей турбокомпрессорные двигатели заменяются на прямоточные воздушно-реактивные. Для полета со сверхзвуковыми скоростями необходимо специально приспособить форму диффузора и сопла для получения

потоков рабочего тела со сверхзвуковыми скоростями – в частности, использовать сопла Лаваля – суживающийся канал передней части и затем расширяющийся во второй части. При сверхзвуковых скоростях полета воздух попадает во входной канал двигателя со сверхкритической скоростью. Конструкция сопла Лаваля позволяет плавно снижать сверхкритическую скорость воздуха и повышать давление воздуха до уровня, необходимого для сжигания топлива в камере сгорания.

В жидкостных ракетных двигателях камера сгорания и сопло также – основные части двигателя. Жидкое топливо и жидкий окислитель из специальных баков по трубопроводам подаются в камеру сгорания. Здесь топливо сгорает при постоянном давлении, рабочее тело получает теплоту. Образовавшиеся газообразные продукты сгорания через сопла выводятся наружу, расширяясь адиабатически и создавая реактивную тягу.

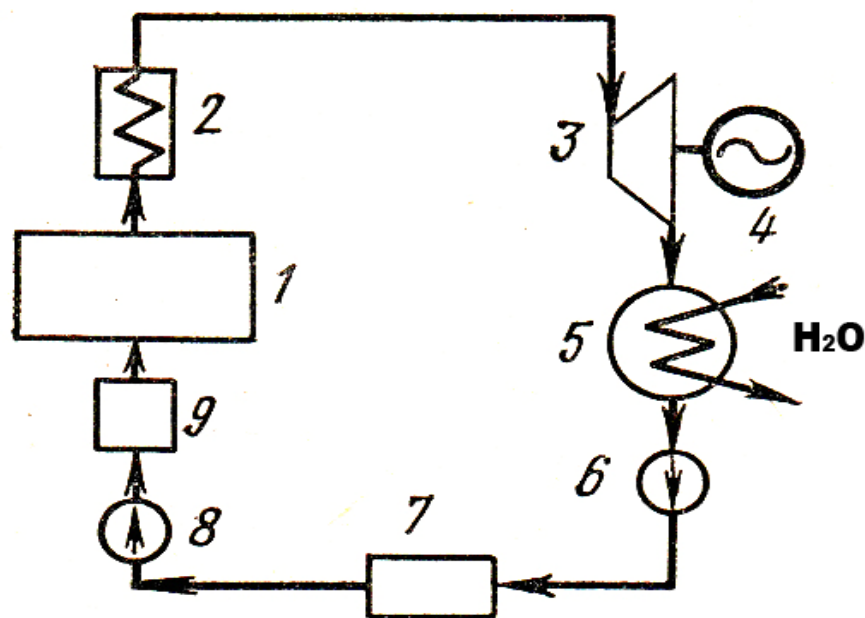
В ракетных двигателях на твердом топливе шашки с топливом находятся непосредственно в камере сгорания. Горючее и окислитель, смесь которых и составляет твердое топливо, не вступают в химическую реакцию до тех пор, пока не будет включено воспламенение. Для запуска двигателя включается воспламенение, начинается горение топлива, образуются газы с высокой температурой – продукты реакции горения топлива в окислителе. Они через сопло с большой скоростью покидают двигатель, создают при этом реактивную тягу ракеты.

### ***6.5. Паротурбинные и парогазовые установки***

Основное рабочее тело в паросиловых установках – водяной пар, используемый в перегретом состоянии. На паровых теплосиловых установках базируется вся современная стационарная теплоэнергетика. В отличие от двигателей внутреннего сгорания, газосиловых установок и ракетных двигателей, в паросиловых установках продукты сгорания топлива – лишь промежуточные теплоносители, служащие для получения водяного пара.

На рис. 6.9 приведена принципиальная схема паросиловой установки. В паросиловых установках химическая энергия топлива при

его сжигании превращается во внутреннюю энергию продуктов сгорания. Эта энергия в виде теплоты передается воде и водяному пару в паровом котле и в пароперегревателе. Полученный перегретый пар направляется в паровую турбину, где теплота преобразуется в механическую работу вращения ротора электрогенератора, вырабатывающего электроэнергию.

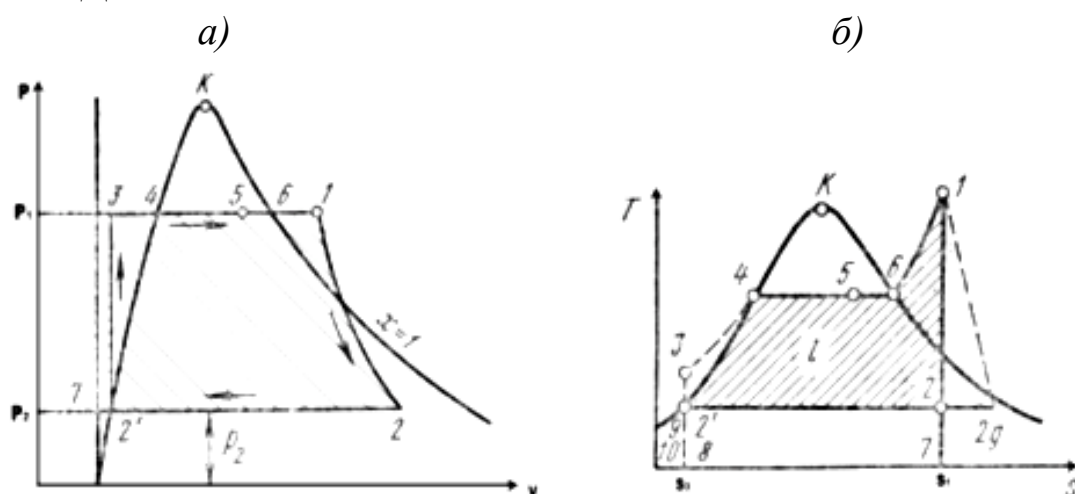


**Рис. 6.9.** Принципиальная схема паросиловой установки:  
 1 – паровой котел; 2 – пароперегреватель; 3 – паровая турбина; 4 – электрогенератор; 5 – конденсатор; 6 – насос для конденсата; 7 – питательный бак для конденсата; 8 – питательный насос; 9 – подогреватель конденсата

Отработанный пар из турбины поступает в конденсатор, где отдает теплоту охлаждающей воде. Конденсат специальным насосом направляется в питательный бак, откуда питательная вода забирается насосом и через подогреватель поступает снова в паровой котел.

За основной термодинамический цикл в паросиловых установках принят идеальный цикл Ренкина (рис. 6.10). По сравнению с идеальным циклом Карно, где предусматривается идеальное сжатие влажного водяного пара, требующее большой работы, в цикле Ренкина осуществляется полная конденсация водяного пара в конденсаторе. В результате чего вместо громоздкого и малоэффективного

компрессора для подачи воды в паровой котел применяют питательный водяной насос малых габаритов, небольшой мощности и с высоким КПД.



**Рис. 6.10.** Термодинамический цикл паросиловой установки в координатах  $P-V$  (а) и  $T-S$  (б) – идеальный цикл Ренкина

Точка 4 на диаграммах характеризует состояние кипящей воды в паровом котле при давлении  $P_1$ . Линия 4 – 5 изображает процесс парообразования в котле. В перегревателе пар сначала подсушивается – линия 5 – 6, затем перегревается – линия 6 – 1 и направляется в турбину. В турбине перегретый пар по адиабате 1 – 2 расширяется, его давление падает от  $P_1$  до  $P_2$ , турбина совершает механическую работу, превращая ее в электрогенераторе в электрическую энергию. В процессе 2 – 2' пар полностью конденсируется до состояния кипящей воды при давлении  $P_2$ , отдавая теплоту парообразования охлаждающей воде. Процесс сжатия конденсата, характеризуемой изобарой 2 – 3, осуществляется в питательном насосе (см. рис. 6.9). Линия 3 – 4 изображает изменение объема воды при нагревании от температуры в конденсаторе до температуры кипения в точке 4 (см. рис. 6.10).

Работа насоса численно равна пл.  $P_1 32 P_2 P_1$  (см. рис. 6.10), полезная работа пара (техническая работа в турбине) – площадь  $2'346122'$ . Техническая работа в турбине равна изменению энтальпии пара в процессе 1 – 2.

Термический КПД цикла Ренкина есть отношение полезно использованного тепла ко всему затраченному теплу:

$$\eta_T = (q_1 - q_2) / q_1 = (h_1 - h_2) / (h_1 - h_2'). \quad (6.3)$$

В этом соотношении  $q_1$  – суммарное количество теплоты, которое подводится к рабочему телу в процессе подогрева воды до температуры кипения (процесс 3 – 4), при парообразовании (процесс 4 – 5 – 6) и для перегрева пара (процесс 6 – 1);  $q_2$  – количество теплоты, отведенной от рабочего тела в конденсаторе по изобаре 2 – 2'. Полезно использованное тепло в идеальном цикле равно полезной работе цикла – работе паровой турбины, а, следовательно, равно разности энтальпии водяного пара ( $h_1 - h_2$ ) – разности начальной и конечной энтальпии при адиабатном расширении пара в турбине (процесс 1 – 2). Естественно, что при выражении суммарного количества теплоты  $q_1$  через энтальпию из энтальпии перегретого пара в точке 1 должна быть вычтена энтальпия воды, подаваемой в паровой котел после конденсации (точка 2',  $h_2'$  – энтальпия этой воды). Численные значения энтальпий пара и воды находят по справочным таблицам или термодинамическим диаграммам в координатах  $T - S$ . Затем рассчитывается КПД паросиловой установки через энтальпии пара и воды по уравнению (6.3).

В реальных процессах расширение пара в турбине идет не по адиабате 1 – 2 (см. рис. 6.10), а немного отклоняется от нее, так как процесс – политропный. Отклонение реального цикла от теоретического связано также с неизбежными дополнительными потерями тепла и пара за счет, главным образом, трения механических частей установки. Все это, естественно, снижает КПД установки. Кроме того, КПД теплосиловой установки дополнительно снижается при преобразовании механической работы в электрическую в электрогенераторе, а также за счет неполного сгорания топлива при образовании пара. Есть, конечно, и другие источники снижения КПД установки. Если теоретически термический КПД идеального цикла Ренкина даже при самых благоприятных условиях не превышает 50 %, то с учетом сказанного выше действительный КПД не будет превышать 30 – 35 %. Естественно, что предпринято много исследований для повышения КПД паросиловых установок, и при этом достигнуты большие успехи.

Прежде всего, анализ цикла Ренкина показывает, что термический КПД паросиловых установок повышается с увеличением начального давления водяного пара  $P_1$  (точка 1 на диаграмме  $P - V$ ) и начальной его температуры (сухой насыщенный пар в точке 6), а также при уменьшении давления пара в конденсаторе (точка 2). Чем выше начальное давление пара водяного пара  $P_1$  (точка 1 на диаграмме

$P - V$ ) и его температура (сухой насыщенный пар в точке б), а также меньше давление пара в конденсаторе (точка 2), тем выше КПД установки.

Эффективное направление повышения КПД теплосиловых установок – использование отработанного после турбины пара. Отработанный пар после турбины конденсируют не сразу, а сначала используют его для нагрева воды для коммунально-бытовых нужд, горячего водоснабжения населения, отопления зданий и сооружений и другого. Пар после турбины можно использовать и непосредственно для производственных нужд заводов и фабрик. Также для производственных нужд может использоваться и вода, подогретая паром после турбины. Такое комбинированное использование сжигаемого в теплосиловых установках топлива для производства электроэнергии и теплоты для бытовых и производственных нужд осуществляется в так называемых теплофикационных установках, а сами электростанции называют теплоэлектроцентралями, сокращенно ТЭЦ. Обычно на ТЭЦ применяют конденсационные турбины с отбором водяного пара при давлениях, удовлетворяющих требованиям производственных и тепловых потребителей в широком диапазоне.

Термодинамические циклы ТЭЦ называют *теплофикационными* циклами. КПД таких циклов достигают 70 – 75 % и даже приближаются к 80 % в зависимости от количества выработанного тепла, что примерно в полтора раза выше, чем у обычных паросиловых установок.

С целью дальнейшего повышения КПД теплосиловых установок перегрев пара в пароперегревателе рекомендуется осуществлять не в одну ступень, а в две. Это делается с целью снижения влажности пара перед подачей его в турбину, так как влажный пар вреден для лопаток турбины. В сухом перегретом паре лопасти турбин меньше срабатываются. После первой ступени перегретый пар направляется в турбину, совершает в ней механическую работу, расширяясь до некоторого промежуточного давления, а затем направляется вновь в пароперегреватель для второго подогрева (вторая ступень). Повторно перегретый пар направляется во вторую ступень турбины, вновь совершая в ней дополнительную механическую работу. Повторный перегрев пара приводит к повышению КПД установки еще на 2 – 3 %.

КПД теплофикационных установок заметно повышается еще одним эффективным способом – так называемым регенеративным по-

догревом питательной воды. Суть его в следующем. Отработанный на турбине пар не весь направляется на конденсацию, а частично идет на подогрев конденсата, поступающего в паровой котел. Такой подогрев конденсата, как оказалось, тоже лучше вести ступенчато – в две и даже в три ступени. КПД таких так называемых *регенеративных* циклов еще на несколько процентов выше КПД реальных циклов Ренкина.

Чрезвычайно важно, что вода как рабочее тело в паросиловых установках имеет существенные недостатки, заключающиеся в следующем. У воды низкая критическая температура (374,15 °С) и высокое критическое давление (22,115 МПа), большая теплоемкость, высокая теплота испарения и высокая энтропия. Все это требует больших затрат топлива на получение и перегрев пара, при этом необходимо использовать жаропрочные материалы. Это существенно увеличивает металлоемкость установки для перегрева пара с целью повышения КПД, следовательно, существенно удорожает установки. Эти явные недостатки воды как рабочего тела привели к необходимости поиска вместо воды других рабочих тел для паросиловых установок.

Однако найти рабочее тело, удовлетворяющее всем без исключения требованиям, предъявляемым к ним в паросиловых установках, до сих пор так и не удалось. Возникла идея создания сложного цикла с двумя рабочими телами, или так называемого *бинарного* цикла. В таком бинарном цикле первое рабочее тело должно иметь высокую критическую температуру при сравнительно низком критическом давлении и работать в области высоких температур. Второе рабочее тело должно работать в цикле, осуществляемом в области низких температур. Соединение этих двух циклов дает возможность значительно расширить общий перепад температур и тем самым увеличить общий термический КПД установки по сравнению с обычным пароводяным циклом.

В качестве первого рабочего тела сейчас используют ртуть (другого подходящего вещества пока не найдено), у нее критическая температура 1420 °С, а критическое давление всего 2,023 МПа. Конечно, ртуть – не лучший выход ввиду токсичности ее паров (возможность утечки паров ртути из установки абсолютно исключить нельзя), поэтому усиленно ведется поиск других веществ, в частности, например, рекомендован дифенил и ему подобные вещества.

Принципиальная схема установок с бинарным циклом представляется следующей. Первый цикл – ртутный, второй – водяной. Как и в

обычных установках, в первом цикле рабочим телом являются пары ртути, но после турбины они сразу же направляются на подогрев воды, получение и перегрев водяного пара во втором цикле. Теплота подводится за счет конденсации паров ртути. Во втором цикле полученный с помощью ртути водяной пар поступает на турбину для выработки электроэнергии, после чего используется так же, как в обычных водяных паросиловых установках.

КПД установок с бинарным циклом может быть доведен до 80 – 85 % и даже до 90 %. В настоящее время уже разработаны установки с бинарными циклами мощностью до 20 МВт.

Дальнейшее увеличение КПД теплосиловых установок достигнуто при комбинации газосиловых и паросиловых установок. Эти устройства получили название **парогазовых установок**.

Парогазовые установки бывают двух типов: со смешанным рабочим телом и отдельными рабочими телами.

В парогазовых установках *первого типа* (со смешанным рабочим телом) в качестве рабочего тела используются продукты сгорания топлива в газовой турбине, в которые вводится присадка – пары воды. Так что в таких установках камера сгорания выполняет одновременно три функции: здесь сгорает топливо как в газовых турбинах, происходит испарение воды – присадки и идет смешение продуктов сгорания топлива с водяным паром. Образовавшаяся парогазовая смесь поступает на турбину, вращает ее, вырабатывая электроэнергию, а затем либо сразу выбрасывается в атмосферу, либо направляется в специальный конденсатор как в обычных паросиловых установках.

Парогазовые установки *второго типа* (с отдельными рабочими телами) имеют два независимых рабочих тела – продукты сгорания топлива и водяной пар, и по существу бинарные, соединяющие в себе высокотемпературную газовую турбину отдельно и паровую турбину отдельно. В таких установках продукты сгорания после газовой турбины направляются в котел-утилизатор для получения водяного пара, являющимся по существу одновременно паровым котлом и пароперегревателем паросиловой установки.

Парогазовые установки второго типа оказались более эффективными, так как в них паровой цикл по отношению к газовому является полностью утилизационным, то есть паровая часть установки работает без дополнительной затраты топлива. В настоящее время установки этого типа получают все более широкое применение при освоении

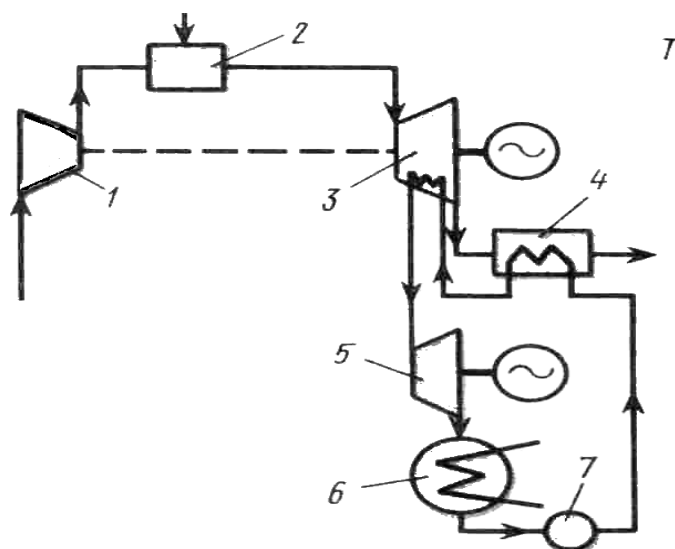


новых мощностей по производству электроэнергии. Можно утверждать, что создание парогазовых установок становится в настоящее время приоритетным направлением современной электроэнергетики.

На рис. 6.11 показана принципиальная схема парогазовой установки с разделенными рабочими телами, а на рис. 6.12 – ее бинарный цикл на  $TS$ -диаграмме. Основные элементы установки – высокотемпературная газовая турбина, котел-утилизатор и паровая турбина.

Атмосферный воздух сжимается компрессором и подается в камеру сгорания, где в результате сгорания специального топлива получается рабочее тело с температурой порядка  $1100 - 1300$  °С. Горячая газовая смесь поступает в турбину. Такая температура очень высока для нормальной работы газовой турбины, поэтому лопаточная часть турбины требует непрерывного охлаждения. Охлаждение лопаток осуществляется вторым рабочим телом – водяным паром. Охлаждающее устройство в газовой турбине, таким образом, является пароперегревателем комбинированной парогазовой схемы.

Часть теплоты продуктов сгорания топлива в котле-утилизаторе идет на парообразование и перегрев пара, так что температура газов в газовой турбине снижается до заданной величины. Каждое рабочее тело – водяной пар и продукты сгорания топлива – движутся по самостоятельным контурам, и взаимодействие между ними осуществляется лишь в форме теплообмена в турбине – своеобразном теплообменном аппарате поверхностного типа.

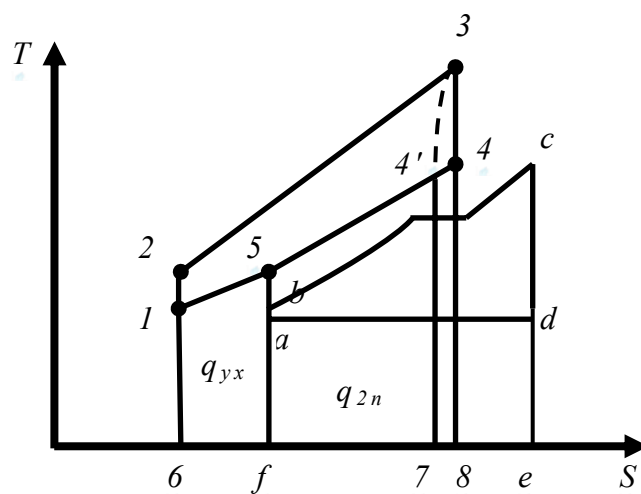


**Рис. 6.11.** Принципиальная схема парогазовой установки с разделенными рабочими телами:

1 – компрессор; 2 – камера сгорания; 3 – газовая турбина; 4 – котел-утилизатор; 5 – паровая турбина; 6 – конденсатор; 7 – насос

Перегретый водяной пар направляется на паровую турбину и далее идет в конденсатор водяных паров, далее конденсат насосом возвращается в котел-утилизатор. КПД такой парогазовой установки достигает 50 % и более.

Электрическая энергия в парогазовых установках второго типа, таким образом, вырабатывается в двух генераторах, приводимых в движение паровой и газовой турбинами, причем часть мощности газовой турбины расходуется на привод компрессора, находящегося на одном валу с газовой турбиной.



**Рис. 6.12.** Термодинамический цикл парогазовой энергетической установки

Термодинамический цикл такой парогазовой установки приведен на рис. 6.12. Он состоит из двух циклов – газового  $12341$  и пароводяного  $abcda$ . Подводимое в газовом цикле количество теплоты  $q_{I_{\text{газ}}}$  за счет сжигания топлива численно равно площади  $62386$ . Это количество тепла расходуется на теплоту, подведенную к газовой части цикла, и теплоту, подведенную к паровой части. Теплота парового цикла  $fabcd$  складывается из теплоты газов, уходящих в котел-утилизатор и численно равных площади  $f54'7f$ , и теплоты, затраченной на перегрев пара при охлаждении лопаток газовой турбины (площадь  $4874'4$ ). Полезная работа всей установки определяется суммой полезной работы газового цикла  $12341$  ( $l_{\text{газ.ц}}$ ) и работы парового цикла  $abcda$  ( $l_{\text{пар.ц}}$ ).

Термические потери теплоты цикла изображаются площадью  $15f61$  (теплота уходящих из котла-утилизатора газов) и площадью

$q_{\text{адф}}$  (теплота, теряемая паром в конденсаторе). В итоге термический КПД цикла определяется соотношением

$$\eta_t = (l_{\text{газ}} + d \cdot l_{\text{пар}}) / q_{l_{\text{газ}}} = (q_{\text{газ.ц}} + d \cdot q_{\text{пар.ц}}) / q_{l_{\text{газ}}}, \quad (6.4)$$

где  $d$  – относительный расход пара [1].

Использование парогазовых установок улучшает тепловую схему электростанции, повышает ее КПД и значительно снижает капитальные затраты на строительство. Применение паровой и газовой регенерации значительно повышает экономичность установок. КПД электростанций с парогазовыми циклами может быть доведен до 45 – 50 %. Наиболее эффективными оказываются установки с высоконапорными парогенераторами и со сбросом отходящих газов газовой турбины в топку котельных агрегатов. В паровой части таких установок можно применять пар давлением до 24 МПа и температурой до 580 °С с промежуточным перегревом до 565 °С. Установки с высоконапорными парогенераторами имеют сравнительно небольшие габариты, в них снижен расход металла. И не случайно после 2000 г. стали появляться сообщения о вводе в промышленную эксплуатацию электростанций такого типа.

### **6.6. Ядерные энергетические установки (атомные станции)**

Ядерная энергетическая установка, или атомная станция – это комплекс агрегатов, обеспечивающих преобразование тепловой энергии ядерного реактора в другие виды энергии, прежде всего – в электрическую энергию. В качестве ядерного топлива используют уран-235 (реактор на медленных нейтронах), уран-238 или плутоний (реактор на быстрых нейтронах). Теплоносителями служат тяжелая вода ( $D_2O$ ), газы (гелий, азот, углекислый газ), металлы (калий и натрий) или органические жидкости (углеводороды, дифенил, нафталин, изопропилдифенил и др.).

В качестве ядерного топлива чаще всего применяют диоксид урана  $UO_2$  с температурой плавления 2800 °С. 1 кг урана по теплу эквивалентен 2500 тонн высококачественного каменного угля. Диоксид урана химически не взаимодействует с водой и углекислым газом, имеет хорошую термическую и радиационную стойкость. КПД термодинамического цикла с диоксидом урана достигает 55 %, всей атомной станции – до 45 %. Недостаток диоксида урана – его малая

теплопроводность, а потому и большой перепад температур от центров носителей урана стержневого типа в реакторе (так называемых «твелов») к их поверхности.

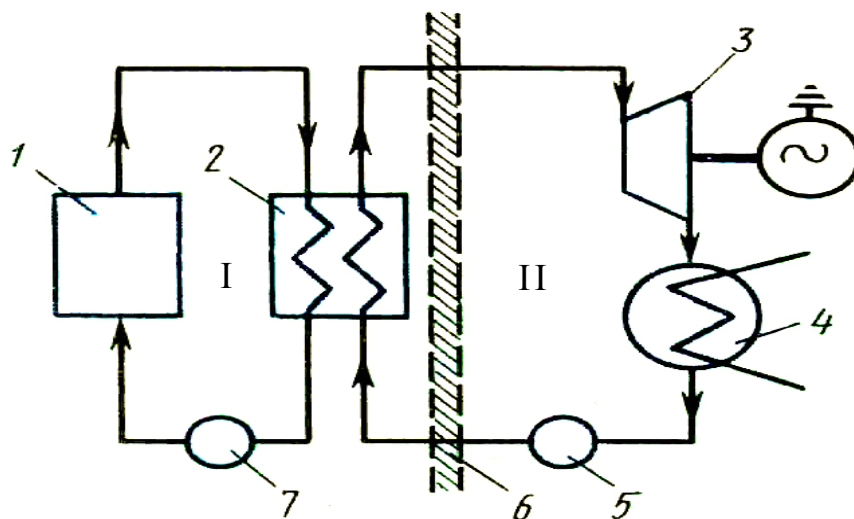
Выделяющаяся в атомном реакторе теплота ядерного распада может передаваться рабочему телу либо непосредственно путем нагрева рабочего тела в активной зоне реактора, либо путем использования промежуточного теплоносителя, который отводит теплоту из активной зоны реактора, а потом в теплообменных аппаратах передает тепло рабочему телу теплосиловой установки. В первом случае схема тепловой установки будет *одноконтурной*, во втором – *двухконтурной*. Разработаны и *трехконтурные* схемы атомных тепловых установок. Основным недостатком одноконтурной установки – большая вероятность радиоактивного загрязнения турбины и персонала станции, поэтому предпочтительнее двухконтурные, а лучше – трехконтурные установки, но их пока не строят.

Выбор контурности схемы ядерной энергетической установки определяется рядом причин, важнейшие из которых – выбор теплоносителя (рабочего тела) и опасность радиоактивного заражения. Любые теплоносители – газовые, органические или жидкометаллические имеют как положительные, так и отрицательные качества. Так, например, жидкометаллические теплоносители (натрий, калий и другие металлы) позволяют резко увеличить начальную температуру рабочего тела, поступающего на турбину (это существенно увеличивает КПД установки), однако они приобретают высокую радиоактивность в реакторе, кроме того, могут привести к взрыву при контакте с водой из-за их высокой химической активности. У органических и газовых теплоносителей радиоактивность мала, но у органики высока теплота испарения, что требует больших затрат энергии, а у газов слишком мала теплоемкость и требуется из-за этого большая энергия на прокачку газа по установке. Поэтому приходится выбирать наиболее экономичное решение.

В настоящее время наибольшее распространение получили двухконтурные установки с паром дейтерированной воды в качестве теплоносителя.

На рис. 6.13 показана принципиальная схема двухконтурной ядерной энергетической установки, а на рис. 6.14 – ее термодинамический цикл в координатах  $T - S$ .

В первичном контуре I промежуточный теплоноситель (нередко – гелий) нагревается в реакторе и поступает в теплообменник – парогенератор, где отдает тепло рабочему телу (чаще всего – тяжелой воде) энергетического контура II и насосом (компрессором) возвращается в реактор.



**Рис. 6.13.** Принципиальная схема двухконтурной ядерной энергетической установки (атомной станции):  
 1 – ядерный реактор; 2 – теплообменник; 3 – турбина с электрогенератором; 4 – конденсатор водяного пара; 5, 7 – насосы, 6 – защита от радиации. I – первичный, II – вторичный контуры

Энергетический контур II состоит из тех же элементов, что и обычная паросиловая установка. В парогенераторе вода превращается в пар, который затем идет на турбину. Отработанный в турбине пар конденсируется в конденсаторе, затем насосом направляется в парогенератор.

Первичный контур находится в специальной биологической защите от возможных радиоактивных загрязнений.

КПД современных ядерных станций достигает 36 %, температура пара в них 400 – 600 °С. Особенность атомных станций – возможность сравнительно легко, путем погружения твэлов в активную зону реактора, регулировать тепловую мощность реактора в широком диапазоне.

Термодинамические циклы атомных станций практически не отличаются от циклов обычных тепловых станций на органическом

топливе, и их анализ в принципе сводится к рассмотрению обычного цикла Ренкина с небольшим перегревом пара.

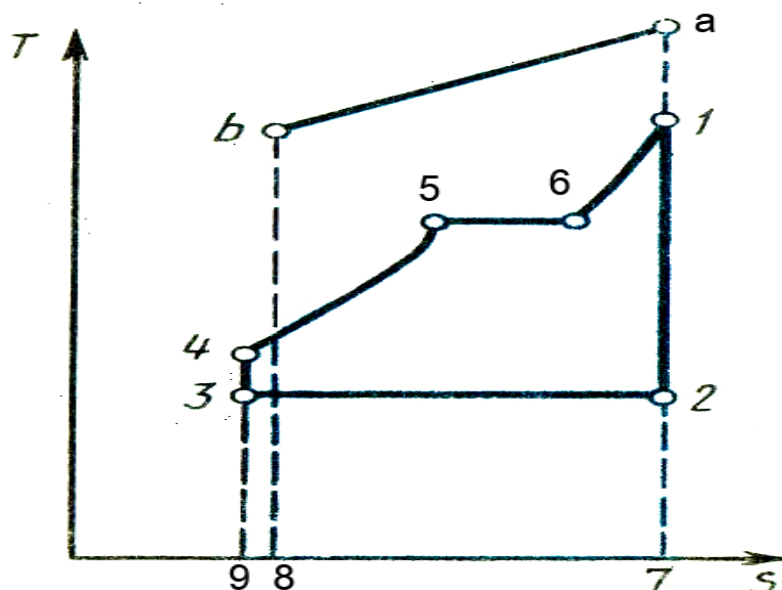


Рис. 6.14. Термодинамический цикл Ренкина двухконтурной атомной станции

Площадь  $ab87a$  численно равна теплоте, отдаваемой теплоносителем первого контура в парогенераторе-теплообменнике теплоносителю второго контура. Эта теплота воспринимается рабочим телом второго контура по изобаре  $4561$  (площадь  $9456179$ ). Процесс  $1-2$  во втором цикле представляет собой работу пара в турбине, процесс  $2-3$  – конденсацию отработанного в турбине пара в конденсаторе, процесс  $3-4$  – сжатие питательной воды насосом на. рис. 6.13.

Удельная теплота, расходуемая за цикл  $1234561$ , определяется как разность энтальпии пара в точке  $1$  и энтальпии воды в точке  $4$ , то есть  $q_1 = h_1 - h_4$ . Удельная работа цикла определяется разностью работы пара в турбине (процесс  $1-2$ ) и удельной работы, израсходованной на сжатие питательной воды (процесс  $3-4$ ), то есть  $l_{\text{цикл}} = (h_1 - h_2) - (h_4 - h_3)$ . Работа на сжатие питательной воды во много раз меньше работы пара в турбине, поэтому ей можно пренебречь. В таком случае термический КПД ядерной энергетической установки определится соотношением

$$\eta_T = l_{\text{цикл}} / q_1 = (h_1 - h_2) / (h_1 - h_4). \quad (6.5)$$

Термический коэффициент бинарного цикла, описанного выше, составляет от 0,5 до 0,62. Это несколько ниже суммы оптимальных значений КПД составляющих его газового цикла и парового цикла.

Причиной служат дополнительные потери тепла при теплообмене и большая сложность конструкции самой установки.

### ***Контрольные вопросы и задания***

1. Дайте обобщенную схему теплосиловой установки, изобразите прямой термодинамический цикл ее в координатах  $P-V$  и  $T-S$ , объясните основные характеристики циклов.

2. Нарисуйте и объясните индикаторную диаграмму ДВС с быстрым сгоранием топлива при постоянном объеме.

3. Изобразите и поясните идеальный цикл ДВС в координатах  $P-V$  и  $T-S$ . Для каких целей используются эти циклы?

4. Какими характеристиками оценивается эффективность работы ДВС?

5. Как Вы понимаете термический коэффициент полезного действия ДВС, как он рассчитывается и почему различается у ДВС с различными видами топлива?

6. Недостатки ДВС как причина невозможности создания двигателя очень большой мощности.

7. Изложите преимущества газотурбинных установок по сравнению с ДВС. Дайте классификацию этих теплосиловых установок. Для каких целей и когда используются газотурбинные установки?

8. Нарисуйте и поясните схему газотурбинной установки со сгоранием топлива при постоянном давлении и ее идеальный цикл. Дайте характеристику цикла.

9. Какими характеристиками оценивается эффективность работы газотурбинных установок?

10. На какие группы делят реактивные двигатели, чем они отличаются друг от друга?

11. Изложите Ваши знания о ракетах.

12. Расскажите об отличиях ДВС и газовых турбин от паросиловых установок. Какова роль паросиловых установок в народном хозяйстве?

13. Дайте принципиальную схему типичной паросиловой установки, поясните ее, акцентируя внимание на назначении каждого агрегата.

14. Почему для анализа работы паросиловых установок применяют не цикл Карно, а цикл Ренкина? Чем отличается цикл Ренкина от цикла Карно для водяного пара?

15. Как находится КПД паросиловой установки на основе цикла Ренкина?

16. Паросиловая машина работает по циклу Ренкина. Параметры начального состояния пара:  $P_1 = 2,0$  МПа,  $T_1 = 300$  °С. Давление в конденсаторе пара  $P_2 = 0,004$  МПа. Рассчитайте термический КПД машины по уравнению 6.3.

17. Объясните влияние начального и конечного давлений водяного пара и начальной температуры пара на термический КПД цикла Ренкина.

18. Расскажите об использовании отработанного турбиной водяного пара для теплофикационных нужд. Дайте понятие теплофикационного цикла. Как изменяется КПД паросиловых электростанций в случае использования отработанного водяного пара?

19. Расскажите поподробнее о пароперегревателе. Почему эффективнее осуществлять перегрев пара не в одну ступень, на сколько это изменяет КПД установки в целом?

20. Перечислите недостатки у водяного пара как рабочего тела в паротурбинных установках. Какими другими веществами целесообразно заменять водяной пар в этих установках? Что обычно препятствует такой замене?

21. Что такое бинарные циклы для паросиловых установок? В чем смысл использования, кроме водяного пара, дополнительных рабочих тел (каких?) в таких установках?

22. Какие установки называют парогазовыми? Дайте принципиальную схему парогазовой установки. Расскажите о работе установки.

23. Изобразите и поясните бинарный цикл парогазовой установки. Как оценивается эффективность работы таких установок?

24. Расскажите об атомных станциях для производства электроэнергии, их преимуществах по сравнению с паротурбинными и газотурбинными установками. Дайте классификацию атомных станций.

25. Дайте принципиальную схему двухконтурной атомной станции. Объясните работу такой атомной станции, ее преимущества и недостатки.

26. Нарисуйте и поясните идеальный термодинамический цикл Ренкина двухконтурной атомной станции.

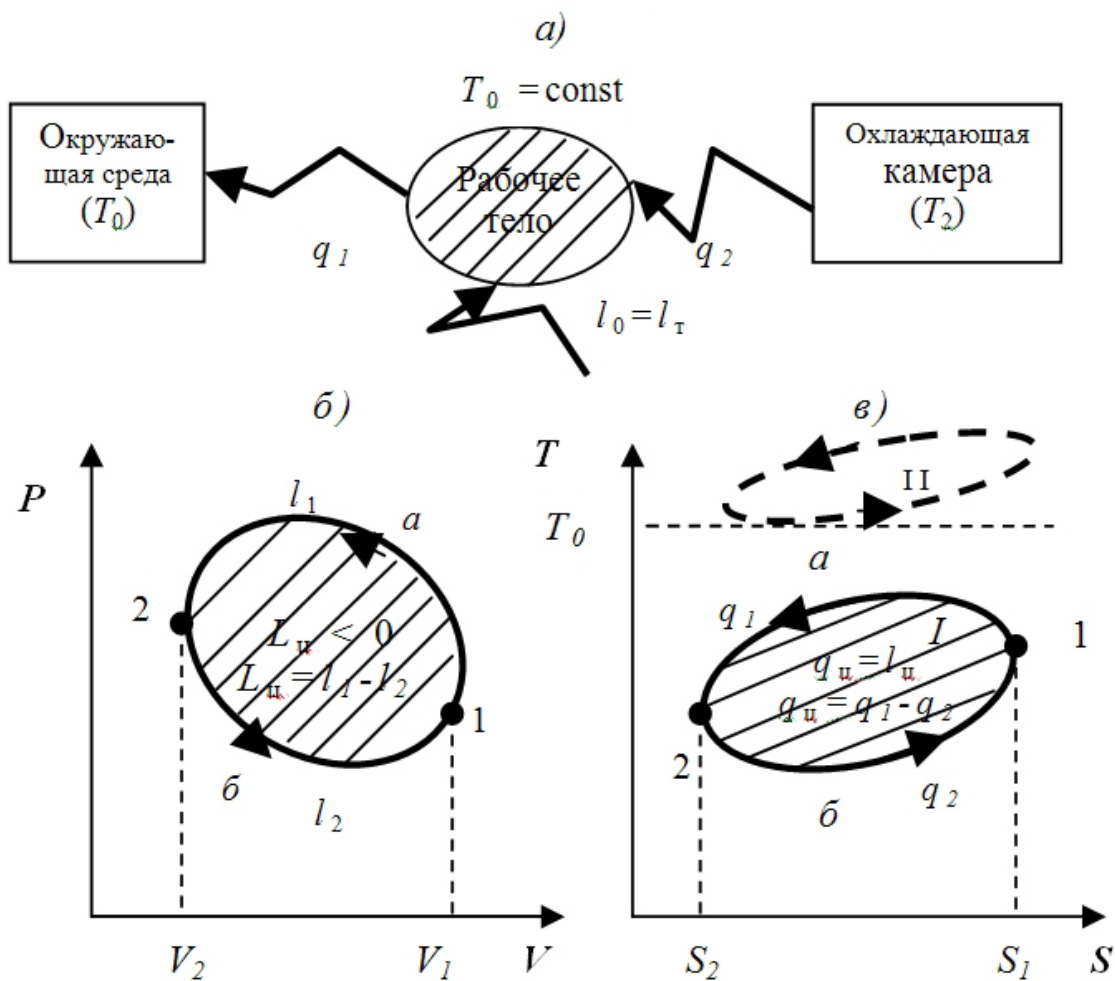
27. Почему КПД атомных станций не очень высокий даже при рациональном использовании отработанного пара? В чем же тогда их преимущества?



## Глава 7. Холодильные установки

### 7.1. Принцип анализа работы теплосиловых машин и установок с обратным циклом Карно

В обратных циклах Карно, по которым работают холодильные машины, полезным эффектом является передача теплоты от тел с меньшей температурой к телам с более высокой температурой. Компенсирующим процессом здесь является затрата энергии извне. На рис. 7.1 показана обобщенная схема холодильной установки и обратный термодинамический цикл в координатах  $P-V$  и  $T-S$ .



**Рис. 7.1.** Обобщенная схема холодильной установки (а) и ее обратный термодинамический цикл в координатах  $P-V$  (б) и  $T-S$  (в)

Теплота  $q_2$ , численно равная площади  $2b11'2'2$ , в процессе  $2b1$  (рис. 7.1, в) отнимается рабочим телом от охлаждаемой среды за счет

затраты работы извне. Величина этой работы  $l_{ц}$  численно равна площади  $1a2b1$  (заштрихована на рис. 7.1, б). В процессе  $1a2$  (рис. 7.1, в) окружающей среде передается теплота  $q_1$ , численно равная площади  $1a22'1'1$ , при этом

$$l_{ц} = q_{ц} = q_1 - q_2. \quad (7.1)$$

Эффективность обратного цикла оценивается так называемым *холодильным коэффициентом*  $\varepsilon$  – КПД обратного цикла, который равен отношению теплоты  $q_2$  (полезного эффекта) к затраченной на охлаждение работе  $l_o$ :

$$\varepsilon = q_2 / l_{ц} = q_2 / (q_1 - q_2) = 1 / [(q_1 / q_2) - 1]. \quad (7.2)$$

Холодильный коэффициент может быть как меньше, так и больше единицы, это зависит от соотношения между количествами теплот  $q_1$  и  $q_2$  в цикле. У обычных холодильников холодильный коэффициент всегда меньше единицы. Однако особенностью обратного цикла является то, что он может быть осуществлен в более высоком температурном интервале, чем окружающая среда (цикл II на рис. 7.1, в). В частности, именно по такому циклу работают тепловые насосы – теплосиловые установки, предназначенные для отбора теплоты от менее нагретого тела и передачи этой теплоты более нагретому телу за счет затраты работы цикла. Холодильный коэффициент теплового насоса чаще называют *отопительным коэффициентом* и обозначается  $\varphi$ , и именно этот коэффициент всегда больше единицы (подробнее о тепловых насосах см. п. 7.3).

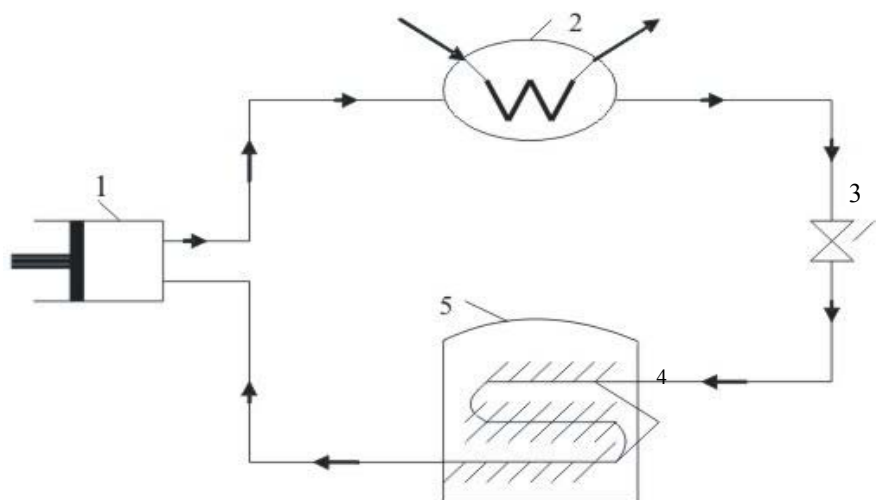
Холодильные установки являются разновидностью тепловых машин, реализующих обратный термодинамический цикл и служащих для получения холода. Назначением холодильного цикла является отвод теплоты от тела, имеющего температуру более низкую, чем температура самого холодного тела в окружающей среде. Такой процесс называется искусственным охлаждением. В современной технике искусственное охлаждение используется для длительного охлаждения пищевых продуктов, для получения сжиженных газов, для замораживания водонасыщенных грунтов при земляных работах, для термической обработки материалов, в медицине и т.д.

Классификация холодильных машин и устройств приведена в п. 5.6 (рис. 5.10).

Получение холода требует затрат энергии извне. В компрессионных холодильниках энергия для получения холода затрачивается в виде механической работы на привод компрессора, в абсорбционных – в виде теплоты на поглощение пара (газа) абсорбентом.

## 7.2. Установки для получения холода

Как отмечалось в п. 5.6, холодильные установки умеренного и глубокого холода в зависимости от рабочего тела называют воздушными или паровыми, а в зависимости от способа получения холода различают компрессионные, абсорбционные и пароэжекторные холодильные машины. Нет существенной разницы в принципиальных схемах таких холодильников, мало различается термодинамический анализ их работы, поэтому здесь ограничимся рассмотрением наиболее распространенного холодильника (рис. 7.2).

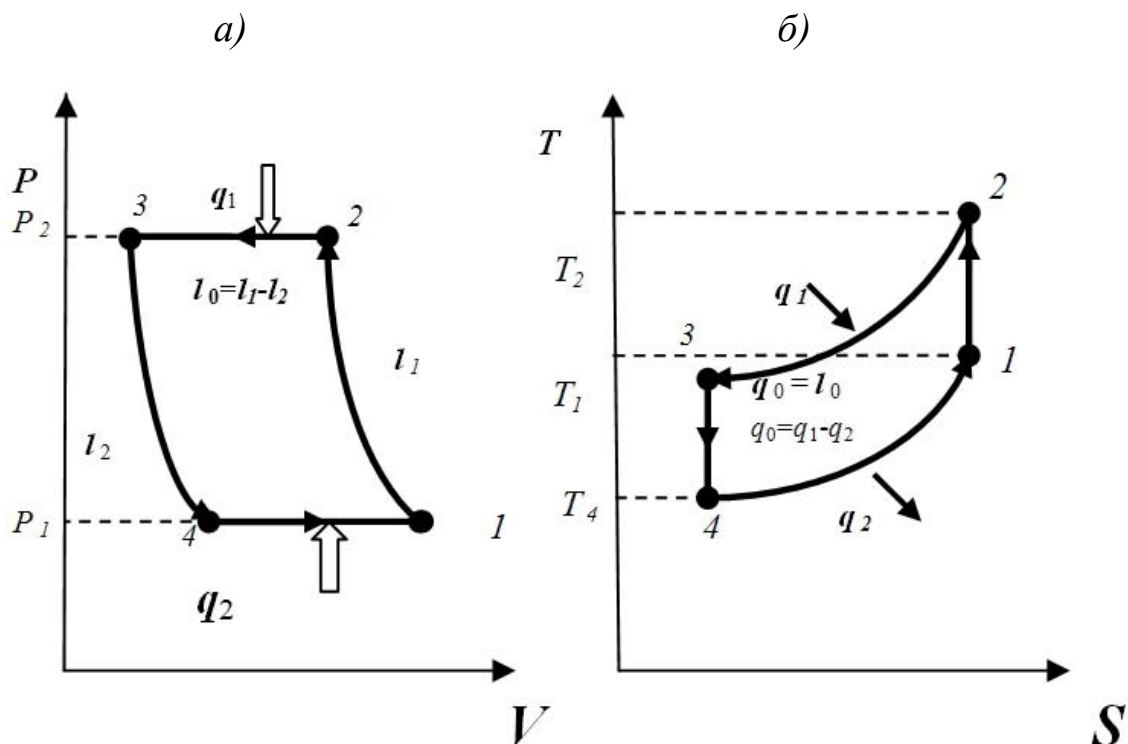


**Рис. 7.2.** Схема компрессионной холодильной установки:  
1 – компрессор для паров хладагента; 2 – конденсатор;  
3 – дроссель для сброса давления; 4 – испаритель;  
5 – охлаждаемая камера

На рис. 7.2 приведена принципиальная схема холодильника, в котором рабочее тело – пар легкокипящей и легкоконденсирующейся жидкости (вблизи комнатной температуры), например, фреоны, аммиак, углеводороды, а на рис. 7.3 – идеальный термодинамический цикл этой установки в координатах  $P-V$  и  $T-S$ .

Насыщенный пар легкокипящей жидкости при температуре, близкой к температуре охлаждаемой камеры, всасывается компрессором и адиабатно сжимается от давления  $P_1$  до давления  $P_2$ , температура пара при этом повышается от  $T_1$  до  $T_2$  (линия 1 – 2 на рис. 7.3). Из компрессора пар поступает в конденсатор, где при постоянном давлении  $P_2$  конденсируется вследствие отнятия у него теплоты  $q_1$  охлаждающим веществом (водой или воздухом) (линия 2 – 3).

Температура конденсата, естественно, ниже температуры пара (точка 3 на  $TS$ -диаграмме). Полученный конденсат через вентиль, в котором происходит его дросселирование, сопровождается падением давления от  $P_2$  до  $P_1$  и уменьшением температуры от  $T_3$  до  $T_4$  (линия 3 – 4), направляется в холодильную камеру. При дросселировании конденсат может частично испариться (десорбироваться), что наблюдается, например, у аммиака как хладагента в промышленных холодильниках, но может и совсем не испаряться, как фреоны и  $n$ -пентан в домашних холодильниках. В холодильной камере хладагент испаряется, так как его температура заметно выше температуры холодильной камеры, и он кипит (линия 4 – 1). При кипении хладагент отнимает теплоту  $q_2$  от окружающей среды в холодильной камере. Пары хладагента принимают температуру  $T_1$  и давление  $P_1$  – термодинамический цикл замыкается.



**Рис. 7.3.** Идеальные термодинамические циклы холодильной установки в координатах  $P - V$  (а) и  $T - S$  (б)

Площадь  $12P_2P_11$  численно равна работе компрессора  $l_1$  на сжатие паров хладагента, а площадь  $3P_2P_143$  – работе расширения паров  $l_2$ , так что площадь  $1234$  эквивалентна технической работе

$l_0 = l_1 - l_2$ . Техническая работа в идеальном цикле  $l_0 = q_0$  – количеству тепла в термодинамическом цикле  $T-S$ :  $q_0 = q_1 - q_2$ .

Холодильный коэффициент установки

$$\varepsilon = l_2 / l_0 = q_2 / q_0 = q_2 / (q_1 - q_2) = 1 / [(q_1 / q_2) - 1]. \quad (7.3)$$

В реальных циклах вместо адиабаты расширения 3 – 4 обычно имеет место политропа, и холодильный коэффициент оказывается меньше теоретического.

В адсорбционных холодильниках вместо компрессора поставлен поглотитель паров хладагента (абсорбер). В качестве абсорбера часто используют водно-аммиачную смесь. В воде аммиак растворяется в большом количестве и очень легко. Также легко пары аммиака и десорбируются (выделяются) из этой смеси.

В парожекторных холодильных установках роль компрессора играет струя пара легкокипящей жидкости, которая «заставляет» хладагент циркулировать в установке.

Компрессионные холодильные установки используются для получения **сжиженных газов**. Сжиженные газы очень широко используются во многих отраслях народного хозяйства. В настоящее время холодильная техника для сжижения газов располагает большим количеством самых разнообразных аппаратов, в которых используются либо эффект дросселирования (эффект Джоуля – Томсона, см. п. 5.4), либо адиабатное расширение газа с отдачей внешней работы на охлаждение.

Наиболее распространенным для сжижения газов является каскадный метод, представляющий собой совокупность нескольких пароконпрессионных холодильных циклов. В установках такого типа используется регенеративный принцип, который заключается в непрерывном понижении температуры при дросселировании для последующего охлаждения новой порции газа. Процесс непрерывного понижения температуры продолжается до тех пор, пока не наступит температура сжижения газа.

Теоретический анализ обратных циклов и анализ фактической работы холодильных установок позволили сформулировать общие принципы и способы достижения сверхнизких температур – температуры вблизи абсолютного нуля.

Оказалось, что с помощью изложенных выше способов понижения температуры удается достичь только 4 °К. Для достижения бо-

лее низких температур потребовались другие принципы охлаждения с применением термодинамических систем, в которых для изменения температуры и энтропии используются процессы, связанные с немеханической работой.

Для получения температур, близких к абсолютному нулю, используют термомагнитную систему, рабочим телом которой являются кристаллы парамагнитной соли, содержащей ионы трехвалентных металлов гадолиния, железа, хрома или церия. В переменном магнитном поле такие парамагнитные соли охлаждаются за счет резонансного взаимодействия магнитных диполей атомов и внешнего магнитного поля.

С помощью адиабатного размагничивания, используя в качестве приемника теплоты ванну жидкого гелия-3, кипящего под вакуумом при температуре 0,35 °К, удалось достичь температуру 0,01°К. Используя, в свою очередь, охлажденную парамагнитную соль в качестве нового приемника теплоты в термомагнитной системе ядерных спинов, оказалось возможным получить температуру всего на  $10^{-6}$  °К выше абсолютного нуля.

### ***7.3. Тепловые насосы***

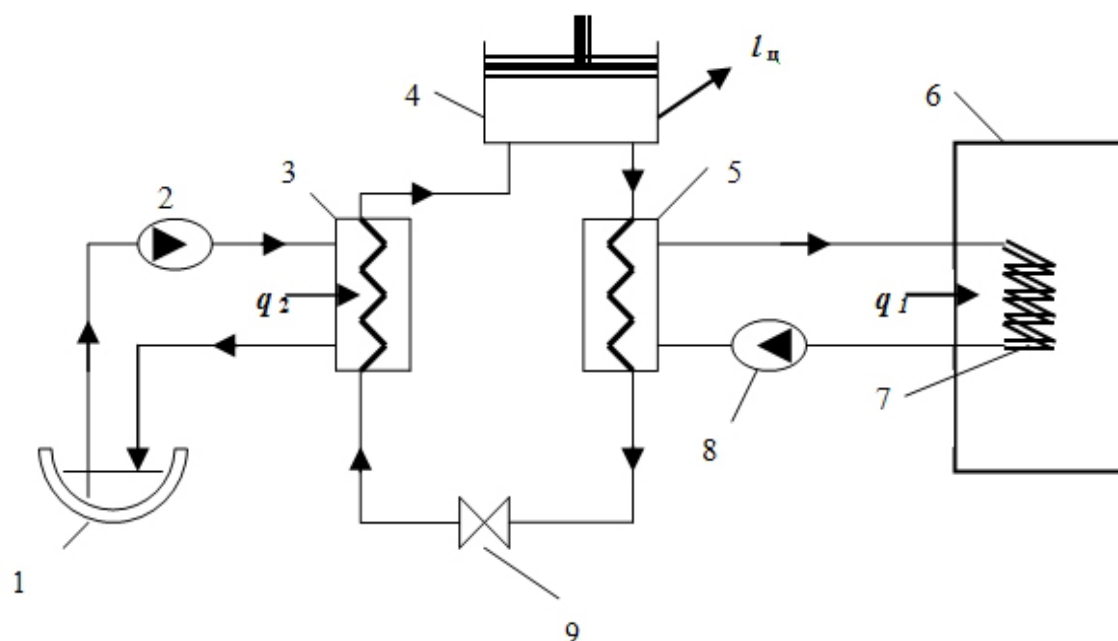
Тепловым насосом называют машину, с помощью которой теплота, забираемая из окружающей среды за счет затраченной извне работы, отдается внешнему потребителю при более высокой температуре. Тепловые насосы предполагается применять для отопления зданий и сооружений за счет использования теплоты окружающей природной среды, в частности, например, за счет теплоты воды из близлежащих водоемов.

Тепловой насос для нужд отопления целесообразно применять в тех случаях, когда имеется источник теплоты с невысокой температурой: вода различных водоемов, вода после охлаждения гидрогенераторов, вода ТЭЦ, сбрасываемая в реку, и т.п.), а также поблизости есть источник дешевой работы, например, дешевая электроэнергия гидроэлектростанций. В основе применения тепловых насосов должна лежать существенная экономическая целесообразность их внедрения.

Работа теплового насоса в принципе не отличается от работы холодильной установки. Схема такой установки приведена на рис. 7.4. Действительно, элементы установки: компрессор, конденса-

тор, регулирующий клапан и испаритель составляют обычную компрессионную холодильную установку (см. рис. 7.2).

Работа теплового насоса заключается в следующем. За счет теплоты водоема с невысокой температурой в испарителе происходит процесс образования паров хладагента с низкой температурой кипения (тот же аммиак или фреоны). Хладагент воспринимает при этом от водоема теплоту  $q_2$ , за счет чего и испаряется.



**Рис. 7.4.** Схема теплового насоса:

1 – водоем; 2, 8 – насосы; 3 – испаритель; 4 – компрессор; 5 – конденсатор; 6 – потребитель тепла; 7 – отопительная система; 9 – клапан;  $l_{ц}$  – механическая работа компрессора;  $q_2$  и  $q_1$  – теплоты, воспринимаемые и затем отдаваемые хладагентом соответственно

Полученный пар компрессором, совершающем механическую работу цикла, направляется в конденсатор, где при конденсации отдает свою теплоту жидкости, циркулирующей в отопительной системе обогреваемого потребителя тепла. Насос 2 обеспечивает перекачку воды из водоема в испаритель и обратно, насос 8 обеспечивает циркуляцию жидкости в отопительной системе.

Образовавшийся в конденсаторе жидкий хладагент направляется в дроссельный клапан, там он дросселируется с понижением давления до исходного и снова поступает в испаритель.

Идеальный цикл теплового насоса аналогичен циклу обычной паровой компрессорной установки (см. рис. 7.3). Эффективность его работы оценивается отопительным коэффициентом  $\phi$ , равным отношению отданного внешнему потребителю тепла  $q_2$  к затраченной на это работе  $l_{ц}$ :

$$\phi = q_2 / l_{ц} = q_2 / q_0 = q_2 / (q_1 - q_2) = 1 / (1 - q_2/q_1). \quad (7.4)$$

Отопительный коэффициент теплового насоса всегда больше единицы. Чем он выше, тем эффективнее работает тепловой насос.

#### 7.4. Термотрансформаторы

В химической промышленности часто требуется затрата энергии в форме теплоты при разных температурах одновременно. Оказалось возможным создать установки, в которых имея некоторое количество теплоты при высокой температуре получить большее количество теплоты при более низкой температуре, а работоспособность теплоты при этом сохранить без изменения. Такое можно осуществить, используя одновременно прямой цикл Карно с источником теплоты  $q_1$  с температурой  $T_1$  и окружающей средой с температурой  $T_0$  и обратный цикл Карно с источником теплоты  $q_2$  с температурой  $T_2$ , меньшей  $T_1$ , и окружающей средой с той же температурой  $T_0$ . Такие установки получили название *теплотрансформаторов*, которые можно делать повышающими, понижающими и смешанного типа.

На рис. 7.5 показана энергетическая схема понижающего термотрансформатора и термодинамическая  $TS$ -диаграмма его цикла. Из рисунка ясно, что цикл понижающего трансформатора представляет собой сочетание цикла тепловой машины  $I$  и теплового насоса  $II$ .

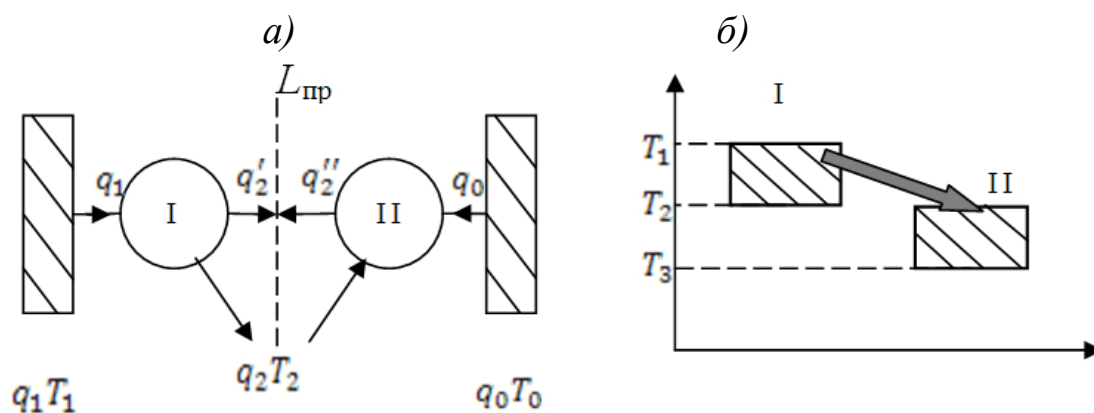


Рис. 7.5. Схема понижающего термотрансформатора (а) и его цикл в  $TS$ -координатах (б)



Получаемую в тепловой машине  $l_{\text{пр}} = q_1 \cdot \eta_T = q_1(1 - T_2/T_1)$  используют в тепловом насосе  $II$  для передачи теплоты  $q_2$  на температурный уровень  $T_2$ :  $q_2 = q_2' + q_2''$ . Так как  $q_2' = q_1 - l_{\text{пр}} = q_1 T_2 / T_1$ , а  $q_2'' = l_{\text{пр}} \cdot \varphi_k = q_1(1 - T_2/T_1) \cdot [T_2 / (T_2 - T_0)]$ , то в итоге получим соотношение трансформированной теплоты  $q_2$ , равное сумме  $q_2'$  и  $q_2''$ , и исходной теплоты  $q_1$ :

$$\frac{q_2}{q_1} = \frac{1 - T_0/T_1}{1 - T_0/T_2}. \quad (7.5)$$

Из этого соотношения следует, что если  $T_1 > T_2$ , то  $q_2 > q_1$  ( $T$ , °К).

Подтвердим это примером. При  $T_1 = 1000$  °С,  $T_2 = 100$  °С и  $T_0 = 0$  °С отношение  $q_2/q_1 \approx 4$ . Это означает, что для получения 4 МДж теплоты при 100 °С достаточно затратить 1 МДж теплоты при 0 °С, а работоспособность низкотемпературной теплоты останется такой же.

Так что с термодинамической точки зрения нагревательная установка, передающая с помощью теплотрансформатора теплоту от теплоносителя с температурой 1000 °С к теплоприемнику 100 °С, в 4 раза более экономична, чем обычная обратимая теплопреобразующая установка. Это, бесспорно, в идеале. Фактическая экономия окажется несколько меньше, но в любом случае экономический эффект очевиден.

### ***Контрольные вопросы и задания***

1. Дайте обобщенную схему холодильных установок, изобразите обратный термодинамический цикл их в координатах  $P-V$  и  $T-S$ , объясните основные характеристики циклов.

2. Дайте классификацию холодильных установок и поясните, чем отличаются друг от друга холодильники умеренного и глубокого холода, тепловые насосы и трансформаторы теплоты.

3. Как характеризуется термодинамическая эффективность обратных циклов (применительно к холодильникам и тепловым насосам)? Дайте определения холодильного и отопительного коэффициентов.

4. Опишите с термодинамической точки зрения устройство и работу домашнего холодильника, в котором рабочим телом является легкокипящая жидкость.

5. Обратитесь к рис. 5.2 и объясните диаграмму эксергических потерь в холодильной установке. Как Вы понимаете внутренние и внешние эксергические потери? Поясните их происхождение и применение.

6. Изобразите термодинамический цикл в координатах  $P-V$  и  $T-S$  холодильника для получения умеренного холода. Как рассчитывается его холодильный коэффициент?

7. Что лежит в основе абсорбционных холодильных установок? Изложите принципы работы промышленных холодильных установок, в которых рабочим телом является аммиак.

8. На чем основано получение сжиженных газов? В чем преимущества каскадного метода сжижения газов?

9. Опишите работу теплового насоса и изобразите его термодинамический цикл. Есть ли различия термодинамических циклов теплового насоса и паровой компрессионной холодильной установки и почему?

10. Изложите преимущества теплового насоса по сравнению с непосредственным использованием электроэнергии для отопления.

11. Проанализируйте и доложите о преимуществах теплового насоса, если вместо него использовать двигатель внутреннего сгорания для перекачки рабочего тела (хладоагента) в системе отопления зданий.

12. Расскажите, что Вам известно о теплотрансформаторах и установках для совместного получения теплоты и холода.

13. Изобразите и объясните энергетическую схему понижающего термотрансформатора и термодинамическую  $TS$ -диаграмму его цикла.

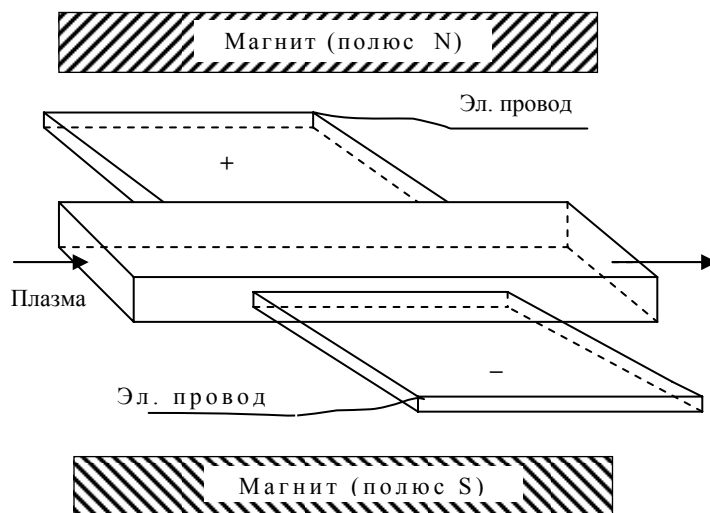
14. Какими способами можно достичь температуры ниже температуры кипения жидкого гелия –  $+4\text{ °K}$ ? Какая самая низкая температура получена в настоящее время и как это достигнуто? Есть ли предел понижения температуры и возможно ли достижение абсолютного нуля температур? Почему?

## Глава 8. Установки безмашинного преобразования энергии

Наряду с изложенными в гл. 6 путями повышения КПД тепловых установок для получения электроэнергии, все более широко получают развитие новые методы получения электроэнергии без превращения теплоты в механическую энергию и механической энергии в электрическую. Эти методы получили название безмашинного преобразования энергии. Один из таких методов – создание магнетогидродинамических генераторов (МГД-генераторов), другие используют теплоту химических реакций (топливные элементы) или основаны на разумном использовании законов физики.

### 8.1. Установки с МГД-генераторами

Принцип работы МГД-генератора (рис. 8.1) такой же, как в динамомашине (электрогенераторе): движение электрического проводника в магнитном поле, только роль электрического проводника играет не металлический провод, а струя плазмы – сильно ионизированного газа (смеси ионов, электронов и нейтральных молекул). При движении плазмы по каналу в магнитном поле возникает электрический ток: заряженные частицы плазмы отклоняются к аноду и катоду, на которых появляется электрический заряд, тогда по внешнему проводнику течет электрический ток к потребителю.



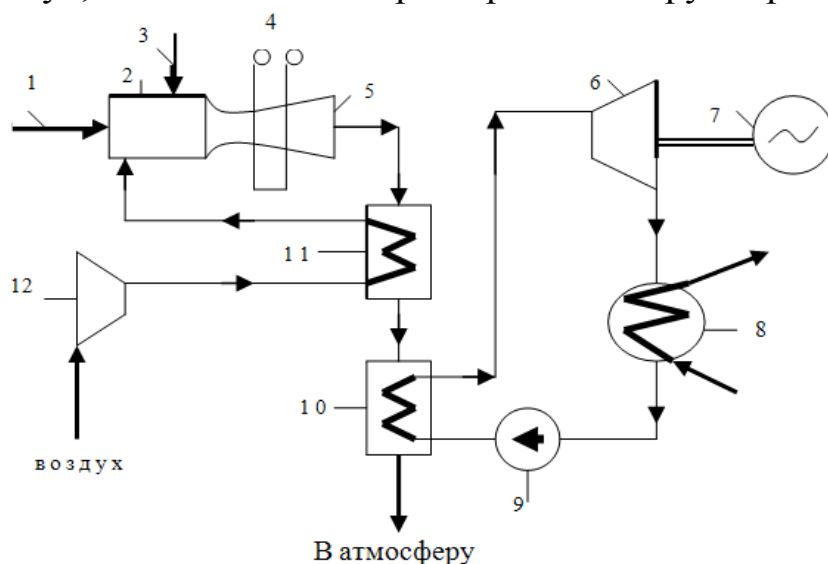
**Рис. 8.1.** Принципиальная схема получения электрического тока при движении плазмы в магнитном поле

Преимущества МГД-генератора по сравнению с обычной газотурбинной или паротурбинной установкой очевидны. Здесь нет тур-

бины, которую вращает газ или водяной пар, следовательно, нет трущихся частей. Нет топлива вообще, и не надо получать водяной пар. Плазму после прохождения ею магнитов можно использовать для других целей, так как она имеет высокую температуру.

На рис. 8.2 показан один из вариантов энергетической установки с МГД-генератором. Воздух или иной газ, используемый как рабочее тело, подается в камеру сгорания, нагревается за счет подвода теплоты от сгорания топлива и частично ионизируется. Обычно в камеру сгорания подают также легко ионизирующиеся присадки (пары натрия или калия). Полученная таким образом ионизированная плазма с температурой примерно 2000 °С расширяется в сопле Лавала, приобретает высокую (до 1000 м / с) скорость. Ионизированная плазма с высокой скоростью протекает через канал МГД-генератора, находящийся в магнитном поле, которое создается специальной системой магнитов. При пересечении ионизированным потоком газа магнитных силовых линий в проводнике возникает электродвижущая сила, и во внешней цепи течет электрический ток.

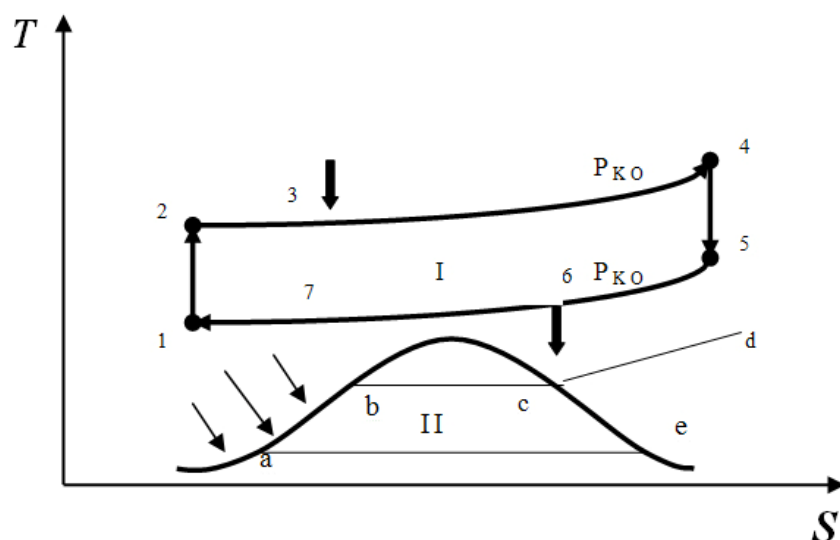
Отработавший в МГД-генераторе газ (плазма) дальше используется в обычной газотурбинной установке. Горячие газы сначала направляются в регенеративный теплообменник, в котором подогревают атмосферный воздух, подаваемый компрессором в камеру сгорания.



**Рис. 8.2.** Схема энергетической установки с МГД-генератором:  
 1 – подача топлива; 2 – камера сгорания; 3 – подача присадок для полноты сгорания топлива и ионизации газов; 4 – проводник с электродами; 5 – сопло Лавала в МГД-генераторе; 6 – паровая турбина; 7 – электрогенератор; 8 – конденсатор паров воды; 9 – насос; 10 – парогенератор; 11 – регенератор для подогрева воздуха; 12 – компрессор

После регенератора горячие газы идут в парогенератор и, охладившись примерно до  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , выбрасываются в атмосферу. Водяной пар, полученный в парогенераторе, поступает в паровую турбину, где производит механическую работу и вырабатывает электроэнергию в динамомашине. Отработанный водяной пар конденсируется в конденсаторе, а конденсат насосом перекачивается в парогенератор.

Не трудно понять, что термодинамический цикл такой установки состоит из двух циклов – газового и парового. Термодинамический цикл электроэнергетической установки с МГД-генератором показан на рис. 8.3.



**Рис. 8.3.** Термодинамический цикл электроэнергетической установка МГД-генератором

Верхний газовый цикл *I* – это несколько термодинамических процессов в отдельных частях установки. Процесс *1 – 2* – сжатие атмосферного воздуха в компрессоре. Изобара *2 – 3 – 4* соответствует подводу теплоты к этому воздуху сначала в регенеративном воздухоподогревателе – изобара *2 – 3*, и затем в камере сгорания – изобара *3 – 4*. Адиабатный процесс *4 – 5* – совершение работы в МГД-генераторе. Изобара *5 – 6 – 7 – 1* отражает три процесса: процесс *5 – 6* в регенеративном теплообменнике (подогревается воздух, подаваемый в камеру сгорания, и частично охлаждаются газы после выхода из МГД-генератора), процесс *6 – 7* в парогенераторе (передача тепла воде от отходящих газов из МГД-генератора) и процесс *7 – 1* – отвод тепла в атмосферу.

В нижнем пароводяном цикле *II* процесс *abcd* – подвод тепла в парогенераторе (нагрев воды до кипения, получение пара и перегрев

пара), процесс  $de$  – адиабатное расширение пара с совершением работы в турбине, процесс  $ea$  – отвод теплоты в конденсаторе.

Термический КПД цикла всей установки определяется механической работой, производимой в МГД-цикле и паротурбинном цикле, отнесенной к количеству теплоты, подводимой к рабочему телу в МГД-цикле. В таких комбинированных установках КПД может быть доведен до 55 – 60 %.

## **8.2. Безмашинное преобразование энергии**

К методам безмашинного преобразования энергии, кроме изложенного в предыдущем разделе получения электроэнергии в МГД-генераторах, относятся другие нетрадиционные способы получения электрической энергии. К таким способам относят получение электроэнергии путем преобразования энергии Солнца, энергии приливов и отливов в морях и океанах, а также прямое преобразование теплоты различных химических, физических и физико-химических процессов *непосредственно* в электрическую энергию, минуя стадию преобразования теплоты в механическую энергию с последующим преобразованием механической работы в электрическую энергию.

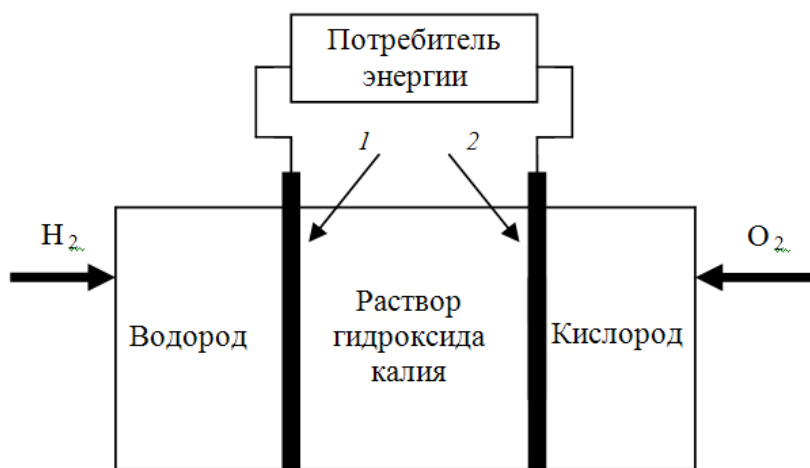
В настоящее время более 80 % электроэнергии производится на теплоэлектростанциях, работающих на органическом топливе – природном газе, каменном угле, нефти и продуктах ее переработки, торфе. Остальная электроэнергия вырабатывается на атомных и гидроэлектростанциях (ГЭС). На ГЭС потенциальная энергия падающей с достаточно большой высоты воды превращается сначала в механическую работу вращения гидротурбины, а затем эта механическая работа преобразуется в электрогенераторах в электрическую энергию. ГЭС с недавних пор перестали строить на равнинной местности и возводят теперь лишь в горной местности (например, введенная в эксплуатацию в 2003 г. Бурейская ГЭС). Развитие атомной энергетики чревато катастрофическими экологическими катастрофами (Чернобыльская катастрофа), хотя строительство атомных станций продолжается и наверняка будет продолжаться с возрастающими темпами. Все больше и больше внимания уделяется иным путям и источникам получения электрической энергии. Тем более что прогресс и благосостояние человечества определяется количеством потребляемой энергии на душу населения.

Среди нетрадиционных способов получения электроэнергии выделяются три метода: в топливных элементах, в термоэлектронных генераторах, в термогенераторах.

### *Топливные элементы*

Топливный элемент представляет собой электрохимическое устройство, в котором химическая энергия – энергия химической реакции превращается непосредственно в электрическую энергию. Это в настоящее время реализовано достаточно широко при производстве «сухих» батареек, в которых различные химические реакции окисления – восстановления используются для получения электроэнергии.

Рассмотрим принцип работы топливного элемента на примере использования реакции горения водорода в кислороде. Принципиальная схема такого топливного элемента приведена на рис. 8.4.



**Рис. 8.4.** Схема топливного элемента:  
*1, 2 – пористые платиновые электроды*

В топливном элементе на водороде водород и кислород поступают под давлением через пористые платиновые электроды к катодной и анодной сторонам элемента соответственно. Электроды разделены своеобразной мембраной – в рассматриваемом элементе это концентрированный раствор гидроксида калия. Мембрана пропускает ионы водорода и гидроксила, но не пропускает атомы и молекулы водорода и кислорода.

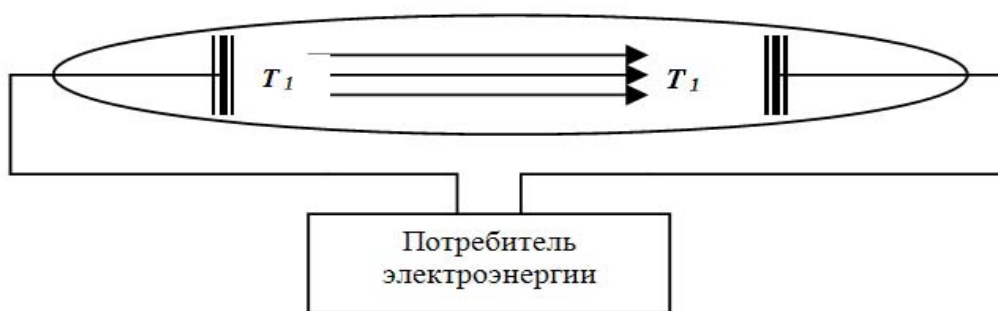
В результате окислительно-восстановительной реакции водорода с кислородом образуется вода и выделяется теплота химической реакции, при этом высвобождается электрическая энергия передачи электронов от водорода к кислороду.

Химический процесс в топливном элементе с большой степенью точности можно считать изобарно-изотермическим. Изменение изобарно-изотермического потенциала  $\Delta G_{p,T}$  в ходе реакции равно работе переноса электронов от водорода к кислороду. По  $\Delta G_{p,T}$  рассчитывают электродвижущую силу элемента. Поскольку при работе элемента выделяется теплота химической реакции, и эта теплота либо рассеивается в окружающую среду (что чаще всего и наблюдается в «сухих» батарейках) либо идет на нагревание самого элемента (в любом случае безвозвратно теряется), то и КПД топливного элемента оказывается значительно меньше единицы. Тем не менее топливные элементы на основе различных окислительно-восстановительных реакций с участием металлов переменной валентности получили широкое распространение в виде «сухих» батареек.

### *Термоэлектронные преобразователи*

Действие термоэлектронных преобразователей основано на способности металлов в нагретом состоянии испускать электроны со своей поверхности. Для испускания электронов (эмиссии) необходима затрата работы, эту работу называют работой выхода.

Термоэлектронный преобразователь простейшей формы (рис. 8.5) состоит из двух металлических поверхностей, разделенных вакуумом. На поверхности катода поддерживается температура  $T_1$ , поверхность анода имеет температуру  $T_2$ , причем  $T_1 \gg T_2$ .



**Рис. 8.5.** Принципиальная схема термоэлектронного преобразователя

Эмиссию электронов с катода можно рассматривать как испарение электронов с температурой  $T_1$ , а поглощение электронов на аноде как конденсацию электронов при температуре  $T_2$ . Теплота расходуется на испарение электронов с поверхности катода и на передвижение их



в пространстве между анодом и катодом. Если замкнуть анод и катод на внешнее сопротивление, то в цепи возникнет электрический ток.

КПД термоэлектронных генераторов рассчитывается обычным способом:

$$\eta_T = 1 - T_2 / T_1, \quad (8.1)$$

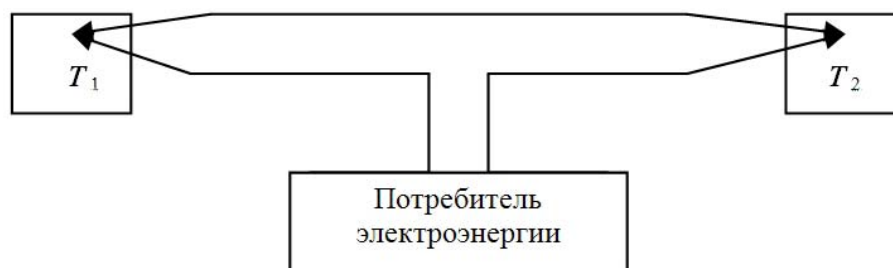
и этот КПД обычно невысок, не более 10 – 15 %.

Солнечные батареи, устанавливаемые на искусственных спутниках Земли и на космических станциях, являются рассматриваемыми термоэлектронными генераторами (преобразователями).

Термоэлектронные преобразователи, как считается, могут оказаться перспективными при создании теплосиловых установок с двумя циклами: верхней, высокотемпературной ступенью является термоэлектронный преобразователь, а нижней ступенью будет обычная теплосиловая установка.

### *Термогенераторы (термоэлементы)*

На рис. 8.6 приведена схема термоэлемента. Работа термогенераторов основана на эффекте Зеебека и эффекте Пельтье, известных из физики.



**Рис. 8.6.** Принципиальная схема термогенератора

*Эффект Зеебека* заключается в том, что в разомкнутой электрической цепи, составленной из двух электропроводящих металлов или сплавов, возникает электродвижущая сила (ЭДС), если спаи проводников помещены в среды с разной температурой. Величина этой ЭДС прямо пропорциональна разности температур холодного и горячего спаев:  $E = A(T_1 - T_2)$ , где  $A$  – некая постоянная величина.

*Эффект Пельтье* заключается в том, что если через цепь, составленную из двух разных проводников, пропускать электрический ток от внешнего источника, то один из спаев цепи будет по-

глощать, а другой – выделять теплоту. Количество выделенной ( $Q_1$ ) или поглощенной ( $Q_2$ ) теплоты пропорционально силе тока  $I$  в цепи и температуре, при которой находится спай разнородного проводника:  $Q_1 = \text{const} \cdot T_1 \cdot I$ ;  $Q_2 = \text{const} \cdot T_2 \cdot I$ .

Полезная работа термоэлемента находится как разность теплот  $Q_1$  и  $Q_2$ , а КПД термоэлемента – как отношение затраченной работы к теплоте:

$$\eta_T = L / Q_1 = \text{const} \cdot I \cdot (T_1 - T_2) / \text{const} \cdot I \cdot T_1 = 1 - T_2 / T_1, \quad (8.2)$$

то есть такой же, как у любого другого теплосилового устройства, работающего по циклу Карно. Это теоретический КПД, его величина составляет всего несколько процентов. Фактический КПД много меньше за счет необратимых потерь тепла через металлические проводники, имеющие высокую теплопроводность. Если же в качестве электропроводящих материалов использовать полупроводники, то КПД термогенераторов удастся довести до 15 – 20 %, что уже сравнимо с КПД других тепловых устройств для выработки электроэнергии. Особенно перспективным оказались полупроводники на основе теллура, например теллуристый висмут  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , работающий при температурах 200 – 700 °С. К сожалению, этот полупроводник имеет недостаточно высокую термостойкость. Ведется поиск подобных материалов с высокой термостойкостью.

### ***Контрольные вопросы и задания***

1. Перечислите и кратко охарактеризуйте направления (пути) получения электроэнергии так называемыми «безмашинными способами преобразования энергии».

2. На чем основана работа МГД-генераторов? Дайте его принципиальную схему.

3. Изложите и обоснуйте понятия высокотемпературной и низкотемпературной плазмы в МГД-генераторах. Какие способы применяются для повышения ионизации плазмы?

4. Дайте принципиальную схему и опишите работу энергетической установки с МГД-генератором.

5. Изобразите и поясните бинарный термодинамический цикл энергетической установки с МГД-генератором.

6. Объясните работу топливного элемента, термогенератора и термоэлектронного преобразователя, других нетрадиционных источников электроэнергии.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В первой (вводной) главе автор определяет место термодинамики в современной науке, знакомит читателя с методами анализа процессов и явлений в окружающем мире. Последующие главы сгруппированы в два раздела. Первый раздел посвящен основам термодинамики, анализу основных рабочих тел в термодинамических процессах. Во втором разделе рассматриваются открытые термодинамические процессы и системы различного назначения, используемые для преобразования различных видов энергии друг в друга.

Подробный предметный указатель позволяет быстро ориентироваться в разнообразном учебном материале. Список литературы включает изданные в основном после 1980 г. популярные и доступные учебные издания. Предлагаемые студенту задания и вопросы облегчают выделение наиболее значимых моментов при самоконтроле усвоения учебного материала.

Значительное место уделено изложению быстро набирающего популярность эксергического метода оценки эффективности функционирования термодинамических систем и процессов. Сведено к минимуму количество формул без потери научности изложения материала. Собраны воедино разнообразные сведения по термодинамике и теплотехнике, упоминаемые в различных ресурсах и совсем не лишние бакалавру и инженеру для общего развития.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Техническая термодинамика / под ред. В. И. Крутова. – М. : Высш. шк., 1991. – 384 с. – ISBN 5-06-002045-2.
2. *Чечеткин, А. В.* Теплотехника / А. В. Чечеткин, Н. А. Занемонец. – М. : Высш. шк., 1986. – 344 с.
3. Теплотехника / под ред. В. Н. Луканина. – М. : Высш. шк., 2005. – 671 с. – ISBN 5-06-003958-7.
4. *Сажин, Б. С.* Эксергетический анализ в химической технологии / Б. С. Сажин, А. П. Булеков. – М. : Химия, 1992. – 205 с.
5. *Нащокин, В. В.* Техническая термодинамика и теплопередача / В. В. Нащокин. – М. : Высш. шк., 1980. – 469 с.
6. Теплотехника / под ред. А. П. Баскакова. – М. : Энергоатомиздат, 1991. – 224 с. – ISBN 5-283-0012102.
7. *Кириллин, В. А.* Техническая термодинамика / В. А. Кириллин, В. В. Сычев, А. Е. Шейндлин. – М. : Энергоиздат, 2003. – 416 с.
8. *Кудинов, В. А.* Техническая термодинамика / В. А. Кудинов, Э. М. Карташов. – М. : Высш. шк., 2005. – 261 с. – ISBN 5-06-004344-4.
9. *Пригожин, И.* Современная термодинамика (от тепловых двигателей до диссипативных структур) / И. Пригожин, Д. Кондепуди. – М. : Мир, 2002. – 461 с. – ISBN 5-03-003538-9.
10. Теплотехника : учеб. пособие для вузов / под ред. Г. А. Матвеева. – М. : Высш. шк., 1981. – 480 с.
11. *Исаев, С. И.* Термодинамика / С. И. Исаев. – М. : Изд-во МГТУ им. Баумана, 2000. – 413 с. – ISBN 5-7038-1724-2.
12. *Бажин, Н. М.* Термодинамика (для студентов специальности «Химия») / Н. М. Бажин, В. А. Иванченко, В. Р. Пармон. – М. : Колосс, 2004. – 416 с. – ISBN 5-9532-0239-3.
13. *Ерофеев, В. Л.* Теплотехника / В. Л. Ерофеев, П. Д. Семенов, А. С. Пряхин. – М. : Академкнига, 2008. – 326 с. – ISBN 5-94628-331-1.
14. *Зарубин, П.* Библиография по эксергическому анализу в технической термодинамике / П. Зарубин. – режим доступа: <http://www.prometeus.ru/partner/zarubin/exergia.ssi>.
15. *Бродянский, В. М.* Эксергетический метод и его приложения / В. М. Бродянский, В. Фратшер, К. Михалек. – М. : Энергоатомиздат, 1988. – 288 с.

16. *Кутепов, А. М.* Общая химическая технология / А. М. Кутепов, Т. И. Бондарева, М. Г. Беренгартен. – М. : Академкнига, 2005. – 528 с. – ISBN 5-94628-079-1.

17. *Шаргут, Я.* Эксергия / Я. Шаргут. – М. : Энергия, 1968. – 280 с.

18. *Чухин, И. М.* Техническая термодинамика / И. М. Чухин. – Иваново, ИГЭУ. – Ч. 1. – 2006. – 224 с.; Ч. 2. – 2008. – 228 с.

19. *Рабинович, О. М.* Сборник задач по термодинамике / О. М. Рабинович. – М. : Машиностроение, 1973. – 344 с.

20. *Панкратов, Г. П.* Сборник задач по теплотехнике / Г. П. Панкратов. – М. : Высш. шк., 1986. – 248 с.

21. Задачник по технической термодинамике и теории теплообмена / под ред. В. Н. Афанасьева. – М. : Высш. шк., 1986. – 383 с.

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абсорбционные холодильники 122, 155
- Анализ термодинамический  
– методы 13  
– – графо-аналитический 13  
– – характеристических функций 148
- Атомные станции, классификация 158  
– – принцип работы 149  
– – идеальный цикл 150  
– – эффективность работы 150
- Безмашинное преобразование энергии 163, 166
- Бинарные циклы теплосиловых установок 143, 146, 150, 160
- Взаимодействия, виды 8
- Влагосодержание 78, 79
- Влажность воздуха, абсолютная 79  
– – относительная 80
- Влажный воздух, характеристики 78  
– – влагосодержание 80  
– – насыщенный 79  
– – ненасыщенный 79  
– – плотность 81  
– – степень насыщения 81  
– – температура мокрого термометра 82  
– – точка росы 79, 83
- Водяной пар, характеристики 72, 76  
– – диаграмма образования 74  
– – диаграммы 77  
– – степень перегрева 73  
– – степень сухости 74
- Водяной пар, энтальпия 76, 78  
– энтропия 76, 78
- Второй закон термодинамики 35
- Газовая постоянная, 22  
– – универсальная 63  
– – конкретных газов и паров 63, 64
- Газотурбинные установки  
– – принцип работы 133  
– – теоретический цикл 133  
– – характеристики 134
- Газы, идеальные 62  
– – уравнение состояния 22, 63  
– реальные 67  
– – изотермы 69  
– – коэффициент сжимаемости 67  
– – критическое состояние 69  
– – уравнения состояния 68, 72
- Гигрометр волосяной 82
- Двигатели внутреннего сгорания, классификация 128  
– принцип работы 129  
– индикаторная диаграмма 129  
– теоретический цикл 130  
– эффективность работы 131
- Движение 7
- Диаграмма Рамзина 83, 84  
– фазовая 97
- Диффузоры 91
- Дросселирование 114
- Дроссель-эффект 114
- Закон соответственных состояний 71

- Закон Эйнштейна 33
- Законы термодинамики 33
  - второй 35
  - «Нулевой» 43
  - первый 33
  - третий 42
- Идеальный газ 62
- Источники теплоты 19, 127
- Компонент системы 16
- Компрессор, многоступенчатый 110
  - одноступенчатый 107
  - – индикаторная диаграмма 107
  - – расчет, работы нагнетания 108
  - – – мощности двигателя 109
  - – КПД 109
- Компрессоры, классификация 106
- Кондиционирование воздуха 85
- Контрольная поверхность 17
- Координата состояния 21
- Коэффициент
  - сжимаемости 67
  - отопительный 154, 160
  - термический КПД 29, 128
  - холодильный 29, 154, 157
- КПД цикла 29
- Кривая, кипения 75, 91
  - плавления 91
  - сублимации 91
- Критические параметры 70
- Критическое состояние реальных газов *см.* Газы реальные
- МГД-генераторы 163
  - принцип работы 164
- МГД-генераторы
  - схема принципиальная 164
  - теоретический цикл 165
  - эффективность работы 166
- Материя 7
- Метод анализа 13
  - – графо-аналитический 13
  - – стратегия 13
  - – эксергический 14, 101
  - – энтропийный 14, 99
  - – характеристических функций 13
- Начала термодинамики *см.* Законы термодинамики
- «Нулевой» закон термодинамики 42
- Окружающая среда 17
- Отопительный коэффициент 154
- Пар, влажный 72
  - перегретый 73
  - сухой насыщенный 73
- Параметры состояния 19, 20
  - – зависимые 21
  - – интенсивные 20
  - – калорические 20
  - – молярные 23
  - – независимые 21
  - – объемные 23
  - – термические 20
  - – удельные 23
  - – экстенсивные 20
- Парогазовые установки 144
  - – принцип работы 144, 145
  - – бинарный цикл 146

- – эффективность работы 147
- – принцип работы 139
- Паросиловые установки
  - – пути повышения КПД 141, 142 – 145
  - – с бинарными циклами 143, 146, 150
  - – регенеративный цикл 143
  - – теплофикационный цикл 142
  - – цикл Ренкина 140
  - – эффективность работы 142
- Паротурбинные установки *см.*
- Паросиловые установки
- Первый закон термодинамики 33
  - – – для открытых проточных систем 94
- Плазма 164
- Плотность влажного воздуха 81
- Пограничные кривые 75
- Показатель адиабаты 64
  - политропы 64
- Потенциал
  - взаимодействия 20
  - термодинамического равновесия 86
  - химический 59, 87
- Поток эксергии 102
- Правило фаз Гиббса 88, 89
- Принцип возрастания энтропии 38
  - – физический смысл 40
  - недостижимости абсолютного нуля 42
  - существования энтропии 38
- Процесс термодинамический 23
  - – адиабатный 64
  - – изобарный 63
  - – изображение на диаграммах 26, 27, 65, 66
  - – изотермический 63
  - – изохорный 63
  - – круговой 26, 127, 153
  - – необратимый 23
  - – неравновесный 23
  - – обратимый 23
  - – политропный 64
  - – равновесный 23
  - – циклический 27, 127, 153
- Процессы в идеальных газах 64
- Психрометр 82
- Работа, определение 9
  - виды 9
  - входа 96
  - выхода 96
  - проталкивания 96
  - располагаемая 97
  - расчет (вычисление) 31
  - техническая 97
- Рабочее тело 127, 153
- Ракеты *см.* Реактивные двигатели
- Реактивные двигатели 135
  - – классификация 135
  - – принцип работы 136
  - – термодинамический цикл 137
  - – характеристики 139
- Род взаимодействия 8
- Сверхнизкие температуры, способы получения 158
- Сжиженные газы, получение 157



- Система термодинамическая 17
  - – гетерогенная 18
  - – гомогенная 18
- Система термодинамическая
  - – закрытая (замкнутая) 17
  - – изолированная 17
  - – открытая 17, 100
  - – проточная 17, 94
- Сопло Лаваля 114
- Состояние термодинамической системы 19
  - – – изображение на диаграммах 26
- Степень, влажности пара 77
  - перегрева пара 73
  - сухости пара 73
- Сублимация 73, 91
  
- Температура, мокрого термометра 82
  - инверсии 114, 157
- Температурный напор 118
- Теорема Нернста 42
- Тепловые насосы 158
  - принцип работы 159
  - теоретический цикл 160
  - эффективность работы 154
- Тепловые машины и установки, классификация 121
  - – – анализ работы 127, 153, 163
- Теплосиловые установки
  - – с обратным циклом Карно, анализ работы 153
- Теплосиловые установки
  - – с прямым циклом Карно, анализ работы 127
- Теплоемкость, зависимость от температуры 46
  - изобарная 46
  - изохорная 46
  - истинная 44
  - как функция процесса 44
- Теплоемкость, молярная 44
  - объемная 44
  - определение 43
  - средняя 43
  - удельная 44
- Теплоноситель в ядерных реакторах 164
- Теплообмен, определение 9
- Теплообменные аппараты 115
  - – классификация 116
  - – расчеты 117
- Теплота, процесса 9
  - – расчет 30, 43, 47
  - парообразования 73, 90
  - фазового перехода 90
  - цикла 28
  
- Термогенератор 169
- Термодинамика, наука 10
  - направления 11
  - методы анализа 13
  - – стратегия 13
- Термодинамика, наука 10
  - направления 11
  - методы анализа 13
- Термодинамические процессы 115
- Термотрансформатор 160
- Термоэлектронные преобразователи 168
- Термоэлементы 169
- Течение газов, анализ 111
  - в соплах 113
- Топливные элементы 167

- Точка росы 80, 83  
Третий закон термодинамики 42  
Тройная точка вещества 91
- Цикл термодинамический 27, 127, 153  
Цикл термодинамический  
– – бинарный 143, 146, 150, 160  
– – Карно 26  
– – обратный 27, 28  
– – прямой 27, 28  
– – Ренкина 140  
– – холодильный 29, 153
- Уравнение, Ван-дер-Ваальса 68  
– – графическая интерпретация 69  
– Бойля – Мариотта 63  
– Гей – Люссака 63  
– Гюи – Стодолы 50  
– Клапейрона – Клаузиуса 90  
– Менделеева – Клапейрона 22, 63  
– состояния системы 63  
– Шарля 63  
– сохранения энергии 33
- Условия равновесия 86  
– – фазового 87
- Установка, абсорбционная 122  
– газотурбинная 132  
– парогазовая 144  
– паротурбинная 138  
– ядерная энергетическая 147
- Фаза 18  
Фазовая диаграмма 91  
Фазовое равновесие 86  
– – уравнение 87  
Фазовый переход  
– – 1-го рода 84  
– – 2-го рода 89
- Формулировка второго закона термодинамики 41  
– «Нулевого» закона термодинамики 43  
– первого закона термодинамики 33, 34, 35  
– третьего закона термодинамики 42
- Формы, движения материи 7  
– обмена энергией 9
- Функции состояния 20, 53
- Характеристические функции, основные, определения 53  
– – применение 56  
– – свойства 55
- Химический потенциал, определение 59  
– – физический смысл 60
- Хладоагенты 122, 167
- Холодильные установки 157, 175  
– – анализ работы 153  
– – классификация 121, 154  
– – паровые 155  
– – – принцип функционирования 155  
– – – теоретический цикл 156  
– – – эффективность функционирования 138
- Холодильный коэффициент 157
- Эксергия, определение 47, 48  
– графическая интерпретация 51  
– вещества, рабочего тела 48, 49, 51  
– виды 48  
– вычисление 49, 50  
– теплоты 50  
– физическая 49  
– химическая 49  
– теплоты 49, 51

Эксергические потери, графическая интерпретация 52

Эксергические потери, определение 48

– коэффициент потерь 104, 105

– расчет 50, 53

Эксергический коэффициент 103

Эксергический КПД 105

Эксергический метод анализа 98, 101, 102, 104

– виды анализа 102

– – метод потоков 102

– – метод потерь 104

Энергия 7

– внутренняя 7, 18, 54

– – составляющие 110

– кинетическая 7

– полная 18, 96

– потенциальная 7

– свободная 54

Энтальпия, определение 54

– свободная 54

Энтропия, определение 37

– водяного пара 77

– доказательство существования 41

– и вероятность состояния системы 42

– изолированной системы 41

– принцип возрастания 38

– принцип существования 37

Эффект, Джоуля – Томсона 157

– Зеебека 169

– Пельтье 169

Ядерное топливо 147

Ядерные энергетические установки *см.* Атомные станции

*Учебное издание*

КОЗЛОВ Николай Андреевич

ТЕХНИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕПЛОТЕХНИКА

*Учебное пособие*

Подписано в печать 26.02.10.

Формат 60x84/16. Усл .печ. л. 10,46. Тираж 100 экз.

Заказ

Издательство

Владимирского государственного университета.

600000, Владимир, ул. Горького, 87.