

Министерство образования и науки Российской Федерации

Национальный исследовательский ядерный
университет «МИФИ»

А.Б. Круглов, И.С. Радовский, В.С. Харитонов

РУКОВОДСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ С ПРИМЕРАМИ И ЗАДАЧАМИ

*Рекомендовано УМО «Ядерные физика и технологии»
в качестве учебного пособия для студентов
высших учебных заведений*

МОСКВА 2012

УДК 536.7(075)
ББК 22.317я7
К 84

Круглов А.Б., Радовский И.С., Харитонов В.С. **Руководство по технической термодинамике с примерами и задачами:** Учебное пособие. М.: НИЯУ МИФИ, 2012. – 156 с.

Составлено в соответствии с требованиями образовательного стандарта по направлению «Ядерные физика и технологии». Приводится краткое описание основных законов и уравнений термодинамики, а также технических приложений термодинамики. Дается краткое введение в неравновесную термодинамику. Пособие включает примеры и задачи, необходимые для практического освоения студентами методов термодинамического анализа.

Пособие предназначено для самостоятельной работы студентов старших курсов физико-технического факультета НИЯУ МИФИ, изучающих курс технической термодинамики, а также связанные с ним дисциплины по теплофизике ядерных энергетических установок.

Подготовлено в рамках Программы создания и развития НИЯУ МИФИ.

Рецензент проф., канд. техн. наук МЭИ (ТУ) Варава А.Н.

ISBN 978-5-7262-1694-2

© Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», 2012

Редактор Е.К. Коцарева
Оригинал-макет изготовлен С.В. Тялиной

Подписано в печать 15.11.2011. Формат 60×84 1/16
Уч.-изд.л. 9,75. Печ.л. 10,0. Тираж 130 экз. Изд. № 1/39. Заказ № 20.

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ».
115409, Москва, Каширское ш., 31.

ООО «Полиграфический комплекс «Курчатовский».
144000, Московская область, г. Электросталь, ул. Красная, д. 42.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
Глава 1. Основные понятия и законы термодинамики	6
1.1. Термодинамические системы.....	6
1.2. Основные понятия термодинамики	8
1.3. Уравнения состояния.....	10
1.4. Термодинамические коэффициенты.....	11
1.5. Первый закон термодинамики.....	13
1.6. Второй закон термодинамики.....	15
1.7. Третий закон термодинамики	17
Задачи	19
Глава 2. Методы термодинамического анализа	24
2.1. Термодинамические потенциалы.....	24
2.2. Дифференциальные уравнения термодинамики	26
2.3. Термодинамическое подобие.....	29
Задачи	33
Глава 3. Равновесие термодинамических систем	38
3.1. Необходимые условия равновесия	38
3.2. Устойчивость равновесия	40
3.3. Равновесие в гетерогенной системе	41
3.4. Термодинамические флуктуации	44
Задачи	47
Глава 4. Фазовые переходы	52
4.1. Фазовые переходы первого и второго рода	52
4.2. Устойчивость фаз	57
Задачи	58
Глава 5. Термодинамика потока	61
5.1. Первый закон термодинамики для потока	61
5.2. Общие закономерности течений в каналах.....	63
5.3. Истечение из сопл	66
5.4. Сопло Лаваля.....	70
5.5. Течение с трением.....	72

5.6. Дросселирование	73
5.7. Эффект Джоуля–Томсона	74
Задачи	76
Глава 6. Термодинамический анализ процессов преобразования энергии.....	78
6.1. Термодинамический КПД обратимых тепловых двигателей и прямых преобразователей энергии	79
6.2. Потери работы вследствие необратимости процесса	80
6.3. Цикл Карно. Эффективность цикла	82
6.4. Циклы паротурбинных и газотурбинных установок.....	84
6.4.1. Паротурбинные циклы	85
6.4.2. Газотурбинные циклы	95
6.4.3. Комбинированные циклы	102
6.5. Цикл ядерной энергетической установки	104
Задачи	108
Глава 7. Термодинамическое описание необратимых процессов	111
7.1. Процессы равновесные и неравновесные	111
7.2. Основы линейной неравновесной термодинамики	113
7.3. Применение законов линейной неравновесной термодинамики к анализу процессов теплопроводности	115
Задачи	117
Список рекомендуемой литературы.....	120
Приложение. Решения и ответы.....	121

ПРЕДИСЛОВИЕ

Термодинамика является основой теории процессов преобразования энергии в энергетических установках различного назначения, в том числе и в ядерных. Промышленные энергоустановки работают при высоких плотностях потока преобразуемой энергии. Это определяет важность задачи обеспечения безопасности и надежности работы энергетических объектов, для решения которой широко используются методы термодинамического анализа.

По своему назначению учебное пособие является практическим руководством по технической термодинамике для студентов, обучающихся по специальности «Ядерные реакторы и энергетические установки». Содержание пособия формировалось с учетом требований образовательного стандарта по направлению «Ядерная физика и технологии». Оно включает краткое изложение теоретических вопросов, которые охватывают основные разделы термодинамики: законы и методы термодинамики, технические приложения, введение в неравновесную термодинамику. Каждый раздел дополнен тематическими примерами и задачами, решение которых позволит студентам практически освоить методы термодинамики применительно к анализу различных физических явлений. В заключительной части пособия приведены методические рекомендации по решению задач, которые дополняют и развивают материал соответствующего раздела. Список литературы содержит учебные издания [1–4], которые позволят студентам при необходимости углубить свои знания в области термодинамики.

При подготовке пособия авторы доработали и существенно расширили материал ранее изданного на кафедре теплофизики МИФИ учебного пособия Л.С. Кокорева и В.П. Соболева «Краткое руководство по термодинамике. Часть 1. Равновесная термодинамика» [5]. Задачи, представленные в пособии, включают как оригинальные задачи, так и заимствованные из других источников [1, 2, 6, 7]. Для выполнения вычислений при решении некоторых задач студентам рекомендуется пользоваться компьютерными программами по математике [8, 9] и таблицами теплофизических свойств воды и водяного пара [10–11].

Глава 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

1.1. Термодинамические системы

В термодинамике реальному объекту исследования сопоставляется эквивалентная ему модель, которая называется термодинамической системой (ТС). Если объектом является некоторое вещество, то количество образующих его частиц (молекул, атомов, ионов, электронов, фотонов) должно быть достаточно большим, чтобы к их совокупности можно было применять законы статистики.

На макроскопическом уровне ТС может представлять собой совокупность материальных тел и полей, находящихся в механическом и тепловом равновесии и обменивающихся между собой веществом и энергией. Молекулярная структура тел при этом не рассматривается.

В технических приложениях в качестве ТС рассматриваются энергетические установки, в которых осуществляются процессы преобразования внутренней энергии или теплоты в полезную работу, а также обратные процессы (примерами могут служить тепловые двигатели и холодильные установки).

Перечисленные уровни описания ТС составляют предмет исследования классической термодинамики, основные законы которой были установлены в XIX веке. В стадии становления находится неравновесная термодинамика, имеющая целью исследование различных ТС вдали от состояния термодинамического равновесия. Такие системы обнаруживают новые свойства, наиболее существенным из которых является способность к самоорганизации и обмену информацией.

Каждая конкретная ТС всегда является частью, подсистемой более полной системы. По отношению к выделенной подсистеме остальная часть более полной системы выполняет роль окружающей среды (ОС). Часто окружающей среде приписывают свойство термостата, который поддерживает постоянными некоторые из внешних по отношению к рассматриваемой подсистеме условий (температуру, давление, химический потенциал, напряженность внешних полей и т.п.).

Различные ТС обычно отделяются друг от друга оболочками или поверхностям раздела (ПР), которые в общем случае являются самостоятельными ТС с особыми свойствами: способностью пропускать или не пропускать через себя вещество, импульс, энергию, информацию, быть жесткой или деформируемой, обладать собственной поверхностной энергией.

Во многих случаях ПР выполняет роль воображаемой поверхности, выделяющей некоторый объем вещества или пространства. Некоторые ТС вообще могут не иметь определенной ПР (например, подсистема электронного газа в неравновесной плазме, имеющая собственную электронную температуру, которая отличается от температуры ионов и атомов).

Взаимодействие ТС между собой и с ОС осуществляется путем обмена энергией (в форме теплоты и работы) и веществом (энергоносителем).

По характеру участия во взаимодействиях выделяют три типа ТС:

изолированная – независимая, замкнутая ТС, совершенно не взаимодействующая с ОС и другими ТС (т.е. не обменивающаяся энергией и веществом);

закрытая ТС – не обменивающаяся с ОС и другими ТС веществом (заключенная в непроницаемую для вещества оболочку или ПР);

открытая ТС – способная обмениваться с ОС и другими ТС веществом и энергией.

Свойства ТС в термодинамике описываются термодинамическими переменными, которые являются количественной мерой соответствующих свойств. Наибольшее распространение среди ТД переменных получили давление (p), температура (T), объем (V), энтропия (S), внутренняя энергия (U), хотя нередко используются и другие переменные. ТД переменные, фиксированные в условиях рассматриваемой задачи, называются ТД параметрами.

ТД переменные разделяют на интенсивные и экстенсивные. Интенсивные ($p, T...$) отражают локальные свойства ТС, экстенсивные ($V, S, U...$) описывают свойства ТС в целом; они могут быть преобразованы к интенсивным переменным, если привести их к единице массы, единице объема, одному молю или к значениям, приходящимся на одну частицу.

Различают гомогенные и гетерогенные ТС. Гомогенные имеют в пределах своего объема одинаковые значения всех интенсивных ТД переменных. Гетерогенные ТС состоят из отдельных частей, разграниченных ПР, причем на ПР хотя бы одна интенсивная ТД переменная изменяется скачкообразно. Гомогенная часть гетерогенной ТС, ограниченная ПР, называется фазой.

ТС могут быть однокомпонентными (состоящими из одного вещества) и многокомпонентными (состоящими из двух или более индивидуальных веществ).

Другие необходимые определения, относящиеся к ТС, будут рассмотрены по ходу последующего изложения материала.

1.2. Основные понятия термодинамики

Совокупность интенсивных ТД переменных ТС ($p, T, v, s, u, \dots$), являющихся в общем случае функциями пространственных координат и времени, определяет ТД состояние ТС.

Неравновесные ТД состояния характеризуются наличием потоков вещества и энергии в пределах ТС.

Особое значение в термодинамике имеют состояния ТД равновесия, в которых ТД переменные остаются неизменными во времени, а потоки вещества и энергии в ТС отсутствуют.

Классическая термодинамика основывается на принятии следующих двух постулатов.

Первый постулат: изолированная ТС, независимо от своего исходного состояния, с течением времени приходит в состояние ТД равновесия.

Это исходное положение термодинамики, основанное на обобщении опыта, справедливо только для изолированной ТС.

Примечание. Состояние ТД равновесия ТС не исключает существования в малых ее подсистемах флуктуации ТД переменных, которые тем более значительны, чем меньшее число частиц содержится в подсистеме. Это означает, что ТД переменные в малой подсистеме не имеют определенного значения в каждый момент времени, а состояние ТД равновесия имеет вероятностную статистическую природу.

Второй постулат: если ТС, находящуюся в состоянии ТД равновесия, разделить на произвольное число изолированных подсистем,

тем, то состояние ТД равновесия в каждой из этих подсистем остается неизменным.

Отсюда следует, что должна существовать некоторая интенсивная ТД переменная, характеризующая тепловое состояние и одинаковая для всех находящихся в ТД равновесии подсистем ($A, B, \dots$) рассматриваемой ТС. Это положение обычно называют **нулевым началом термодинамики**, а указанную интенсивную ТД переменную – температурой.

Из второго постулата также следует, что энергия взаимодействия между частями ($A, B, \dots$) пренебрежимо мала по сравнению с их внутренней энергией, т.е. внутренняя энергия ТС обладает свойством аддитивности:

$$U = U_A + U_B + \dots \quad (1.1)$$

Этот вывод распространяется также и на другие экстенсивные ТД переменные, например на энтропию:

$$S = S_A + S_B + \dots \quad (1.2)$$

Примечание. Второй постулат также не является абсолютным: он не выполняется для больших гравитирующих систем вследствие действующего характера гравитационных сил. Кроме того, при разделении ТС на части ($A, B, \dots$) затрачивается работа, которая частично аккумулируется на ограничивающих подсистемы поверхностях в форме поверхностной энергии, величина которой тем значительнее, чем на более мелкие части разделяется ТС.

Иногда в качестве подсистем ($A, B, \dots$) рассматриваются компоненты в многокомпонентной ТС и их взаимодействие учитывается через энтропию смешения. Такие ТС называются идеальными (идеальные растворы, смеси идеальных газов, в том числе химически реагирующих и т.д.).

Принятие первого и второго постулатов ограничивает круг явлений, которые рассматриваются в линейной равновесной термодинамике. Оба постулата не применимы в неравновесной термодинамике. В самом деле, обладающие свойством самоорганизации принципиально открытые системы, например биологические, социальные, будучи изолированными или разделенными на части, лишаются своих уникальных свойств.

1.3. Уравнения состояния

Физические особенности ТС и характер ее взаимодействия с ОС накладывают ограничения на число независимых ТД переменных, которое должно быть равно числу степеней свободы ТС, т.е. числу независимых взаимодействий ее с ОС. Если состояние ТС определяется множеством независимых ТД переменных $(x_1, \dots, x_k)$, то остальные, зависимые, ТД переменные $(x_{k+1}, \dots, x_{k+2}, \dots)$ будут их функциями или функциями состояния ТС:

$$x_{j>k} = f_j(x_1, \dots, x_k). \quad (1.3)$$

Соотношения, связывающие зависимые и независимые ТД переменные ТС, называются **уравнениями состояния**.

Примечание. Здесь и далее под состоянием ТС понимается состояние ее ТД равновесия.

Один моль однородного вещества можно представить как ТС с двумя степенями свободы. Его внутреннее состояние можно изменить путем независимого изменения двух внешних переменных: объема V и давления p . Согласно нулевому началу термодинамики, мерой состояния равновесия является температура T . Поэтому между тремя интенсивными ТД переменными (p, V, T) , которые принято называть **термическими**, должна существовать связь, описываемая уравнением вида

$$f(p, V, T) = 0, \quad (1.4)$$

которое называется **термическим уравнением состояния**.

Термическое уравнение состояния чаще записывается в форме

$$p = p(V, T), \quad (1.5)$$

где роль независимых переменных играют V и T , а p рассматривается как функция состояния.

Другие функции состояния для моля однородного вещества также определяются двумя независимыми ТД переменными. Например, уравнение, связывающее внутреннюю энергию U с независимыми ТД переменными (V, T) , представляет собой калорическое уравнение состояния

$$U = U(V, T). \quad (1.6)$$

Конкретный вид термического уравнения состояния строго установлен лишь для идеального газа:

$$pv = RT, \quad (1.7)$$

где $R = 8,314$ Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная. Единицы измерения (p , v , T): $[p] = \text{Па} = \text{Н/м}^2$, $[v] = \text{м}^3/\text{моль}$, $[T] = \text{К}$; T – абсолютная ТД температура.

При описании поведения реальных газов часто используют уравнение состояния, полученное Ван-дер-Ваальсом:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}, \quad (1.8)$$

где a и b – эмпирические константы, характеризующие индивидуальное вещество.

Примечание. Для установления функциональной зависимости (1.7) понадобилось около 200 лет; при этом были использованы работы Р. Бойля (1661 г.), Э. Мариотта (1676 г.), Ж. Гей-Люссака (1801 г.), Б. Клайперона (1835 г.) и Д.И. Менделеева (1874 г.). Уравнение (1.8) предложено И. Ван-дер-Ваальсом в 1873 г. (Нобелевская премия 1910 г.). Оно имеет разнообразные практические приложения, в частности, позволяет обнаружить критическое состояние вещества.

1.4. Термодинамические коэффициенты

Из самого факта существования термического уравнения состояния можно получить важные следствия. Действительно, рассматривая такие малые изменения состояния вещества, при которых фиксирована одна из ТД переменных, мы получаем три ТД коэффициента (изобарический коэффициент объемного термического расширения α_p , изотермический коэффициент всестороннего сжатия β_T и изохорический коэффициент упругости γ_V):

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p; \quad (1.9, \text{а})$$

$$\beta_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T; \quad (1.9, \text{б})$$

$$\gamma_V = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V. \quad (1.9, \text{в})$$

Нижние индексы при частных производных указывают ТД параметр процесса – изобарического, изотермического или изохорического.

Общее уравнение состояния (1.5) позволяет получить соотношение, связывающее эти коэффициенты между собой:

$$\alpha_p = p\beta_T\gamma_V. \quad (1.10)$$

Другие ТД коэффициенты можно получить, рассматривая изменения термических переменных (p, V, T) при подводе к ТС (например, к одному молю вещества) элементарного количества тепла δq . Поскольку ТД состояние ТС определяется в рассматриваемом случае парой независимых ТД переменных (V, T) или (p, T), мы имеем два дифференциальных уравнения:

$$\delta q = c_V dT + \lambda^V dV; \quad (1.11, a)$$

$$\delta q = c_p dT + \lambda^p dp. \quad (1.11, б)$$

ТД коэффициенты c_p и c_V имеют смысл изобарной и изохорной теплоемкости, а λ^V и λ^p – теплоты изотермического изменения ТД переменных V и p .

Если ввести также адиабатический (при $\delta q = 0$) коэффициент всестороннего сжатия вещества

$$\beta_s = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_s, \quad (1.12)$$

то из уравнений (1.11) можно получить следующие соотношения между ТД коэффициентами:

$$c_p - c_V = V \alpha_p \lambda^V; \quad (1.13, a)$$

$$c_p - c_V = -p \gamma_V \lambda^p; \quad (1.13, б)$$

$$\frac{\beta_T}{\beta_s} = \frac{c_p}{c_V}. \quad (1.13, в)$$

1.5. Первый закон термодинамики

Первый закон термодинамики выражает закон сохранения и превращения энергии в приложении к термодинамическим взаимодействиям.

Рассмотрим термодинамическую систему, кинетическая и потенциальная энергия которой не изменяется при взаимодействии с окружающей средой. Справедливы следующие утверждения:

1) внутренняя энергия ТС является однозначной функцией ее состояния;

2) произведенная в круговом процессе работа ТС равна количеству подведенной к ней теплоты.

Пусть состояние ТС определяется множеством независимых переменных – обобщенных ТД координат $(x_1, \dots, x_k)$, число которых равно числу степеней свободы ТС или числу ее независимых взаимодействий с ОС. Согласно первому утверждению, для ТС можно записать полный дифференциал внутренней энергии

$$dU(x_1, \dots, x_k) = \sum_{i=1}^k X_i dx_i, \quad (1.14)$$

где $X_i = (\partial U / \partial x_i)$ – частные производные от внутренней энергии по обобщенным координатам, представляющие собой обобщенные ТД силы, а $X_i dx_i$ – элементарная работа силы X_i на перемещении dx_i .

Поскольку сумма внутренней энергии ТС U и энергии ОС $E_{ос}$ в соответствии с законом сохранения энергии остается неизменной ($U + E_{ос} = \text{const}$), то каждая элементарная работа $X_i dx_i$ соответствует определенному виду обменного взаимодействия ТС с ОС.

Если в качестве обобщенных координат ТС рассматриваются ее объем V , поверхность Σ , электрический заряд Q_e , электростатическая (D) или магнитная (B) индукция, то соответствующими им обобщенными силами будут давление со знаком минус ($-p$), поверхностное натяжение (σ), электрический потенциал (φ), напряженность электрического (E) или магнитного (H) полей. Среди обменных взаимодействий ТС с ОС в термодинамике выделяется особо обмен теплотой и веществом.

Пусть первый член суммы в (1.14) равен элементарному количеству теплоты $\delta Q = X_1 dx_1$, сообщаемому ТС окружающей средой. Первое начало не определяет свойственных теплоте обобщенных координаты x_1 и силы X_1 . Одна из переменных, например x_k , может представлять число частиц N (или число молей), содержащихся в ТС. Парная этой координате обобщенная сила $(dU/dN) = \mu$, равная приращению внутренней энергии ТС при увеличении на единицу числа частиц (или молей) в ТС, называется химическим потенциалом.

Далее через $-\delta L$ обозначим оставшуюся сумму механических и немеханических видов работы:

$$\sum_{i=2}^{k-1} X_i dx_i = -\delta L.$$

Знак минус перед δL означает, что положительной считается работа, совершаемая в направлении ТС $\rightarrow$ ОС. В принятых обозначениях уравнение (1.14) приобретает аналитическую форму первого закона термодинамики:

$$dU = \delta Q - \delta L + \mu dN. \quad (1.15)$$

Из предыдущего обсуждения следует с очевидностью, что δQ и δL не являются полными дифференциалами, с чем и связано употребление знака вариации δ в отличие от знака дифференциала d .

В термодинамике часто рассматривается закрытая ТС (с постоянным числом частиц $N = \text{const}$), для которой первое начало записывается в виде уравнения

$$dU = \delta Q - \delta L. \quad (1.16)$$

В круговом процессе изменения состояний, или цикле, ТС получает полное количество теплоты

$$Q_{\text{ц}} = \oint_{\text{ц}} \delta Q \quad (1.17)$$

и совершает полную работу

$$L_{\text{ц}} = \oint_{\text{ц}} \delta L. \quad (1.18)$$

Так как после завершения цикла ТС возвращается в исходное состояние, то полное изменение внутренней энергии отсутствует:

$$\oint_{\text{ц}} \delta U = 0. \quad (1.19)$$

Таким образом, для кругового процесса закрытой ТС уравнение первого закона термодинамики (1.16) приобретает форму

$$Q_{ц} = L_{ц} , \quad (1.20)$$

выражающую принцип эквивалентности теплоты и работы.

Если система переходит из состояния 1 в состояние 2, получая при этом теплоту Q и совершая работу L , то между этими состояниями изменение внутренней энергии

$$U_2 - U_1 = Q - L \quad (1.21)$$

не зависит от конкретного пути процесса.

Теплота и работа в отличие от внутренней энергии не являются функциями состояния, а представляют собой функции процесса, или функционалы.

Примечание. Первое начало термодинамики в форме, выражающей независимость изменения внутренней энергии от пути процесса, было открыто Г.И. Гессом (1840 г.) в результате анализа теплоты химических реакций. Принцип эквивалентности теплоты и работы был сформулирован в работах Ю. Майера (1841 г.), Д. Джоуля (1843 г.) и Г. Гельмгольца (1847 г.).

1.6. Второй закон термодинамики

Второй закон термодинамики вводит понятия абсолютной термодинамической температуры и энтропии, и в рамках равновесной термодинамики имеет место следующая его формулировка: **существует функция состояния ТС, называемая энтропией S , полный дифференциал которой dS равен отношению элементарного количества теплоты δQ , полученной ТС, к ее абсолютной температуре T .**

Аналитическое выражение второго закона имеет вид

$$TdS = \delta Q . \quad (1.22)$$

Используя уравнение (1.22), можно определить абсолютную величину энтропии

$$S = S_0 + \int_0^T \frac{\delta Q}{T} , \quad (1.23)$$

причем интеграл в уравнении (1.23) не должен зависеть от пути интегрирования.

Примечание. Понятие абсолютной температуры ввел У. Томсон (Кельвин) в 1848 г. Аналитическое выражение второго начала получил Р. Клаузиус (1864 г.) путем применения теоремы Н. Карно (1824 г.) к произвольному круговому процессу ТС.

Сравнивая уравнения (1.22) и (1.15), можно заключить, что энтропия S выполняет роль обобщенной ТД координаты, а абсолютная температура T – обобщенной ТД силы в процессе теплового взаимодействия ТС с ОС. Объединение этих двух уравнений для первого и второго законов приводит к основному уравнению термодинамики:

$$dU = TdS - \delta L + \mu dN. \quad (1.24)$$

В термодинамике обычно выделяют из элементарной работы δL в явном виде член с механической работой изменения объема $p dV$:

$$dL = p dV + \delta L_0, \quad (1.25)$$

где δL_0 – сумма других видов элементарных работ, не связанных с изменением объема.

Если ТС состоит из различных компонент с численностью частиц или молей $(N_1, \dots, N_n)$, то основное уравнение (1.24) можно обобщить на случай многокомпонентной системы:

$$dU = TdS - p dV + \sum_{j=1}^n \mu_j dN_j + \delta L_0. \quad (1.26)$$

Основное уравнение термодинамики (1.26) описывает обменные взаимодействия ТС с ОС в формах теплоты, механическими и немеханическими видами работы, а также обмен различными веществами (энергоносителями).

Из основного уравнения можно получить важные следствия. Одним из его примечательных свойств является объединение в одном уравнении двух независимых функций состояния ТС.

Примечание. Определение энтропии как новой функции состояния само по себе не вносит в термодинамику ничего трансцендентального. Особый смысл, который придается энтропии, связан с двумя ее уникальными свойствами.

Во-первых, Л. Больцман в 1872 г. установил связь между энтропией ТС и ТД вероятностью ее состояния W (числом возможных состояний, или статистическим весом ТС):

$$S = k_B \ln W. \quad (1.27)$$

Уравнение Больцмана (1.27) сообщает энтропии, а вместе с ней и другим ТД величинам статистические, вероятностные свойства.

Во-вторых, еще в работах У. Томсона и Р. Клаузиуса было установлено, что в изолированной неравновесной системе энтропия возрастает с течением времени, достигая максимального значения в состоянии ТД равновесия. Отсюда следует, что процесс установления ТД равновесия необратим, причем увеличение энтропии может служить мерой необратимости процесса и, следовательно, мерой необратимости ТД времени. Таким образом, в термодинамике, впервые в науке, был поставлен вопрос о направленности времени. Напомним, что в классической механике время обратимо, поскольку уравнения движения материальных тел инвариантны относительно замены t на $-t$.

Тем не менее, основные результаты в классической термодинамике получены в приближении обратимых процессов, основанном на понятии времени релаксации ТС к ее равновесному состоянию. Если изменение состояния ТС осуществляется квазистатически, т.е. столь медленно, что в каждом промежуточном состоянии все ТД величины остаются практически постоянными в пределах объема ТС (т.е. ТС успевает релаксировать к этому промежуточному состоянию равновесия), то реальный необратимый процесс можно, в принципе, рассматривать сколь угодно (асимптотически) близким к равновесному (обратимому) процессу.

Время релаксации зависит от динамических свойств ТС и ее размера, уменьшаясь с сокращением размера. Поэтому в пределах большой неравновесной ТС всегда можно выделить ее малые подсистемы, состояние которых в каждый момент времени можно полагать равновесным (или близким к равновесному). Это замечательное свойство ТС – «неравновесность в большом, равновесность в малом» – составляет принцип локального термодинамического равновесия (ЛТР), который был предложен И. Пригожиным (1947 г.).

1.7. Третий закон термодинамики

Современная формулировка третьего закона термодинамики основана на тепловой теореме Нернста (1906 г.) о стремлении энтро-

пии всех ТС к предельному значению при $T \rightarrow 0$ и на постулате Планка о равенстве этого предела нулю.

Третий закон термодинамики: при стремлении к нулю абсолютной температуры энтропия равновесной ТС и ее частные первые производные по другим ТД переменным стремятся к нулю:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0, \quad \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right) = 0. \quad (1.28)$$

Следствия из третьего закона:

1. Термодинамические свойства равновесной ТС вблизи $T = 0$ перестают зависеть от температуры (закон вырождения).

2. Вблизи $T = 0$ не выполняется уравнение состояния идеального газа $pV = RT$.

3. При $T \rightarrow 0$ теряется различие между обратимыми и необратимыми процессами.

4. С помощью конечной последовательности ТД процессов нельзя охладить ТС до $T = 0$.

Третье начало термодинамики представляет собой макроскопическое проявление квантовых свойств материи.

Примечание. Из третьего закона (1.28) и уравнения Больцмана (1.27) следует, что при $T \rightarrow 0$ ТД вероятность стремится к единице:

$$\lim_{T \rightarrow 0} W = 1,$$

т.е. вблизи абсолютного нуля ТС пребывает в единственном состоянии. Состояние ТС при $T \rightarrow 0$ является, по существу, равновесным состоянием, а все ТД процессы, протекающие при постоянном значении энтропии $S = 0$, должны быть адиабатическими и обратимыми, включая обратимость времени. Обратимыми процессами при $T \rightarrow 0$ являются сверхпроводимость металлов, сверхтекучесть гелия.

Пример

Первое начало термодинамики имеет две формулировки:

внутренняя энергия U термодинамической системы является однозначной функцией ее состояния;

работа, произведенная термодинамической системой в круговом термодинамическом процессе L_0 , равна подведенной к ней тепловой энергии Q_0 .

Доказать эквивалентность этих формулировок.

Решение

Если внутренняя энергия является однозначной функцией состояния ТС, то ее элементарное изменение, вызванное притоком к ТС элементарного количества тепла δQ и выполнением ею работы δL , выявляется полным дифференциалом:

$$dU = \delta Q - \delta L. \quad (a)$$

Проинтегрировав уравнение (a) по замкнутому контуру, соответствующему рассматриваемому ТД процессу, получим:

$$\oint (\delta Q - \delta L) = \oint dU = 0 \quad \text{или} \quad L_0 = Q_0.$$

Аналогичным образом, можно доказать эквивалентность приведенных в условиях задачи формулировок первого начала, двигаясь в обратном направлении.

Задачи

1.1. Вывести выражения для термодинамических коэффициентов α_p , β_T , γ_V двух термодинамических систем:

а) одного моля идеального газа, описываемого уравнением состояния $pV = RT$;

б) одного моля газа Ван-дер-Ваальса, описываемого уравнением состояния $p = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{V^2}$.

1.2. Состояние однородного вещества можно характеризовать двумя независимыми переменными, например (T, p) или (T, v) . Подвод к нему элементарного количества тепла δq приводит к элементарным изменениям термодинамических переменных dT , dp , dv . Элементарное количество тепла можно связать с элементарными изменениями независимых переменных в первом приближении линейными соотношениями:

$$\delta q = AdT + Bdv = CdT + Ddp.$$

а) Пояснить физический смысл коэффициентов пропорциональности A , B , C и D .

б) Доказать справедливость соотношений

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

связывающих между собой теплоемкость при постоянном давлении c_p , теплоемкость при постоянном объеме c_v , скрытую теплоту изменения давления λ^p и скрытую теплоту изменения объема λ^v .

1.3. Доказать, что отношение изобарической теплоемкости произвольной термодинамической системы C_p к ее изохорической теплоемкости C_v равно отношению адиабатического β_s и изотермического β_T коэффициентов сжимаемости: $C_p / C_v = \beta_T / \beta_s$.

1.4. Для одного моля идеального газа, используя известное соотношение $C_p - C_v = R$:

а) вычислить значения скрытых теплот λ^p и λ^v ;

б) получить выражения для скрытых теплот λ^p и λ^v одного моля газа Ван-дер-Ваальса, принимая во внимание, что для этого газа $C_p - C_v \approx R[1 + 2a / (RTV)]$.

1.5. Скорость звука в упругой среде приближенно определяется выражением:

$$w_{\text{зв}} = \sqrt{K / \rho},$$

где $K_s = -V(\partial p / \partial V)_s$ – модуль всестороннего сжатия, а ρ – плотность среды.

Получить выражение для скорости звука в идеальном газе и в разреженном газе Ван-дер-Ваальса.

1.6. С помощью методов молекулярной динамики для газа абсолютно твердых сферических невзаимодействующих частиц получено уравнение Пернуса – Невина для коэффициента сжимаемости

$$z = \frac{pv}{RT} = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \frac{3}{2}\eta^3}{(1 - \eta)^2},$$

где $\eta = \frac{\pi d^3}{6} n$; n – концентрация частиц; d – диаметр.

Основываясь на этом уравнении, показать, что коэффициенты b в уравнении Ван-дер-Ваальса зависят от плотности вещества.

1.7. Молекулярный потенциал Ван-дер-Ваальса для парного взаимодействия абсолютно твердых сферических частиц диаметром d имеет вид

$$\varphi(\vec{r}) = \infty, \quad r \leq d; \quad -\frac{C}{r^6}, \quad r \geq d,$$

где r – расстояние между частицами; C – коэффициент пропорциональности.

Показать, что такой вид потенциала парного взаимодействия можно получить, рассматривая пары молекул как связанные линейные осцилляторы и определяя энергию взаимодействия как разность энергии взаимодействующих и невзаимодействующих осцилляторов.

1.8. В равновесном процессе расширения ТС давление в ней однородно. Показать, что элементарная механическая работа расширения δL равна произведению давления p в ТС на элементарное увеличение ее объема dV .

1.9. Исходя из математического выражения первого начала термодинамики в виде $\delta Q = dU + pdV = dH - Vdp$ (где $H = U + pV$ – энтальпия), показать, что для теплоемкостей C_v , C_p и для скрытых теплот λ^p и λ^V выполняются соотношения:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P; \quad \lambda^V = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p, \quad \lambda^p = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V.$$

1.10. Политропным называется процесс, для которого теплоемкость C остается постоянной, т.е. $\delta Q = CdT$. Получить уравнение политропного процесса для идеального газа $pV^n = \text{const}$ (где $n = \text{const}$ – показатель политропы). В каких случаях теплоемкость политропного процесса может быть отрицательной? Показать, что

изобарический, изохорический, изотермический и адиабатический процессы можно рассматривать как частные случаи политропного.

1.11. Второе начало термодинамики основывается на утверждении, что в равновесном круговом процессе для термодинамической системы, обменивающейся теплом с окружающей средой, выполняется соотношение $\oint (\delta Q / T) = 0$, т.е. для элементарного количества тепла δQ существует интегрирующий множитель $1/T$; появляющаяся при этом функция состояния S (такая, что $dS = \delta Q / T$) называется энтропией.

Используя формулировку первого начала в виде $\delta Q = dU + p dV$, доказать справедливость приведенного выше соотношения для идеального газа и для газа Ван-дер-Ваальса.

1.12. Какой вид зависимости от независимых термодинамических переменных должны иметь термодинамические коэффициенты C_v и λ^v , чтобы для данной термодинамической системы выполнялось соотношение $\oint (\delta Q / T) = 0$?

1.13. Найти для идеального газа и для газа Ван-дер-Ваальса:

- разность теплоемкостей $C_p - C_v$;
- изменение энтропии при переходе из состояния $(V_0; T_0)$ в состояние $(V; T)$;
- уравнение адиабаты в координатах p, V .

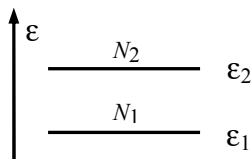


Рис. 1.1

1.14. В двухуровневой термодинамической системе (рис. 1.1), содержащей постоянное число частиц $N = N_1 + N_2$, суммарная энергия U зависит от распределения частиц между уровнями:

$$U = N_1 \varepsilon_1 + N_2 \varepsilon_2 = N(p_1 \varepsilon_1 + p_2 \varepsilon_2);$$

$$p_i = \frac{N_i}{N} \quad (i = 1, 2).$$

Статистический вес состояния системы дается выражением $W = N! / (N_1! N_2!)$. Найти энтропию $S = k_B \ln W$, температуру T и теплоемкость C_V системы в зависимости от ее энергии U .

1.15. Используя основное уравнение термодинамики $TdS = dU + pdV$, выразить разность теплоемкостей $C_p - C_V$ через термодинамические коэффициенты α_p , β_T .

1.16. Используя третье начало термодинамики (которое утверждает, что при $T \rightarrow 0$ энтропия равновесной системы и первые производные энтропии по другим термодинамическим переменным стремятся к нулю), доказать, что термодинамические коэффициенты α_p , γ_V , C_V , C_p , λ^p , λ^v стремятся к нулю при $T \rightarrow 0$.

1.17. Показать, что закон Кюри для магнитной восприимчивости парамагнетиков, $\chi \approx 1/T$, противоречит третьему началу термодинамики.

1.18. Пользуясь уравнением первого начала термодинамики, установите правило Гесса (1840 г.), согласно которому тепловой эффект химической реакции, протекающей при постоянном давлении, не зависит от промежуточных реакций, а определяется только начальным и конечным состоянием вещества.

1.19. Для идеального классического газа внутренняя энергия зависит только от температуры $U(T)$; функцией температуры является также произведение объема на давление $pV = f(T)$. Определите вид функциональной зависимости $f(T)$.

1.20. Покажите, что для веществ, у которых давление является линейной функцией температуры T , теплоемкость не зависит от объема.

2.1. Термодинамические потенциалы

Если ТС совершает только механическую работу (δL_0), основное уравнение термодинамики (2.13) перепишем в виде

$$dU = TdS - pdV + \sum_{j=1}^n \mu_j dN_j. \quad (2.1)$$

Дифференциальная форма уравнения (2.1) позволяет сделать вывод: в состоянии термодинамического равновесия ТС ее внутренняя энергия U представляет собой функцию обобщенных ТД координат (S, V, N_j) . ТД переменные (T, p, μ_j) выполняют при этом роль обобщенных ТД сил, причем каждая из них выражается через частную производную от внутренней энергии по соответствующей этой силе координате:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_j}; \quad p = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_j}; \quad \mu_j = \left(\frac{\partial U}{\partial N_j} \right)_{S, V, N_{k \neq j}}. \quad (2.2)$$

Соотношения (2.2) определяют внутреннюю энергию равновесной ТС как ТД потенциал или характеристическую функцию собственных ей "естественных" обобщенных координат (S, V, N_j) .

При помощи тождественных преобразований

$$TdS = d(ST) - SdT \quad \text{и} \quad pdV = d(pV) - Vdp$$

могут быть получены еще три характеристические функции:

энтальпия $H = U + pV$ – в обобщенных координатах (S, p, N_j) ;

энергия Гельмгольца (свободная энергия) $F = U - TS$ – в координатах (V, T, N_j) ;

энергия Гиббса (изобарный потенциал, или просто ТД потенциал) $\Phi = U + pV - TS$ – в координатах (p, T, N_j) .

Основное уравнение термодинамики для этих характеристических функций приобретает три формы записи:

$$\begin{aligned}
dH &= TdS + Vdp + \sum_{j=1}^n \mu_j dN_j ; \\
dF &= -SdT - pdV + \sum_{j=1}^n \mu_j dN_j ; \\
d\Phi &= -SdT + Vdp + \sum_{j=1}^n \mu_j dN_j .
\end{aligned} \tag{2.3}$$

Отсюда вытекают выражения для обобщенных термодинамических сил:

$$\begin{aligned}
T &= \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p, N_j} ; \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S, N_j} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p} \right)_{T, N_j} ; \\
S &= - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N_j} = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_{p, N_j} ; \quad p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N_j} ; \\
\mu_j &= - \left(\frac{\partial H}{\partial N_j} \right)_{p, S, N_{k \neq j}} = - \left(\frac{\partial F}{\partial N_j} \right)_{V, T, N_{k \neq j}} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N_j} \right)_{p, T, N_{k \neq j}} .
\end{aligned} \tag{2.4}$$

Энергия Гиббса (ТД потенциал) выделяется из четырех характеристических функций тем, что зависит от интенсивных ТД переменных (p , T). Поскольку химический потенциал также определен как интенсивная переменная (в расчете на одну молекулу или один моль), последнее уравнение (3.3) можно преобразовать таким образом, чтобы в правой части оставались лишь интенсивные переменные:

$$d(\Phi - \sum_{j=1}^n \mu_j N_j) = -SdT + Vdp - \sum_{j=1}^n N_j d\mu_j . \tag{2.5}$$

Для однокомпонентной ТС уравнение (3.5) упрощается:

$$d(\Phi - \mu N) = -SdT + Vdp - Nd\mu . \tag{2.6}$$

Согласно второму постулату термодинамики энергия Гиббса, подобно внутренней энергии, является экстенсивной величиной и должна обладать свойством аддитивности. Следовательно, функция $\Phi(p, T, N)$ однородна по экстенсивной переменной N . Это означает, что увеличение N в α раз приводит к увеличению Φ во столько же раз:

$$\Phi(p, T, \alpha N_j) = \alpha \Phi(p, T, N_j) .$$

Дифференцируя последнее равенство по α и полагая $\alpha = 1$, имеем

$$\Phi = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N} \right)_{p, T} \cdot N = \mu N . \quad (2.7)$$

Таким образом, химический потенциал μ представляет собой энергию Гиббса, отнесенную к одной молекуле (или одному молю вещества).

Из соотношений (3.6) и (3.7) следует дифференциальное уравнение для химического потенциала:

$$d\mu = -s dT + v dp , \quad (2.8)$$

где $s = S/N$ и $v = V/N$ – удельные величины энтропии и объема.

В случае многокомпонентной системы, пользуясь свойством однородности функции Φ по переменным $(N_1, \dots, N_n)$, можно получить соотношение

$$\Phi = \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N} \right)_{p, T, N_{k \neq j}} \cdot N_j = \sum_{j=1}^n \mu_j N_j , \quad (2.9)$$

подстановка которого в (2.5) приводит к уравнению

$$SdT - Vdp + \sum_j N_j d\mu_j = 0 . \quad (2.10)$$

Это уравнение, известное как уравнение Гиббса–Дюгема, предложено Дж. Гиббсом (1876 г.), а его приложения в термодинамике растворов рассмотрены П. Дюгемом (1886 г.).

2.2. Дифференциальные уравнения термодинамики

Ценным для практических приложений свойством характеристических функций является вытекающее из уравнений (2.1) и (2.3) соотношения взаимности для перекрестных производных от обобщенных ТД сил по обобщенным координатам.

В самом деле, для потенциальной функции $Z(x_1, x_2, \dots)$ из выражения для ее полного дифференциала

$$dZ = \sum_j^n X_j dx_j$$

и некоторой пары обобщенных сил

$$X_j = \frac{\partial Z}{\partial x_j}; \quad X_k = \frac{\partial Z}{\partial x_k};$$

следует соотношение взаимности

$$\frac{\partial X_j}{\partial x_k} = \frac{\partial X_k}{\partial x_j}. \quad (2.11)$$

Таким образом, из уравнений (2.3) для потенциалов F и Φ получим соотношения взаимности, называемые уравнениями Максвелла:

$$\begin{aligned} \text{а)} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V, N_k} &= \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T, N_k}, \\ \text{а')} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p, N_k} &= - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T, N_k}; \\ \text{б)} \quad \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial T} \right)_{V, N_{k \neq j}} &= \left(\frac{\partial S}{\partial N_j} \right)_{V, T, N_{k \neq j}}, \\ \text{б')} \quad \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial T} \right)_{p, N_{k \neq j}} &= - \left(\frac{\partial S}{\partial N_j} \right)_{p, T, N_{k \neq j}}; \\ \text{в)} \quad \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial V} \right)_{T, N_{k \neq j}} &= - \left(\frac{\partial p}{\partial N_j} \right)_{V, T, N_{k \neq j}}, \\ \text{в')} \quad \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial p} \right)_{T, N_{k \neq j}} &= - \left(\frac{\partial V}{\partial N_j} \right)_{p, T, N_{k \neq j}}. \end{aligned}$$

Уравнения (1.11) и (1.22) дают еще два полезных соотношения для энтропии как характеристической функции в координатах (v, T) и (p, T) для одного моля вещества:

$$Tds = c_v dT + \lambda^v dv = c_p dT + \lambda^p dp. \quad (2.12)$$

Отсюда для теплоемкостей c_p и c_v и теплоты λ^p и λ^v изотермического изменения переменных p или v получим выражения

$$c_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p ; \quad c_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v ; \quad (2.13)$$

$$\lambda^p = T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p ; \quad \lambda^v = T \left(\frac{\partial S}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v . \quad (2.14)$$

Уравнения (2.13) позволяют определить энтропию, используя экспериментальные данные по теплоемкостям вещества. Из уравнений (2.12) получим соотношение

$$(c_p - c_v)dT = -\lambda^p dp + \lambda^v dv ,$$

из которого, используя (2.14), находим уравнение связи между теплоемкостями:

$$c_p - c_v = T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v . \quad (2.15)$$

Уравнение (2.15) пригодно для определения c_v по данным c_p и ТД коэффициентов α_p и γ_v .

Наконец, дифференцируя уравнения а) и а') по T , получаем

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial c_v}{\partial v} \right)_T , \quad \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p = -\frac{1}{T} \left(\frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_T . \quad (2.16, 2.17)$$

Уравнения (2.16), (2.17) дают возможность определять калорические ТД коэффициенты, располагая прецизионными (p, v, T) экспериментальными данными для исследуемого вещества.

С другой стороны, если каким-либо способом установлена зависимость $c_v(v, T)$, уравнение (2.16) можно рассматривать как дифференциальное уравнение состояния!

Рассмотрим в качестве примера простое вещество, молекулы которого обладают сферически симметричным потенциалом. К простым веществам обычно относят инертные газы, щелочные металлы. Внутренняя энергия такого вещества может быть представлена в виде суммы:

$$u(v, T) = u^0(T) + u_m(v) . \quad (2.18)$$

Здесь первое слагаемое представляет собой внутреннюю энергию одного моля вещества в невырожденном идеально-газовом состоянии, второе – энергию межмолекулярного взаимодействия, которая зависит от среднего расстояния между молекулами, т.е. от удельного объема. В таком случае изохорная теплоемкость не зависит от объема, $(\partial c_v / \partial v)_T$ и тогда, интегрируя дважды уравнение (2.16), имеем

$$p = A(v)T + B(v), \quad (2.19)$$

где постоянные интегрирования $A(v)$ и $B(v)$ являются произвольными функциями объема.

Функция $B(v)$ имеет физический смысл внутримолекулярного давления: $B(v) = - (du_m / dv) \equiv p_m$. Первое слагаемое в (2.19)

$$A(v)T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = T \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = \lambda^v$$

представляет собой теплоту изотермического изменения объема, и его часто называют кинетическим давлением. Окончательно вид функций $A(v)$ и $B(v)$ можно установить путем использования экспериментальных (p, v, T) данных для конкретных веществ.

Располагая термическим уравнением состояния, нетрудно получить и калорическое уравнение. Например, свободная энергия одного моля вещества

$$f(v, T) = \int_v^{v_0} p dv + f^0(v_0, T),$$

где $f^0(v_0, T)$ – свободная энергия в идеально-газовом состоянии при стандартном давлении $p_0 = 1,0141 \cdot 10^5$ Па; $v_0 = RT/p_0$.

2.3. Термодинамическое подобие

Метод термодинамического подобия имеет целью получение единых обобщенных зависимостей, описывающих физические свойства определенного класса веществ, которые можно отнести к ТД подобным по некоторым признакам, например, по признаку сходства молекулярного строения и формы молекулярного потен-

циала. В действительности, окончательный вывод о ТД подобии удастся сделать, когда свойства веществ сравниваются в соответственных состояниях.

Основным способом установления как соответственных состояний, так и ТД подобия веществ, является метод анализа размерностей. Суть метода анализа размерностей заключается в следующем.

Первичные измерения свойств представляются обычно в системных единицах: первичных, или независимых (кг, м, с, К), и производных, или зависимых (Н, Па, Дж, Вт и др.).

С другой стороны, как само состояние вещества, так и любое его физическое свойство представляют собой следствие молекулярной динамики, межмолекулярных взаимодействий и структуры вещества. Естественными мерами, или масштабами, этих явлений служат масса молекул, средняя энергия межмолекулярных взаимодействий и среднее расстояние между молекулами. Структурные признаки, такие как форма молекул, их взаимная ориентация, свойства симметрии и другие, не имеют явных мер. Представления о внутренних масштабах физического явления формируются в результате детального, углубленного изучения этого явления.

При описании свойств жидкостей, паров и парожидкостных систем наиболее характерным их соответственным состоянием является критическое состояние вещества, которое определяется набором критических параметров: температуры T_k , плотности ρ_k (или удельного объема $v_k = 1/\rho_k$) и давления p_k . Эти параметры можно использовать в качестве масштабов ТД переменных (T, v, p) и перейти к приведенным (безразмерным) переменным: $T/T_k = \tau$, $v/v_k = \omega$, $p/p_k = \pi$.

С целью описания ТД свойств можно принять в качестве независимых внутренних масштабов: молекулярную массу M как единицу измерения массы; $(v_k)^{1/3}$ — единицу измерения длины; RT_k — единицу измерения энергии. Располагая независимыми масштабами массы, длины и энергии, можно построить масштабы других величин, в том числе и времени. Таким образом, можно перейти от первичных системных единиц измерения к характерным для данного вещества внутренним масштабам, которые и принимаются далее в качестве естественных для данного явления единиц измерения.

Как пример использования анализа размерностей рассмотрим преобразование уравнения состояния $p = f(v, T)$ к приведенным ТД переменным.

Физические величины (p , v , T и др.) в процессе измерения представляются в виде произведения численного значения (x_i) на единицу измерения этой величины $[x_i]$: $p = (p) \cdot [p]$, $v = (v) \cdot [v]$, $T = (T) \cdot [T]$,

Единицы измерения x определяются выбором системы единиц измерения. Например, в системе *SI* (в Международной системе единиц измерения) молекулярную массу и критические параметры для аргона можно записать в такой форме: $M = 39,944 \cdot 10^{-3}$ кг/моль; $p_k = 50,0 \cdot 10^5$ Па; $v_k = 0,0745 \cdot 10^{-3}$ м³/моль; $T_k = 150,86$ К. Тогда уравнение состояния с учетом размерностей физических величин следует записать в форме

$$(p) \cdot [p] = f\{(v) \cdot [v], (T) \cdot [T]\}, \quad (2.20)$$

причем единица измерения давления $[p]$ выражается через единицы измерения энергии $[E]$ и объема $[v]$, а именно:

$$[p] = [E]/[v].$$

Теперь в (2.20) переменные (p), (v), (T) представляют собой просто численные значения в системе единиц $[E]$, $[v]$, $[T]$. При этом можно, не без основания, предполагать, что вид функциональной зависимости (2.20) не зависит от выбора единиц измерения. Тогда независимые единицы измерения энергии, объема и температуры для конкретного вещества (например, аргона) можно выбрать таким образом, чтобы в критической точке выполнялись соотношения

$$(RT_k)/[E] = 1; \quad (v_k) \cdot [v] = 1, \quad T = (T_k) \cdot [T] = 1.$$

Единица измерения давления определится как производная от этих единиц: $[p] = (v_k)/(RT_k)$.

В итоге уравнение состояния (2.20) преобразуется к безразмерной форме

$$\pi = (1/z_k) f(\omega, \tau), \quad (2.21)$$

где $z_k = p_k v_k / (RT_k)$ – коэффициент сжимаемости вещества в критической точке, который можно рассматривать как параметр подобия, учитывающий индивидуальные свойства вещества.

Если функция $f(\omega, \tau)$ определена для одного вещества, например аргона (подробно исследованного), то можно ожидать, что она будет справедлива и для других инертных газов (кроме гелия при низких температурах, где проявляются его квантовые свойства).

С помощью метода анализа размерностей можно построить обобщенные зависимости для коэффициентов теплоемкости c_p и c_v , теплоты фазовых переходов, поверхностного натяжения, а также коэффициентов переноса: вязкости, теплопроводности, диффузии.

Примечание. Понятие о соответственных состояниях веществ впервые ввел Ван-дер-Ваальс (1873 г.). Метод ТД подобия предложен И.И. Новиковым (1953 г.) и получил развитие в работах В.М. Боришанского, Л.П. Филипова и др. В настоящее время этот метод служит одним из мощных средств в исследованиях теплотехнических свойств веществ.

Пример 1

Покажите, что если дифференциальная форма

$$dF(x, y) = X(x, y)dx + Y(x, y)dy$$

является полным дифференциалом, то $(\partial X/\partial y)_x = (\partial Y/\partial x)_y$, и функция $F(x, y)$ обладает свойствами потенциала в координатах (x, y) .

Решение

Если dF является полным дифференциалом, то

$$X = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_y, \quad Y = \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_x \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial X}{\partial y} \right)_x = \frac{\partial^2 F}{\partial y \partial x}, \quad \left(\frac{\partial Y}{\partial x} \right)_y = \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y},$$

т.е. $\left(\frac{\partial X}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial Y}{\partial x} \right)_y$. В этом случае функция F обладает свойствами потенциала, так как в круговом процессе

$$\oint_C dF = \oint_C Xdx + Ydy = \iint_S \left(\frac{\partial Y}{\partial x} - \frac{\partial X}{\partial y} \right) dx dy = 0.$$

Преобразование интеграла по контуру C к интегралу по поверхности S , стягиваемой этим контуром, выполнено в соответствии с теоремой Стокса.

Пример 2

Пусть сила $\vec{F}(\vec{r})$ имеет скалярный потенциал $\Phi(\vec{r})$, зависящий только от координаты $\vec{r}$. Покажите, что:

а) работа силы на конечном пути равна убыли потенциала $\Phi_1 - \Phi_2$;

б) при движении по замкнутому контуру суммарная работа равна нулю;

в) для каких сил работа по замкнутому контуру может отличаться от нуля.

Решение

а) если $\vec{F} = -\nabla\Phi$, то на пути $(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ работа

$$L_{12} = \int_1^2 \vec{F} d\vec{r} = - \int_1^2 \nabla\Phi d\vec{r} = - \int_1^2 d\Phi = \Phi_1 - \Phi_2 ;$$

б) в соответствии с теоремой Стокса $\oint_C \vec{F} d\vec{r} = \int_S \text{rot} \vec{F} d\vec{s}$. Однако

$$\text{rot}(\nabla\Phi) = 0, \text{ поэтому } \oint_C \vec{F} d\vec{r} = - \oint_C d\Phi = 0 ;$$

в) не имеют потенциала, например, силы трения и силы Лоренца; не является полным дифференциалом работа расширения термодинамической системы $dL = p(V, T)dV$, поскольку обобщенная сила p не является однозначной функцией обобщенной координаты V .

Задачи

2.1. Из аналитических выражений первого и второго начал термодинамики для открытой ТС следует основное уравнение:

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dN_i .$$

а) с помощью тождественных преобразований

$$pdV = d(pV) - Vdp ;$$

$$TdS = d(TS) - SdT$$

получить еще три формы основного уравнения для ТД потенциалов:

$$H = U + pV, \quad F = U - TS, \quad \Phi = U + pV - TS;$$

б) показать, что произведения pV и TS также обладают свойствами потенциалов;

в) получить следующие соотношения, известные как соотношения Максвелла:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p, N_i} &= \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T, N_i}; & \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V, N_i} &= \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T, N_i}; \\ \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{p, N_{k \neq i}} &= - \left(\frac{\partial S}{\partial N_i} \right)_{p, T, N_{k \neq i}} = -\bar{s}_i; \\ \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T, N_{k \neq i}} &= - \left(\frac{\partial V}{\partial N_i} \right)_{p, T, N_{k \neq i}} = -\bar{v}_i; & \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial V} \right)_{T, N_{k \neq i}} &= - \left(\frac{\partial p}{\partial N_i} \right)_{V, T, N_{k \neq i}}, \end{aligned}$$

где $\bar{s}_i$, $\bar{v}_i$ – парциальные значения энтропии и объема, приходящиеся на одну частицу (или на один моль);

г) из полученных в п. (в) соотношений вывести дифференциальное уравнение для химического потенциала i -й компоненты:

$$d\mu_i(p; T) = -\bar{s}_i dT + \bar{v}_i dp.$$

2.2. Используя соотношения Максвелла

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p,$$

а) получить следующие формулы:

$$T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V = \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T;$$

б) показать, что для вещества с изохорной теплоемкостью C_V , не зависящей от удельного объема v , давление представляет собой линейную функцию температуры:

$$p = A(v)T + B(v).$$

2.3. Для большинства простых веществ и соединений известны значения энтропии S_0 и энтальпии H_0 при нормальных условиях ($p_0 = 0,1$ МПа; $T_0 = 298$ К), а также значения изобарной теплоемкости $C_p(T)$ при атмосферном давлении $p = p_0$. Основываясь на этих исходных данных, найти выражения для энтальпии, энтропии и химического потенциала в точке $(p; T)$.

2.4. Из ТД теории термоэлектрической цепи, предложенной Томсоном, следует, что коэффициент абсолютной термоэдс проводника равен энтропии электронного газа, приходящейся на единицу заряда.

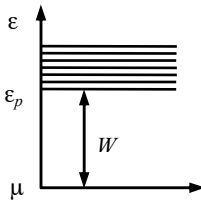


Рис. 2.1

Рассматривая электроны в полупроводнике (рис. 2.1) как классический одноатомный газ, показать, что коэффициент абсолютной термоэдс равен

$$\alpha = \frac{k_B}{e} \left(\frac{5}{2} + \frac{W}{k_B T} \right),$$

где $W = \varepsilon_p - \mu$ – расстояние между уровнем Ферми (которому соответствует химический потенциал μ) и нижней границей ε_p зоны свободных электронов; e – заряд электрона; k_B – постоянная Больцмана.

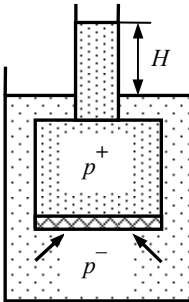


Рис. 2.2

2.5. Сообщающиеся сосуды разделены полупроницаемой мембраной (рис. 2.2), пропускающей растворитель, но не пропускающей растворенное вещество. В приближении теории идеального раствора в состоянии ТД равновесия химические потенциалы растворителя по обе стороны от мембраны равны между собой:

$$\mu_1(p^+; T) + RT \ln x_1^+ = \mu_1(p^-; T) + RT \ln x_1^-,$$

где x_1 – мольная доля растворителя; $x_2 \ll 1$ – мольная доля растворенного вещества; знаки «+» и «-» обозначают внутренний и внешний сосуды соответственно.

Во внутреннем сосуде находится раствор, а во внешнем – чистый растворитель.

Показать, что на мембране возникает осмотический перепад давления, который дается уравнением Вант-Гоффа:

$$p_{\text{ос}} = p^+ - p^- = n_2 RT,$$

где n_2 – молярная концентрация растворенного вещества.

2.6. В многокомпонентной смеси или растворе химический потенциал j -го компонента является функцией давления, температуры

и мольной концентрации $\mu_j = \mu_j(p, T, x_j)$ и отличается от химического потенциала этого компонента в отдельности (при $x_j = 1$) при тех же температуре и давлении:

$$\mu_j(T, p, x_j) = \mu_j(T, p) + \Delta\mu_j(T, p, x_j).$$

Показать, что в случае смеси идеальных газов или идеальных растворов изменение химического потенциала равно

$$\Delta\mu_j(T, p, x_j) = RT \ln x_j.$$

2.7. Вода, содержащая растворенную в ней соль, кипит при более высокой, а замерзает при более низкой температуре, чем дистиллированная вода. Этот эффект объясняется законом Рауля, согласно которому в состоянии ТД равновесия химические потенциалы газообразной и жидкой фаз любой компоненты равны между собой.

Используя результаты задачи 2.6, показать, что относительное смещение температуры фазового равновесия системы «вода – соль» определяется соотношением $(T - T_0)/T_0 = (RT_0/r)x_2$, где T_0 – температура фазового равновесия в дистиллированной воде; x_2 – мольная доля соли; r – теплота фазового перехода.

2.8. Свойства идеального квантового газа вблизи абсолютного нуля не зависят от температуры. Внутренняя энергия системы из N зависит только от объема, занимаемого системой. Из кинетической теории известно, что давление и внутренняя энергия связаны между собой соотношением

$$pV = \frac{3}{2}U(V).$$

Найти зависимость внутренней энергии от объема: $U = U(V)$.

2.9. Полость объемом V внутри тела, имеющего температуру T , заполнена фотонным газом. Число фотонов в объеме не определено, поскольку они рождаются и погибают на стенках полости. Внутренняя энергия этого газа в расчете на единицу объема зависит только от температуры $U = U(T)$. Давление фотонного газа на зеркальную стенку $p = (1/3)U$.

Используя основное уравнение термодинамики, получить вид зависимости внутренней энергии от температуры. Найти теплоем-

кость, энтропию и термодинамический потенциал Гиббса для единицы объема фотонного газа.

2.10. Теплоемкость многоатомных газов возрастает с увеличением температуры вследствие возбуждения колебательных степеней свободы молекул. Для осциллятора с частотой основных колебаний ν энергия «нулевых» колебаний равна $h\nu/2$; с ростом температуры происходит возбуждение колебаний на кратных частотах $2\nu, 3\nu, \dots$.

Полагая, что вероятность возбуждения n -й гармоники описывается распределением Больцмана

$$P_n \sim \exp\left(-\frac{nh\nu}{k_B T}\right),$$

определить среднюю энергию осциллятора при температуре T .

Найти выражение для колебательной теплоемкости одного моля двухатомного газа.

2.11. Начертанное на стенах НИЯУ МИФИ выражение Больцмана $S = k_B \ln W$ связывает энтропию S со статистической вероятностью W состояния системы. Покажите, что это выражение непосредственно следует из свойств энтропии и вероятности, а именно: из свойства аддитивности энтропии как функции состояния и правила перемножения вероятностей независимых событий.

3.1. Необходимые условия равновесия

Согласно первому постулату термодинамики процесс установления равновесия в изолированной ТС необратим. Это утверждение выражается в формулировках первого и второго начал термодинамики, данных Р. Клаузиусом (1867 г.) применительно к неравновесной изолированной ТС:

энергия изолированной ТС постоянна ($V = \text{const}$);

энтропия изолированной ТС стремится к максимуму

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} S = S_{\max}.$$

Отсюда следует аналитическое выражение 2-го начала в форме неравенства Клаузиуса для изолированной ТС:

$$dS \geq 0, \quad (3.1)$$

где знак неравенства откосится к неравновесным состояниям ТС, а знак равенства – к равновесному.

Рассмотрим изолированную ТС, состоящую из подсистем $A, B, C, \dots$, состояние каждой из которых описывается множеством обобщенных координат и сил $(x_i^A, X_i^A), (x_i^B, X_i^B), (x_i^C, X_i^C), \dots$.

Нижний индекс $i = 1, \dots$, обозначает тип обменного взаимодействия данной подсистемы со всеми остальными.

Пусть каждая совокупность координат $(x_i^A, x_i^B, x_i^C, \dots)$, отвечающих i -му типу взаимодействия, удовлетворяет условию сохранения:

$$x_i^A + x_i^B + x_i^C + \dots = x_i. \quad (3.2)$$

Условие (3.2) может быть справедливым лишь в том случае, если в качестве переменных x_i выбраны экстенсивные переменные, такие как объем V , число частиц j -го сорта N_j , энтропия в состоянии ТД равновесия ТС, когда $S = S_{\max}$, $dS = 0$.

В соответствии с первым началом термодинамики, внутренняя энергия изолированной ТС постоянна:

$$U = U_A + U_B + U_C + \dots = \text{const}, \quad (3.3)$$

а ее полный дифференциал равен нулю:

$$dU = \sum_i X_i^A dx_i^A + \sum_i X_i^B dx_i^B + \sum_i X_i^C dx_i^C + \dots = 0. \quad (3.4)$$

Поскольку на множество ТД переменных $(x_i^A, x_i^B, x_i^C, \dots)$ накладывается уравнение связи (3.2), то одна из них, например x_i^A , является функцией остальных, независимых ТД переменных $(x_i^B, x_i^C, \dots)$, а ее дифференциал дается соотношением

$$dx_i^A = -(dx_i^B + dx_i^C + \dots). \quad (3.5)$$

Сопоставляя уравнения (3.4) и (3.5), получим

$$\sum_i (X_i^B - X_i^A) dx_i^B + \sum_i (X_i^C - X_i^A) dx_i^C + \dots = 0.$$

Так как переменные $(x_i^B, x_i^C, \dots)$ независимы, то последнее уравнение приводит к необходимым условиям равновесия в обобщенной форме:

$$X_i^A = X_i^B = X_i^C = \dots \quad (i = 1, \dots, k), \quad (3.6)$$

которые выражают равенство однотипных ТД сил обменного взаимодействия.

Условия ТД равновесия применительно к ТС, в которой осуществляются тепловые, механические и химические (обмен веществом) обменные взаимодействия, а в качестве обобщенных координат используются энтропия S , объем V и количество частиц j -го сорта N_j , имеют следующий вид:

$$T^A = T^B = T^C = \dots, \quad (3.7)$$

$$p^A = p^B = p^C = \dots, \quad (3.8)$$

$$\mu^A = \mu^B = \mu^C = \dots. \quad (3.9)$$

Входящие в условия термодинамического равновесия (3.7), (3.8), (3.9) ТД силы являются интенсивными ТД переменными, тогда как экстенсивные переменные играют роль ТД координат.

3.2. Устойчивость равновесия

Равновесные состояния могут быть устойчивыми (стабильными) или неустойчивыми (лабильными). Для того чтобы устойчивую систему вывести из состояния равновесия, необходимо затратить некоторую конечную положительную работу $\delta L'_{\min}$ от внешнего источника. Поэтому в качестве критерия устойчивости равновесия ТС обычно принято рассматривать условие

$$\delta L'_{\min} > 0. \quad (3.10)$$

Рассмотрим закрытую ТС, состояние которой в равновесии описывается совокупностью независимых экстенсивных переменных $(x_1, x_2, \dots)$.

При отклонении ТС от состояния равновесия независимые ТД переменные испытывают элементарные изменения $(\delta x_1, \delta x_2, \dots)$. Изменение внутренней энергии, соответствующее этим изменениям независимых переменных, дается выражением

$$\delta U = \sum_i \frac{\partial U}{\partial x_i} \delta x_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial x_j} \delta x_i \delta x_j + \dots \quad (3.11)$$

Ограничимся в дальнейшем в выражении (3.11) членами второго порядка малости.

Первые частные производные от внутренней энергии представляют собой ТД силы: $X_i = \partial U / \partial x_i$, а первая сумма в правой части выражения (3.11) – элементарную обобщенную работу, производимую ТС при малом изменении ее обобщенных ТД координат. Поэтому дополнительная минимальная положительная работа, выполняемая внешним источником по осуществлению элементарных изменений ТД координат ТС:

$$\delta L'_{\min} = \delta U - \sum_i X_i \delta x_i = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial x_j} \delta x_i \delta x_j > 0. \quad (3.12)$$

Таким образом, условие устойчивости ТС эквивалентно положительной определенности квадратичной формы в (3.12).

Используя свойства коммутативности операций суммирования, дифференцирования и нахождения вириала, можно преобразовать соотношение (3.12) к виду:

$$\begin{aligned}
2\delta L'_{\min} &= \sum_i \delta x_i \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\sum_j \frac{\partial U}{\partial x_j} \delta x_j \right) = \sum_i \delta x_i \frac{\partial}{\partial x_i} (\delta U) = \\
&= \sum_i \delta x_i \delta \left(\frac{\partial U}{\partial x_i} \right) = \sum_i \delta x_i \delta X_i > 0.
\end{aligned}
\tag{3.13}$$

В таком виде условие устойчивости сводится к положительной определенности суммы произведений вириалов от обобщенных ТД координат и ТД сил.

Неравенство (3.13) накладывает ограничение на совместные изменения ТД переменных в устойчивой ТС. При изменении одной переменной одновременно изменяются и другие переменные таким образом, что положительная определенность суммы (3.13) сохраняется.

Рассматривая в качестве независимых ТД переменных энтропию S и объем V , для которых ТД силами являются температура T и давление (со знаком минус) $-p$, можно записать условие устойчивости (3.13) в виде

$$\delta S \delta T - \delta p \delta V > 0. \tag{3.14}$$

Отсюда для каждого из четырех частных случаев ($V; p; T; S$) = = const получим четыре неравенства:

$$C_v > 0; \quad C_p > 0; \tag{3.15, 3.16}$$

$$(\partial V / \partial p)_T < 0; \quad (\partial V / \partial p)_S < 0. \tag{3.17, 3.18}$$

Таким образом, условие устойчивости ТС соответствует положительной определенности теплоемкостей C_v , C_p , а также изотермического и адиабатического коэффициентов сжимаемости β_T , β_S .

3.3. Равновесие в гетерогенной системе

Для ТС, состоящей из n компонентов и m фаз ($A, B, C, \dots$) условия ТД равновесия описываются уравнениями (3.7–3.9).

Условия химического равновесия фаз

$$\mu_j^A = \mu_j^B = \mu_j^C = \dots \quad (j = 1, \dots, n) \tag{3.19}$$

дают $(m - 1)n$ уравнений для определения мольных долей z_j^k компонент в каждой из фаз ($k = 1, \dots, m$). Мольная доля j -го вещества в k -й фазе определяется уравнением

$$z_j^k = \frac{N_j^k}{\sum_i N_i^k} . \quad (3.20)$$

Сумма мольных долей всех компонент в каждой фазе равна единице:

$$\sum_{j=1}^n z_j^k = 1 . \quad (3.21)$$

Учитывая наличие m уравнений связи (3.21), можно прийти к выводу, что число независимых переменных z_j^k равно $(n - 1)m$. Совместно с двумя внешними переменными (p, T) число независимых переменных составит $(n - 1)m + 2$, тогда как число уравнений вида (3.19) равно $(m - 1)n$. Отсюда можно найти число независимых ТД переменных f_n^m (число степеней свободы) гетерогенной ТС, которые можно изменять, не нарушая ее равновесия:

$$f_n^m = (n - 1)m + 2 - (m - 1)n = n - m + 2 . \quad (3.22)$$

Соотношение (3.22), известное как правило фаз Гиббса, позволяет подсчитать количество фаз, способных одновременно находиться в равновесии.

Однокомпонентная ТС. Число степеней свободы однокомпонентной ТС

$$f_1^m = 3 - m . \quad (3.23)$$

При $m = 1$ (в однофазной системе) состояние однокомпонентной системы определяется двумя ТД переменными: $f_1^1 = 2$ (например, p и T).

Однокомпонентная двухфазная система. При $m = 2$ (двухфазная ТС) однокомпонентная ТС имеет лишь одну степень свободы: $f_1^2 = 1$.

В этом случае остается одно уравнение химического равновесия:

$$\mu^{(1)}(p, T) = \mu^{(2)}(p, T). \quad (3.24)$$

Уравнение (3.24) для дифференциалов химического потенциала вдоль линии фазового равновесия $d\mu^{(1)}(p, T) = d\mu^{(2)}(p, T)$ с учетом вида дифференциальной формы (3.8) для химического потенциала позволяет получить дифференциальное уравнение фазового равновесия:

$$-s^{(1)}dT + v^{(1)}dp = -s^{(2)}dT + v^{(2)}dp.$$

Отсюда получается соотношение

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s^{(2)} - s^{(1)}}{v^{(2)} - v^{(1)}}, \quad (3.25)$$

известное как уравнение Клапейрона–Клаузиуса.

Уравнение (3.25) описывает фазовое равновесие в двухфазных системах «жидкость – пар», «твердое тело – жидкость» или «твердое тело – пар», где фазовый переход от одной фазы к другой сопровождается скачком плотности, энтропии, внутренней энергии и т.п., а также поглощением теплоты фазового перехода:

$$r = T(s^{(2)} - s^{(1)}).$$

Фазовые переходы, сопровождающиеся скачкообразным изменением ТД переменных, называются фазовыми переходами первого рода.

В некоторых случаях при фазовых переходах не наблюдается скачка ТД переменных; они изменяются непрерывно, а скачок испытывают их первые производные. Такие переходы называют фазовыми переходами второго рода.

Воспользовавшись условиями фазового перехода второго рода $s^{(1)}(v, T) = s^{(2)}(v, T)$ и дифференцируя это уравнение вдоль линии фазового равновесия:

$$\left(\frac{ds^{(1)}}{dT}\right)_v dT + \left(\frac{ds^{(1)}}{dv}\right)_T dv = \left(\frac{ds^{(2)}}{dT}\right)_v dT + \left(\frac{ds^{(2)}}{dv}\right)_T dv,$$

можно получить соотношение, связывающее скачки ТД коэффициентов:

$$\delta\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = -\frac{1}{T} \cdot \frac{dT}{dv} \cdot \delta c_v, \quad (3.26)$$

где $\delta c_v = c_v^{(2)} - c_v^{(1)}$ – скачок теплоемкости при фазовом переходе второго рода.

Аналогичное условие в переменных (p, T) приводит к уравнению

$$\delta \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T} \cdot \frac{dT}{dp} \cdot \delta c_p. \quad (3.27)$$

Последнее уравнение является аналогом уравнения Клайперона–Клаузиуса применительно к фазовым переходам второго рода.

3.4. Термодинамические флуктуации

Если состояние ТС устойчиво, то при кратковременном и небольшом отклонении ее от состояния равновесия, согласно принципам механики, в ней должны возникнуть колебания. Большая ТС, по определению Клаузиуса (3.1), стремится к состоянию равновесия монотонно, увеличивая свою энтропию.

Между тем, малая подсистема в составе большой ТС может иметь состояния, близкие к равновесному в соответствии с принципом локального ТД равновесия (ЛТР).

Противоречия между этими принципами разрешаются при помощи теории ТД флуктуаций.

Формула Больцмана $S = k_B \ln W$ (k_B – постоянная Больцмана, W – статистический вес данного ТД состояния) позволяет найти вероятность отклонения ТС от состояния равновесия (равновесное состояние помечено индексом «eq» – *equilibrium*):

$$P_c = \frac{W}{W_{eq}} = \exp \left(\frac{S - S_{eq}}{k_B} \right). \quad (3.28)$$

В изолированной ТС внутренняя энергия U и объем V имеют постоянные значения, поэтому отрицательное отклонение энтропии $\delta S = -(S - S_{eq})$ от состояния равновесия потребует компенсирующей внешней работы:

$$\delta L'_{\min} = -T \delta S. \quad (3.29)$$

Здесь предполагается, что температура системы заметно не отличается от равновесной вследствие малости флуктуации. Подставляя (3.29) в (3.28), получим

$$P_c = \exp \left(-\frac{\delta L'_{\min}}{k_B T} \right). \quad (3.30)$$

Величина $\delta L'_{\min}$ определяется уравнением (3.13), и для малой подсистемы, характеризующейся объемом V_c , энтропией S_c и постоянным числом частиц N_c , она равна

$$\delta L'_{\min} = \delta T \delta S_c - \delta p \delta V_c. \quad (3.31)$$

Происхождение элементарной $\delta L'_{\min}$ применительно к малой подсистеме может быть обусловлено флуктуационным обменным взаимодействием с остальной большой частью ТС, выполняющей по отношению к рассматриваемой подсистеме роль ОС.

Используя в качестве независимых ТД переменных объем и температуру (V, T):

$$\begin{aligned} \delta p &= \left(\frac{dp}{dv} \right)_T \delta v + \left(\frac{dp}{dT} \right)_v \delta T; & \delta s &= \left(\frac{ds}{dv} \right)_T \delta v + \left(\frac{ds}{dT} \right)_v \delta T; \\ \left(\frac{dp}{dT} \right)_v &= \left(\frac{ds}{dv} \right)_T; & \left(\frac{ds}{dv} \right)_T &= \frac{c_v}{T}, \end{aligned}$$

получим выражение для вероятности состояния подсистемы в виде

$$P_c = \exp \left\{ -\frac{1}{2k_B T} \left[-\left(\frac{dp}{dV} \right)_T \delta V_c^2 + \frac{C_{V_c}}{T} \delta T^2 \right] \right\}. \quad (3.32)$$

Уравнение (3.33) имеет форму двумерного распределения Гаусса:

$$P_c = \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left[\frac{\delta V_c^2}{\langle V_c^2 \rangle} + \frac{\delta T^2}{\langle T^2 \rangle} \right] \right\}, \quad (3.33)$$

где средние квадраты флуктуации температуры и объема имеют вид

$$\langle \delta T^2 \rangle = \frac{k_B T^2}{C_{V_c}}, \quad \langle \delta V_c^2 \rangle = -k_B T \left(\frac{\partial V_c}{\partial p} \right)_T. \quad (3.34, \text{ а, б})$$

Если перейти в уравнениях (3.33), (3.34) к интенсивным ТД переменным в расчете на одну частицу: $v = V_c/N_c$, $s = S/N_c$, $c_v = C_v/N_c$, то можно определить в явном виде зависимость величины флуктуаций температуры и объема от числа частиц, содержащихся в подсистеме:

$$\langle \delta T^2 \rangle = \frac{1}{N_c} \frac{k_B T^2}{c_v}, \langle \delta v^2 \rangle = -\frac{1}{N_c} k_B T \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T. \quad (3.35, \text{ а, б})$$

В частности, в критической точке, где $(\partial v / \partial p)_T \rightarrow \infty$, величина флуктуаций удельного объема (или плотности) может быть велика даже при большом числе частиц N_c в подсистеме.

Пример

Имеется изолированная двухфазная система «жидкость – пар», внутренняя энергия $U = U' + U''$, объем $V = V' + V''$ и полное число постоянных частиц $N = N' + N''$. Общим условием равновесия такой системы является максимум энтропии $S = S' + S''$. Используя основное уравнение термодинамики с переменным числом частиц $TdS = dU + pdV - \mu dN$, покажите, что из условия экстремума следуют частные условия фазового равновесия двухфазной однокомпонентной системы: $p' = p''$, $T' = T''$, $\mu' = \mu''$.

Решение

В изолированной двухфазной однокомпонентной системе неизменны внутренняя энергия $U = U' + U''$, объем $V = V' + V''$ и общее число частиц $N = N' + N''$. Энтропия $S = S' + S''$ системы в состоянии ТД равновесия достигает максимального значения:

$$\begin{aligned} dS = dS' + dS'' &= \frac{1}{T'}(dU' + p'dV' - \mu'dN') + \\ &+ \frac{1}{T''}(dU'' + p''dV'' - \mu''dN'') = 0. \end{aligned}$$

Поскольку из условий сохранения U , V и N следует, что $dU'' = -dU'$, $dV'' = -dV'$ и $dN'' = -dN'$, то в итоге имеем

$$\left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T''} \right) dU' + \left(\frac{p'}{T'} - \frac{p''}{T''} \right) dV' - \left(\frac{\mu'}{T'} - \frac{\mu''}{T''} \right) dN' = 0.$$

Вследствие независимости переменных U' , V' и N' окончательно получим три частных условия фазового равновесия:

$$T' = T'', p' = p'' \text{ и } \mu' = \mu''.$$

Задачи

3.1. В жидкости, находящейся при давлении насыщения p_n и перегретой относительно температуры насыщения $T = T_n + \Delta T$, возможно термодинамически равновесное существование пузырька пара с внутренним давлением $p = p_n + 2\sigma/a$ (σ – поверхностное натяжение жидкости, a – радиус пузырька пара).

Используя условие химического равновесия «жидкость – пар» с неодинаковым давлением фаз и $\mu''(p, T) = \mu'(p, T)$, найдите уравнение связи между перегревом жидкости ΔT и радиусом a пузырька пара.

Покажите, что при заданной величине перегрева ΔT равновесие не является устойчивым, и равновесный радиус парового зародыша в этом смысле можно назвать критическим.

3.2. Из опыта известно, что в плоскости контакта двух разнородных проводников существует двойной электрический слой и устанавливается контактная разность потенциалов между этими проводниками.

Используя основное уравнение термодинамики с учетом работы сил электрического поля ($dU = TdS - pdV + \phi dQ_e + \mu dN$) и общее условие термодинамического равновесия для изолированной ТС, найдите выражение для контактной разности потенциалов между двумя телами.

3.3. Нагревающийся у поверхности Земли воздух поднимается в поле сил тяжести, одновременно расширяясь вследствие падения давления с высотой. Полагая процесс адиабатическим, найдите выражение для вертикального градиента температуры.

Оцените адиабатический градиент температуры в нижней части атмосферы, считая воздух идеальным газом.

Объясните, почему на больших высотах температура воздуха вновь возрастает.

3.4. Смесь из n реагирующих между собой идеальных газов находится в состоянии равновесия при постоянном давлении p и температуре T . Основываясь на принципе минимума термодинамического потенциала Гиббса Φ смеси, определите константу химического равновесия $K(T)$ в законе «действующих масс»:

$$\prod_{k=1}^n a_k^{V_k} = K(T).$$

Здесь $a_k = p_k/p_0$ – активность k -й компоненты; p_k – парциальное давление; (p_0, T_0) – давление и температура в стандартных условиях.

3.5. Концентрация свободных электронов n_e в полупроводнике или плазме описывается уравнением

$$n_e = CT^{3/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon_0 - \mu}{k_B T}\right),$$

где ε_0 – энергетическая граница зоны проводимости; μ – химический потенциал электронов проводимости, причем для газа Больцмана $\mu < \varepsilon_0$.

В статистической физике для коэффициента C выводится выражение

$$C = 2(2\pi m_e k_B)^{3/2} / h^3,$$

где m_e – масса электрона.

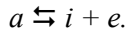
Получите термодинамическим методом выражение для концентрации электронов $n_e(T, \mu)$ в зависимости от температуры и химического потенциала с точностью до постоянной C .

3.6. В низкотемпературной плазме концентрация ионов n_i , и электронов проводимости n_e описывается уравнением Саха:

$$\frac{n_e n_i}{n_a} = \frac{(2\pi m_e k_B)^{3/2}}{h^3} T^{3/2} \exp\left(-\frac{I}{k_B T}\right),$$

где n_a – концентрация нейтральных атомов в плазме, m_e – масса электрона, I – энергия ионизации атома.

С точностью до постоянного множителя получите это уравнение, рассматривая ионизацию как химическую реакцию распада атома a на ион i и электрон e :



3.7. ТД равновесие системы может быть устойчивым или неустойчивым. Необходимым и достаточным условием устойчивости ТД равновесия служит неравенство $\delta L > 0$ для минимальной работы, затрачиваемой от внешнего источника на отклонение системы от состояния равновесия (p_0, T_0) . Минимальная работа достигается в обратимом процессе, и для нее может быть использовано выражение (см. решение задачи 6.2)

$$\delta L_{\min} = \delta U - T_0 \delta S + p \delta V.$$

а) Покажите, что условие устойчивости равновесия с использованием приведенного выражения для $\delta L_{\min}$ описывается неравенством

$$\delta S \delta T - \delta p \delta V > 0.$$

б) Рассматривая поочередно процессы $V = \text{const}$, $p = \text{const}$, $T = \text{const}$ и $S = \text{const}$, получите четыре неравенства:

$$C_v > 0, \quad C_p > 0, \quad -\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T > 0, \quad -\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S > 0.$$

3.8. Известная формула Больцмана $S = k_B \ln W$, связывающая энтропию системы S с ее термодинамической вероятностью, справедлива как для равновесного, так и неравновесного состояний. Посредством этой формулы с точностью до постоянного множителя A можно определить вероятность отклонений изолированной системы от состояния равновесия (S_0, T_0) :

$$P = A \exp((S - S_0) / k_B).$$

Показать, что вероятность малого отклонения системы от состояния равновесия описывается уравнением

$$p = A \exp(\delta L_{\min} / k_B T_0),$$

где $\delta L_{\min} = -T_0 \delta S$ – минимальная работа внешнего источника, необходимая для отрицательного отклонения энтропии от равновесного значения: $\delta S = S - S_0$.

3.9. Рассматривается изолированная система, включающая термостат с температурой T_0 и малую подсистему с числом частиц N . В результате термодинамических флуктуаций термостат совершает некоторую малую работу δL , приводящую к отклонению ТД переменных выделенной подсистемы от состояния равновесия с вероятностью (см. решения задач 3.7 и 3.8):

$$p = A \exp \left(-\frac{1}{2k_B T_0} (\delta T \delta S - \delta p \delta V) \right).$$

Покажите, что в случае независимых переменных (V, T) вероятность ТД флуктуаций температуры и объема малой подсистемы описывается гауссовой зависимостью

$$p = A \exp \left(-\frac{1}{2_0} \left(\frac{(\delta T)^2}{\langle \delta T^2 \rangle} + \frac{(\delta V)^2}{\langle \delta V^2 \rangle} \right) \right),$$

где средние квадраты отклонений температуры и объема соответственно равны:

$$\langle \delta T^2 \rangle = \frac{k_B T_0^2}{C_V}; \quad \langle \delta V^2 \rangle = -k_B T_0 \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T,$$

$C_V = c_V N$ – изохорная теплоемкость подсистемы, c_V – удельная изохорная теплоемкость в расчете на одну частицу.

3.10. Ле Шателье в 1884 г. интуитивно установил принцип устойчивости равновесия термодинамической системы: «...Внешнее воздействие, выводящее систему из состояния равновесия, вызывает в этой системе такие процессы, которые ослабляют это воздействие». Пусть на систему, состояние которой определяется переменными x и y , действуют обобщенные силы X и Y . Дифференциал некоторой функции состояния этой системы $dF = Xdx + Ydy$. Пользуясь свойством потенциальности функции состояния, докажете справедливость системы неравенств: $(\partial X / \partial x)_Y > (\partial X / \partial x)_y$, $(\partial Y / \partial y)_x < 0$. Примените принцип Ле Шателье для объяснения неравенства $(\partial V / \partial p)_T < (\partial V / \partial p)_S$, выражающего соотношение между изотермическими и адиабатическими коэффициентами сжимаемости вещества.

3.11. Изолированная система представляет собой цилиндр, в котором вещество разделено поршнем на два объема V_1 и V_2 ($V_1 + V_2 = \text{const}$). Поршню сообщено начальное отклонение x . Выведите уравнение движения поршня и исследуйте условия устойчивости его колебаний. Теплообмен между двумя объемами через теплопроводящий поршень описывается уравнением Ньютона–Рихмана:

$$\frac{dQ_{12}}{dt} = k(T_1 - T_2),$$

где k – коэффициент теплопередачи.

3.12. В поле равновесного теплового излучения помещено некоторое тело. Свойства поверхности тела относительно излучения характеризуются коэффициентом поглощения A и отражения R , так что падающий $q_{\text{пад}}$, поглощенный $q_{\text{погл}}$ и отраженный $q_{\text{отр}}$ потоки связаны соотношениями: $q_{\text{погл}} = A q_{\text{пад}}$; $q_{\text{отр}} = R q_{\text{пад}}$. Если тело непрозрачно для излучения, то $A + R = 1$. Поток собственного излучения тела с единицы его поверхности $q_{\text{соб}} = B\sigma T^4$, где B – коэффициент излучения; σ – постоянная Стефана–Больцмана.

Покажите, что в условиях равновесия тела с полем излучения выполняется соотношение $B = A$ (закон Кирхгофа, 1859).

4.1. Фазовые переходы первого и второго рода

Под фазой чистого вещества обычно понимают его агрегатное состояние: газообразное, жидкое, твердое. Однако в твердом состоянии вещество может иметь несколько кристаллических модификаций, которые также определяются как фазы. Например, уран при температуре 669 °С переходит из одной кристаллической модификации в другую с изменением объема.

Переход вещества из одной фазы в другую называется фазовым переходом. При равновесном переходе вещества из одной фазы (1) в другую (2), как и при фазовом равновесии, выполняются условия:

$$T_1 = T_2, \quad p_1 = p_2, \quad \mu_1 = \mu_2. \quad (4.1)$$

Что касается других термодинамических переменных, то при фазовых переходах они терпят разрыв. Такие превращения называются фазовыми переходами первого рода. При этих переходах скачком изменяется плотность вещества, энтропия, внутренняя энергия, энтальпия, а также поглощается или выделяется теплота фазового перехода. К фазовым переходам первого рода относится кипение и конденсация, плавление и кристаллизация, а также некоторые переходы из одной кристаллической модификации в другую. В других случаях при фазовых переходах термодинамические переменные изменяются непрерывно, а скачок испытывают их первые производные. Такие переходы называют фазовыми переходами второго рода. Фазовым переходом второго рода является, например, превращение проводника в сверхпроводник в отсутствии магнитного поля.

Уравнение, характеризующее фазовые переходы первого рода, можно определить из условия равенства химических потенциалов при равновесии фаз:

$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T). \quad (4.2)$$

Дифференцируя (4.2), получаем

$$d\mu_1(p, T) = d\mu_2(p, T), \quad (4.3)$$

откуда с учетом, что $d\mu = -sdT + vd p$, получаем

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} \quad (4.4)$$

или
$$\frac{dp}{dT} = \frac{r}{T(v_2 - v_1)}, \quad (4.5)$$

где $r = T(s_2 - s_1)$ – теплота фазового перехода. Уравнение (4.5) является дифференциальным уравнением кривой фазового равновесия и называется уравнением Клайперона–Клаузиуса. Это уравнение связывает между собой теплоту перехода, изменение удельного объема и наклон кривой равновесия в точке перехода.

Воспользовавшись условием фазового перехода второго рода

$$s_1(p, T) = s_2(p, T) \quad (4.6)$$

и дифференцируя это уравнение вдоль линии фазового равновесия

$$\left(\frac{\partial s_1}{\partial T} \right) \Big|_v dT + \left(\frac{\partial s_1}{\partial v} \right) \Big|_T dv = \left(\frac{\partial s_2}{\partial T} \right) \Big|_v dT + \left(\frac{\partial s_2}{\partial v} \right) \Big|_T dv, \quad (4.7)$$

можно получить соотношение, которое связывает скачки термодинамических коэффициентов:

$$\delta \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = -\frac{1}{T} \frac{dv}{dT} \delta C_v. \quad (4.8)$$

Здесь $\delta C_v = C_{v(2)} - C_{v(1)}$ – скачок теплоемкости при фазовом переходе второго рода. Аналогично из условия (4.6), записанного в переменных (p, T) , можно получить

$$\delta \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T} \frac{dT}{dp} \delta C_p, \quad (4.9)$$

которое является аналогом уравнения Клайперона–Клаузиуса применительно к фазовым переходам второго рода.

При анализе фазовых равновесий и процессов фазовых переходов важную роль играет правило фаз Гиббса $f_n^m = n - m + z$, определяющее число независимых переменных, которые могут быть изменены без нарушения фазового состояния системы. Для однофазной ($m = 1$) однокомпонентной ($n = 1$) системы $f_1^1 = 2$ такими

независимыми переменными могут являться, например, давление и температура. Если для такой системы произвольно задать значения давления и температуры, то все другие свойства вещества (удельный объем, энтропия, энтальпия и т.д.) будут определены однозначно.

Если чистое вещество ($n = 1$) содержит две фазы, находящиеся в равновесии, то $f_1^2 = 1$ и независимой переменной может являться или давление, или температура. Заданная, например, температура однозначно определяет давление, при котором осуществляется переход

$$p = p(T). \quad (4.10)$$

Для трехфазной однокомпонентной системы $f_1^3 = 0$ и три фазы могут находиться в равновесии лишь при определенной температуре и давлении. На кривой фазового перехода в p, T -диаграмме (рис. 4.1) состояние, в котором существуют три фазы, изображается точкой (так называемая тройная точка). Для воды тройная точка соответствует температуре $0,01^\circ\text{C}$ и давлению $610,8\text{ Па}$.

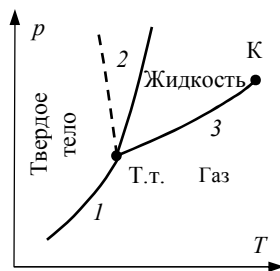


Рис. 4.1

На рис. 4.1 изображена характерная p, T -диаграмма чистого вещества. p, v -диаграмма чистого вещества: 1 – линия сублимации; 2 – плавления (затвердевания), 3 – кипения (конденсации). При переходе из твердого или жидкого состояния в газообразное (линии 1 и 3) объем увеличивается, поэтому по уравнению (4.5) производная $dp/dT > 0$ на линии фазового перехода. При равновесии твердой и жидкой фазы (кривая 2) знак производной dp/dT зависит от знака разности объемов жидкой v_2 и твердой v_1 фаз. Для большинства веществ $v_2 > v_1$ и $dp/dT > 0$. Однако у некоторых веществ, таких, например, как вода и висмут, удельный объем жидкости меньше удельного объема твердого тела, т.е. $v_2 < v_1$ и $dp/dT < 0$. Из рис. 4.1 видно, что в отличие от линии плавления 2, которая уходит вверх, в сторону больших давлений, линия $p = p_n(T)$ кипения (насыщения) 3 оканчивается в точке К, называемой критической точкой (или

критическим состоянием). Существование критического состояния является характерным признаком двухфазных однокомпонентных систем, подчиняющихся закономерностям фазовых переходов первого рода. В критической точке значения температуры и давления обозначаются как критическая температура T_k и критическое давление p_k вещества. Для воды $T_k = 373,946^\circ\text{C}$ $p_k = 22,064\text{ МПа}$.

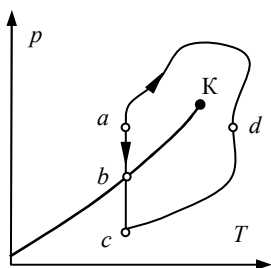


Рис. 4.2

При температурах больших T_k фазовый переход жидкости в пар или обратно не происходит, а это значит, что между жидким и газообразным состоянием вещества при $T > T_k$ нет принципиального различия. По этой причине можно осуществить переход (рис. 4.2) из жидкого состояния a в газообразное c с разделением вещества на фазы, как это происходит в точке b в процессе $a-b-c$, и без разделения, если процесс провести по линии $a-d$ с вокруг критической точки.

Во время фазового перехода из жидкой в газообразную фазу равновесно существуют две фазы. Доля вновь образующейся фазы постепенно изменяется при подводе тепла от 0 до 1. В p , v -диаграмме (рис. 4.3,а) это соответствует изменению состояния от точки a до точки b . Точка a соответствует состоянию насыщенной жидкости, точка b – насыщенному пару. Совокупности этих точек

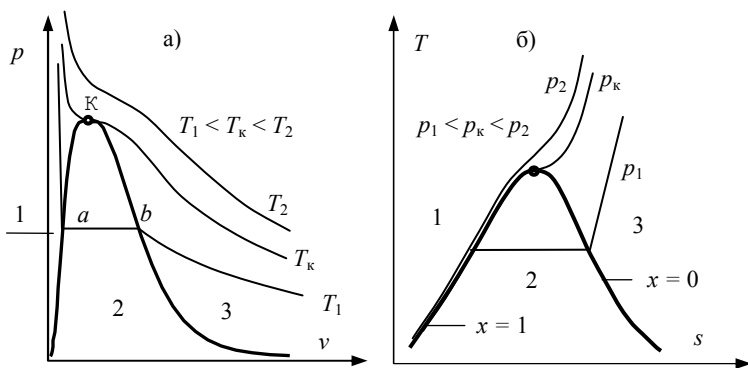


Рис. 4.3

образуют левую и правую пограничные линии двухфазной области (линию насыщения). Эта линия, отделяющая двухфазную область от области устойчивых однофазных состояний, также называется бинодалью. На рис. 4.3,б пограничная кривая изображена в координатах T, s . На рис. 4.3 цифрами 1, 2, 3 обозначены области жидкого, двухфазного и газообразного состояний соответственно. Все свойства жидкости на левой пограничной кривой обозначаются индексом «штрих» (насыщенная жидкость), а свойства насыщенного пара на правой пограничной кривой – индексом «два штриха».

В двухфазной области вследствие аддитивности соответствующих величин

$$\begin{aligned} v_{\text{дф}} &= (1-x)v' + xv'', & u_{\text{дф}} &= (1-x)u' + xu'', \\ h_{\text{дф}} &= (1-x)h' + xh'', & s_{\text{дф}} &= (1-x)s' + xs'', \end{aligned} \quad (4.11)$$

где $x = m'' / (m' + m'')$ – массовая концентрация пара (паросодержание) или степень сухости двухфазной смеси.

Отметим, что в некоторых случаях расслоение фаз при переходе через кривую фазового равновесия до определенного предела не происходит. Такие состояния системы, в которых однородное вещество не распадается на две фазы после пересечения линии фазового равновесия, а остается в однофазном состоянии, называется метастабильным. Метастабильные состояния возникают тогда, когда новая фаза образуется, например, в виде мелких капель жидкости или малых пузырьков пара. В этом случае большую роль играют силы поверхностного натяжения, которые препятствуют зарождению и росту зародышей новой фазы, т.е. эти процессы до некоторого предела являются энергетически невыгодными.

Если на фазовой диаграмме изобразить кроме устойчивых и метастабильные жидкие и газообразные состояния вещества, то изотермы будут располагаться так, как это показано на рис. 4.4. В каждой из точек любой изотермы, за исключением точек, расположенных между В и С (двухфазное состояние 3), веще-

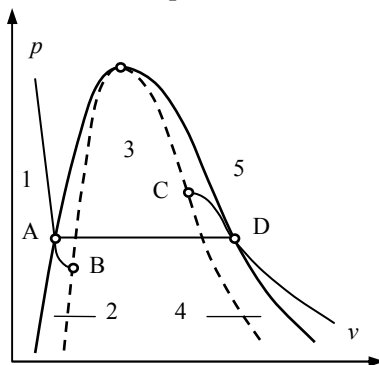


Рис. 4.4

ство будет находиться в однофазном состоянии: жидком (1), на участках АВ в виде перегретой жидкости (2), на участках DC – переохлажденного пара (4), газообразном (5). В точках В и С производная $(\partial p / \partial v)_T = 0$, следовательно эти точки соответствуют предельным однофазным состояниям вещества. Если через граничные точки В и С всех изотерм провести линию, то она определит границу метастабильных состояний вещества. Эта линия, показанная на рис. 4.5 пунктиром, называется спинодалью. Спинодаль отделяет область устойчивых двухфазных состояний от области возможных (метастабильных) однофазных состояний.

Критическое состояние является предельным состоянием двухфазной области. Изотерма фазового перехода здесь вырождается в точку, являющуюся точкой перегиба в p, v – диаграмме. Поэтому в критической точке выполняются условия

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T_K} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{T_K} = 0, \quad \left(\frac{\partial^3 p}{\partial v^3}\right)_{T_K} < 0. \quad (4.12)$$

Последние два уравнения (4.12) следуют из устойчивости критического состояния.

4.2. Устойчивость фаз

Рассмотрим причины, обуславливающие фазовый переход. Допустим, что каждая из фаз может существовать в любых состояниях (т.е. при данной температуре T давление каждой из фазы может иметь значение $p \neq p_s$). Изобразим графически зависимости химического потенциала каждой из фаз от давления при $T = \text{const}$ (рис. 4.5).

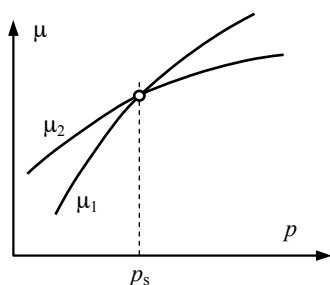


Рис. 4.5

Равенство химических потенциалов μ_1 и μ_2 сосуществующих фаз означает, что при данной температуре T кривые $\mu_1(p, T = \text{const})$, $\mu_2(p, T = \text{const})$ пересекаются в точке, абсцисса которой равна значению давления при равновесии фаз, т.е. p_s . Обе кривые $\mu_1(p, T = \text{const})$ и $\mu_2(p, T = \text{const})$ имеют положитель-

ный угловой коэффициент, так как $(\partial\mu/\partial p)_T = v$. С изменением температуры T точка пересечения кривых μ_1 и μ_2 соответственно перемещается.

Из рис. 4.5 видно, что при давлении p , большем равновесного давления p_s , вторая фаза имеет меньший химический потенциал по сравнению с первой, а при давлениях, меньших p_s , наоборот, первая фаза обладает меньшим химическим потенциалом.

В случае постоянных значений температуры T и давления p энергия Гиббса Φ любой термодинамической системы при стремлении системы к равновесию убывает, т.е. $d\Phi < 0$. Для системы, состоящей из двух фаз, справедливо неравенство

$$\mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 < 0.$$

Так как общее количество вещества $m_1 + m_2 = m_{\text{дф}} = \text{const}$, то $dm_2 = -dm_1$ и, следовательно,

$$(\mu_1 - \mu_2) dm_1 < 0.$$

Из этого неравенства следует, что при $\mu_1 > \mu_2$ $dm_1 < 0$, а при $\mu_1 < \mu_2$, $dm_1 > 0$, т.е. вещество всегда стремится переходить из фазы с большим химическим потенциалом в фазу с меньшим химическим потенциалом. Другими словами, фаза, имеющая при данных условиях (т.е. при данных p и T) наименьшее значение химического потенциала, является наиболее устойчивой.

При $p = p_s$ химические потенциалы фаз одинаковы, т.е. ни одна из фаз не имеет преимущества перед другой в отношении устойчивости. Поэтому вещество будет существовать в виде смеси двух фаз, находящихся в равновесии.

Задачи

4.1. Уравнение Ван-дер-Ваальса $p = RT(V - b)^{-1} - aV^{-2}$ среди множества состояний вещества выделяет точку, называемую критической. В критической точке исчезают различия между жидкой и газообразной фазами и выполняются условия $(\partial p / \partial v)_T = 0$; $(\partial^2 p / \partial v^2)_T = 0$.

Выразить значения удельного объема v_k , температуры T_k и давления p_k в критической точке через коэффициенты a и b уравнения Ван-дер-Ваальса и определить критический коэффициент сжимаемости $z_k = p_k v_k / RT_k$.

4.2. Полагая удельную теплоту фазового перехода «жидкость – пар» r постоянной величиной, покажите, что давление насыщенного пара изменяется с температурой по экспоненциальному закону:

$$p \sim \exp(-r/RT).$$

4.3. Получите выражение для теплоемкости жидкости c' и пара c'' на линии насыщения и найдите температурную зависимость теплоты $r(T)$ фазового перехода для однокомпонентной двухфазной системы.

4.4. Теплота плавления льда при температуре 0°C и давлении $0,1\text{ МПа}$ равна 80 ккал/кг . Отношение удельного объема льда v_d к удельному объему воды v_v равно $1,091$. Оцените смещение точки плавления с ростом давления, используя уравнение Клапейрона – Клаузиуса.

4.5. Рассматривая элементарный цикл в области двухфазных состояний системы «жидкость – пар» в координатах (p, V) и (T, s) (рис. 4.3, а, б), найти зависимость давления насыщенного пара от температуры $p_n = p_n(T)$.

4.6. Согласно теории устойчивости ТД состояния области ab и de на изотерме Ван-дер-Ваальса устойчивы, а область bd неустойчива (рис. 4.6). Таким образом, точки экстремума изотермы b и d являются предельными для метастабильных состояний соответственно перегретой жидкости и переохлажденного пара.

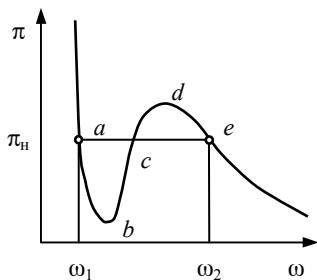


Рис. 4.6

а) Используя уравнение Ван-дер-Ваальса в обобщенных координатах $\tau = T/T_{кр}$, $\pi = p/p_{кр}$ и $\omega = v/v_{кр}$: $\pi = 8\tau(3\omega - 1)^{-1} - 3\omega^{-2}$, получите

уравнение кривой для предела метастабильного состояния (уравнение спинодали).

б) Воспользовавшись правилом Максвелла, выражающим равенство площадей фигур abc и cde (см. рис. 4.6), получите систему уравнений, описывающих кривую насыщения вандерваальсовской жидкости и пара (уравнение бинодали).

в) Оцените предельный перегрев воды при $\pi \rightarrow 0$.

г) В литературе встречается термин «прочность воды на растяжение». Оцените прочность воды при $\tau \rightarrow 0$. Критические параметры для воды: $T_{\text{кр}} = 647 \text{ K}$, $p_{\text{кр}} = 22,1 \text{ МПа}$, $v_{\text{кр}} = 3,26 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$.

4.7. Установите связь между удельными теплотами плавления $r_{\text{пл}}$, испарения $r_{\text{ис}}$ и сублимации $r_{\text{с}}$. Для вывода используйте метод кругового процесса вблизи тройной точки.

4.8. Теплота плавления льда при температуре 0°C и давлении $0,1013 \text{ МПа}$ равна 80 ккал/кг . Отношение удельного объема льда $v_{\text{л}}$ к удельному объему воды $v_{\text{в}}$ равно $1,091$. Оцените смещение точки плавления при изменении давления.

4.9. Типичный перегрев металлической поверхности при вскипании воды составляет $\Delta T = 5^\circ\text{C}$ ($p_{\text{н}} = 0,1 \text{ МПа}$, $T_{\text{н}} = 100^\circ\text{C}$). Каков при этом характерный радиус центра парообразования? Насколько изменится перегрев поверхности при вскипании на тех же центрах, если давление $p_{\text{н}}$ понизится до $0,007 \text{ МПа}$?

4.10. Продолжительное кипение жидкого металла (калия, натрия) сопровождается повышением температуры поверхности нагрева до $100\text{--}200^\circ\text{C}$. выше температуры насыщения. Каковы физические причины этого явления?

4.11. Величину критической напряженности магнитного поля для сверхпроводника можно описать соотношением $H_{\text{кр}} = H_0 \left(1 - T^2/T_{\text{кр}}^2\right)$. Пользуясь этим выражением, определите теплоту фазового перехода $r_{\text{сс}}$ сверхпроводника (s) в нормальное состояние (n).

4.12. Зная зависимость поверхностного натяжения σ от температуры, найдите количество теплоты l_{Ω} , поглощаемое при изотермическом увеличении поверхности жидкости.

5.1. Первый закон термодинамики для потока

Термодинамическое исследование процессов движения жидкости или газа по каналам имеет большое практическое значение. Основные результаты термодинамической теории истечения газов используются при расчетах проточных частей паровых и газовых турбин, реактивных двигателей, центробежных и осевых компрессоров.

Первый закон термодинамики для потока получим, рассмотрим изменение энергии элемента потока, расположенного в начальный момент времени t между сечениями 1 и 2 (рис. 5.1), при его движении по каналу. Состояние потока будем описывать средними по сечению давлением p , плотностью ρ и скоростью w . Геометрию канала зададим площадью поперечного сечения Σ и высотой центра сечения относительно фиксированного уровня.

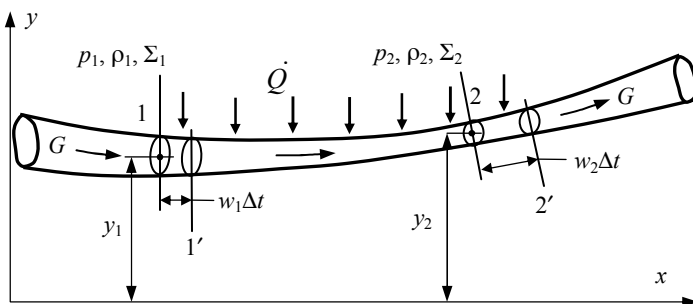


Рис. 5.1

Для моментов времени t и $t + \Delta t$ имеем:

$$\Delta E_k + \Delta U = \dot{Q}\Delta t - L_p + L_T + L'_{\text{tex}} + L_{\text{тр}}, \quad (5.1)$$

где $\Delta E_k, \Delta U$ – приращение кинетической и внутренней энергии элемента потока; $\dot{Q}\Delta t$ – тепло, подведенное к потоку на участке 1–2; $L_p, L_T, L'_{\text{tex}}, L_{\text{тр}}$ – работа расширения потока, работа силы тяже-

сти, работа сил, действующих на поток со стороны внешнего источника работы, работа сил трения. Заменяв в (5.1) работу силы тяжести на убыль потенциальной энергии $L_T = -\Delta E_{\Pi}$, а $L'_{\text{тех}}$ на техническую работу потока $L_{\text{тех}} = -L'_{\text{тех}}$, получим

$$\Delta E_K + \Delta E_{\Pi} + \Delta U = \dot{Q}\Delta t - L_p - L_{\text{тех}} + L_{\text{тр}}. \quad (5.2)$$

Рассмотрим стационарное течение. В этом случае физические параметры точек потока не изменяются во времени, а массовый расход потока G есть величина постоянная:

$$G = \rho w \Sigma = \text{const}. \quad (5.3)$$

Так как состояние элементов потока (см. рис. 5.1), заключенных между сечениями 1 и 2, не меняется, то правую часть (5.2) можно представить в виде

$$\begin{aligned} \Delta E_K + \Delta E_{\Pi} + \Delta U = G \left(\frac{w_2^2}{2} - \frac{w_1^2}{2} \right) \Delta t + \\ + Gg(y_2 - y_1)\Delta t + G(u_2 - u_1)\Delta t, \end{aligned} \quad (5.4)$$

где $u_{1,2}$ – удельная внутренняя энергия потока в сечениях 1 и 2.

Работа расширения рассматриваемого элемента есть

$$L_p = p_1 \Sigma_1 w_1 \Delta t - p_2 \Sigma_2 w_2 \Delta t = G(p_1 v_1 - p_2 v_2) \Delta t, \quad (5.5)$$

где $v = 1/\rho$ – удельный объем.

Подставив (5.4), (5.5) в (5.2) и поделив части уравнения на $G\Delta t$, получим

$$q = (h_2 - h_1) + \left(\frac{w_2^2}{2} - \frac{w_1^2}{2} \right) + g(y_2 - y_1) + l_{\text{тех}} + l_{\text{тр}}, \quad (5.6)$$

где $h = u - pv$ – удельная энтальпия потока; $q = \dot{Q}/G$, $l_{\text{тех}} = L_{\text{тех}}/G\Delta t$, $l_{\text{тр}} = L_{\text{тр}}/G\Delta t$ – удельные теплота, техническая работа и работа сил трения, приходящиеся на 1 кг потока на рассматриваемом участке.

Подводимое к потоку тепло есть тепло внешних источников и выделяющееся в потоке тепло трения:

$$q = q_{\text{внеш}} + q_{\text{тр}}. \quad (5.7)$$

В свою очередь

$$q_{\text{тр}} = l_{\text{тр}}.$$

Проведя сокращения тепла трения и работы трения в (5.6), получим окончательный вид первого закона термодинамики для потока:

$$q_{\text{внеш}} = (h_2 - h_1) + \left(\frac{w_1^2}{2} - \frac{w_2^2}{2} \right) + g(y_2 - y_1) + l_{\text{тех}}. \quad (5.8)$$

Заменив в (5.8) конечные приращения соответствующими дифференциалами, получим дифференциальную форму уравнения:

$$\delta q_{\text{внеш}} = dh + wdw + gdy + \delta l_{\text{тех}}. \quad (5.9)$$

Уравнения (5.8) и (5.9) описывают стационарное течение без трения и с трением.

5.2. Общие закономерности течений в каналах

В простейшем, но часто реализуемом в технических устройствах случае течения без совершения работы ($\delta l_{\text{тех}} = 0$) в горизонтальном канале ($dy = 0$), уравнение (5.9) преобразуется к виду

$$\delta q_{\text{внеш}} = dh + wdw. \quad (5.10)$$

Если теплота от внешних источников к потоку не подводится ($dq_{\text{внеш}} = 0$),

$$-dh = wdw, \quad (5.11)$$

то для некоторых сечений 1 и 2 из (5.11) получим

$$h_1 - h_2 = \frac{w_2^2}{2} - \frac{w_1^2}{2}, \quad (5.12, a)$$

$$w_2 = \left[2(h_1 - h_2) + w_1^2 \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (5.12, б)$$

Из уравнений (5.12) следует, что в адиабатическом потоке, не совершающем работы, возможно увеличение кинетической энергии потока и скорости за счет убыли энтальпии, или обратный процесс увеличения энтальпии потока за счет убыли его кинетической энергии.

При каких условиях течения преобразование энтальпии в кинетическую энергию дает максимальный эффект? Для ответа на этот вопрос рассмотрим общие закономерности адиабатического течения без совершения внешней работы. Дополнительно будем полагать, что трение в потоке отсутствует (течение обратимо).

При стационарном течении газа (жидкости) в канале для любого его сечения массовый расход G постоянен, и уравнение (5.3) можно записать в дифференциальной форме

$$\frac{d\Sigma}{\Sigma} = \frac{dv}{v} - \frac{dw}{w}. \quad (5.13)$$

Из (5.13) и $h = u + pv$ при $ds = 0$ (адиабатное течение без трения, изоэнтропический процесс) следует, что

$$w dw = -v dp, \quad \frac{dw}{w^2} = -\left(\frac{v}{w^2}\right) dp. \quad (5.14)$$

Удельный объем и давление при изоэнтропическом процессе связаны уравнением Пуассона [6]

$$\frac{dv}{v} = -\frac{1}{k} \frac{dp}{p}, \quad (5.15)$$

в котором $k = \left(\frac{\partial h}{\partial u}\right)_s$ есть показатель изоэнтропы. Комбинируя (5.13–5.15), получим:

$$\frac{d\Sigma}{\Sigma} = \frac{kp v - w^2}{kp w^2} dp; \quad \frac{d\Sigma}{\Sigma} = \frac{a^2 - w^2}{kp w^2} dp. \quad (5.16, 5.17)$$

В (5.16, 5.17)

$$a = \sqrt{kp v}, \quad (5.18)$$

скорость распространения упругих волн в потоке – скорость звука.

Введем число Маха, равное отношению локальной скорости течения к локальной скорости звука,

$$M = \frac{w}{a}. \quad (5.19)$$

Уравнение (5.17) с использованием числа Маха преобразуется к виду

$$\frac{d\Sigma}{\Sigma} = \frac{1}{kp} \left(\frac{1}{M^2} - 1 \right) dp, \quad \text{или} \quad \frac{d\Sigma}{\Sigma} = (M^2 - 1) \frac{dw}{w}. \quad (5.20, \text{а, б})$$

Течение с $M < 1$ ($w < a$) есть течение с дозвуковыми скоростями. При $M > 1$ ($w > a$) течение происходит со скоростями, превышающими скорость звука.

Уравнения (5.20,а, б) связывают изменение площади поперечного сечения канала в адиабатном потоке без трения и без совершения технической работы с изменением давления и скорости в потоке и числом Маха.

Из (5.20,а, б) следует, что при дозвуковых скоростях течения ($M < 1$) сужение канала ($d\Sigma < 0$) приводит к снижению давления в потоке ($dp < 0$) и росту скорости ($dw > 0$).

Если же при дозвуковом течении ($M < 1$) канал расширяется ($d\Sigma > 0$), то скорость потока снижается ($dw < 0$), а давление в потоке вдоль канала возрастает ($dp > 0$).

Каналы, в которых осуществляется ускорение потока, называются соплами. Сопла используются в реактивных двигателях для создания высокоскоростной реактивной струи и в турбинах для преобразования теплоты в механическую работу.

Расширяющиеся каналы, применяемые для торможения дозвукового потока, т. е. для превращения кинетической энергии потока в потенциальную энергию сжатого газа, носят название диффузоров. Диффузоры используются в радиальных и осевых турбокомпрессорах.

Из уравнений (5.20,а, б) следует, что при $M > 1$ течение в расширяющемся канале ($d\Sigma > 0$) происходит с уменьшением давления вдоль потока ($dp < 0$) и с увеличением скорости ($dw > 0$), и, наоборот, сверхзвуковой поток в суживающемся канале ($d\Sigma < 0$) замедляется ($dw < 0$), а его давление возрастает ($dp > 0$). Таким образом, сверхзвуковое сопло представляет собой расширяющийся канал, а сверхзвуковой диффузор – суживающийся (табл. 5.1).

Таблица 5.1. Профили каналов для различных режимов течения

Вид потока	Вид канала	
	Сопло	Диффузор
Дозвуковой ($M < 1$)	Суживающееся $dw > 0, dp < 0$	Расширяющийся $dw < 0, dp > 0$
Сверхзвуковой ($M > 1$)	Расширяющееся $dw > 0, dp < 0$	Суживающийся $dw < 0, dp > 0$

5.3. Истечение из сопла

Суживающееся сопло

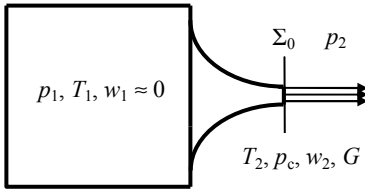


Рис. 5.2

Рассмотрим закономерности истечения через суживающееся сопло (рис. 5.2) площадью Σ_0 потока с начальными параметрами p_1, T_1 в среду с давлением p_2 . Давление p_2 часто называют противодавлением. Ограничимся следующими условиями истечения:

$$p_1, T_1 = \text{const}, \quad p_2 = \text{var}. \quad (5.21)$$

В многочисленных экспериментальных исследованиях установлено, что при последовательном уменьшении противодавления от $p_2 = p_1$, в зависимости от величины приведенного давления

$$\psi = \frac{p_2}{p_1} \quad (5.22)$$

и характерного для данной среды значения критического приведенного давления ψ^* , существуют два режима истечения. В первом, докритическом режиме, который наблюдается, если $\psi^* \leq \psi \leq 1$ ($\psi^* \cong 0,5$ для идеальных газов), уменьшение противодавления p_2 приводит к росту расхода и скорости потока. Давление в выходном сечении сопла p_c (см. рис. 5.2) уменьшается. Во втором, критическом режиме ($\psi < \psi^*$), расход, скорость и давление в потоке на срезе сопла постоянны и равны значениям при критическом противодавлении $p_2^* = \psi^* \cdot p_1$ (приведенном давлении ψ^*) – $G(\psi^*)$, $w(\psi^*)$, $p_c^* = \psi^* \cdot p_1$. Изменение: а) расхода и скорости; б) давления в выходном сечении при истечении из суживающегося сопла (рис. 5.3,а,б).

Причина наблюдаемых закономерностей заключается в следующем.

Уменьшение противодавления создает слабую акустическую волну возмущения импульсного характера. Эта волна распространяется относительно среды со скоростью звука a . Скорость распро-

странения волны внутри сопла относительно его неподвижных стенок равна $(a - w)$. Если в выходном сечении сопла $w < a$, то волна разрежения проникает внутрь сопла, распространяется против потока к входному сечению и вызывает переходные процессы, в результате которых устанавливается новый стационарный режим потока с новым аксиальным профилем давления (с увеличенным градиентом давления). При этом в выходном сечении сопла устанавливается давление, равное новой величине противодавления. Устанавливается также новый аксиальный профиль скорости потока с увеличенным градиентом.

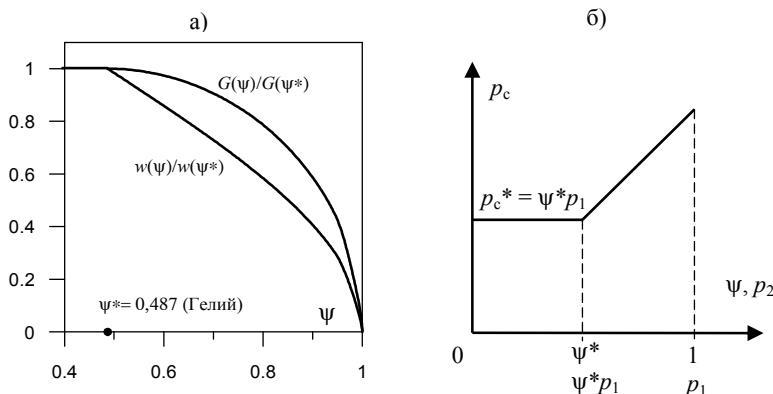


Рис. 5.3

По мере уменьшения противодавления скорость потока на выходе из сопла возрастает, пока не достигнет величины местной скорости звука ($w = a$) (Сен-Венан, 1834 г.). В этом режиме скорость распространения возмущений относительно стенок сопла в выходном сечении обращается в нуль. После этого любые возмущения, возникающие в среде за соплом, не могут проникнуть внутрь сопла. Поэтому давление в выходном сечении и весь аксиальный профиль давления в сопле, как и профиль остальных параметров потока, остается неизменным, несмотря на дальнейшее уменьшение противодавления.

Расчет скорости и расхода на выходе из суживающегося сопла (рис. 5.4) при адиабатном течении без трения реального газа для условий (5.21) начнем с определения критического противодавления p_2^* . С этой целью изобразим процесс расширения потока в со-

пле на h, s -диаграмме. Истечение из сопла: а) $h-s$ диаграмма истечения; б) изменение скорости течения и скорости звука в суживающемся сопле (линии) и в расширяющейся части сопла Лаваля (пунктир) (рис. 5.4,а). Для ряда значений противодавления p_{2i} определим скорости звука a_i и скорости истечения (5.12,б) $w_{2i} = (2(h_1 - h_{2i}))^{1/2}$ в выходном сечении. Давление, при котором скорость истечения $w_2^* = a$ есть критическое противодавление p_2^* (рис. 5.4,б).

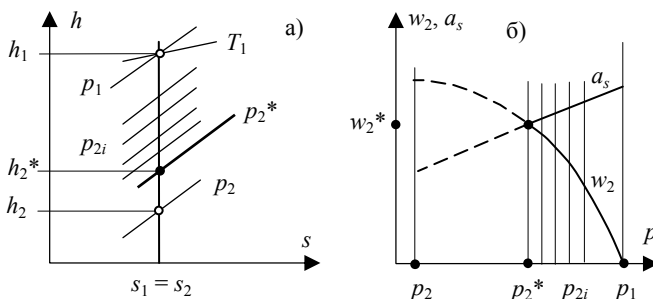


Рис. 5.4

Если противодавление p_2 удовлетворяет условию $p_2 \leq p_2^*$, тогда имеет место докритический режим истечения. Для скорости и расхода из (5.12,б), (5.3) следует:

$$w_2 = \sqrt{2(h_1 - h_2)}, \quad (5.23)$$

$$G = \frac{\Sigma_0}{v_2} \cdot w_2, \quad (5.24)$$

где h_1 – энтальпия потока газа на входе в сопло; h_2 , v_2 – энтальпия и удельный объем потока в выходном сечении сопла.

В критическом режиме истечения, который реализуется при $p_2 \leq p_2^*$,

$$w_2 = w_2^*, \quad G = G^* = \frac{\Sigma_0^*}{v_2^*} \cdot w_2^*. \quad (5.25,а,б)$$

Для идеального газа задачу о параметрах истечения можно решить аналитически.

Рассмотрим докритический режим. Используя (5.12,а,б), (5.25,а,б), (5.18), $dh = -vdp$ (изоэнтропный процесс), уравнение Пу-

ассона $pv^k = p_1 v_1^k$ и уравнение состояния $pv = (1/\mu)RT$, получим скорость потока, расход и скорость звука на выходе из сопла:

$$w_2 = \sqrt{2 \int_{p_2}^{p_1} v dp} = \sqrt{\frac{2k}{(k-1)} \frac{RT_1}{\mu} \left[1 - \psi^{\frac{k-1}{k}} \right]}, \quad (5.26)$$

$$G = \Sigma_0 \sqrt{2 \frac{k}{k-1} \frac{\mu p_1^2}{RT_1} \left[(\psi)^{\frac{2}{k}} - (\psi)^{\frac{k+1}{k}} \right]}, \quad (5.27)$$

$$a_s = \sqrt{k p_2 v_2} = \sqrt{\frac{kRT_1}{\mu} \psi^{\frac{k-1}{k}}}, \quad (5.28)$$

где $\psi = p_2/p_1$ – приведенное давление. Из (5.26), (5.28), $w_2 = a$ получим критическое приведенное давление и критическое противодавление:

$$\psi^* = \left(\frac{2}{k+1} \right)^{\frac{k}{k-1}}, \quad p_2^* = \left(\frac{2}{k+1} \right)^{\frac{k}{k-1}} p_1. \quad (5.29, a, б)$$

Таким образом, критическое приведенное давление идеального газа зависит только от показателя адиабаты, который определяется количеством атомов, входящих в состав молекулы. Для одно-, двух- и трехатомных газов $k = 1,67; 1,4; 1,3$. Соответственно $\psi^* = 0,487; 0,528; 0,546$.

В критическом режиме истечения

$$w_2 = w_2^* = \sqrt{\frac{2k}{(k+1)} \frac{RT_1}{\mu}}, \quad (5.30)$$

$$G = G^* = \Sigma_0 \sqrt{\frac{k\mu p_1^2}{RT_1} \left[\frac{2}{k+1} \right]^{\frac{k+1}{k-1}}} \quad (5.31)$$

и не зависят от противодавления (см. рис. 5.3).

В суживающемся сопле полное преобразование располагаемого теплотерпада (см. рис. 5.4,а)

$$\Delta h_p = h_1 - h_2 \quad (5.32)$$

в кинетическую энергию потока возможно только в докритическом режиме течения.

В критическом режиме в кинетическую энергию переходит только часть Δh_p :

$$\Delta h^* = h_1 - h_2^* . \quad (5.33)$$

5.4. Сопло Лаваля

Полное преобразование располагаемого теплоперепада в кинетическую энергию возможно в сопле, состоящем из суживающейся и расширяющейся частей. Шведский инженер Густаф Патрик де Лаваль впервые применил его в 1889 г. в конструкции паровой турбины.

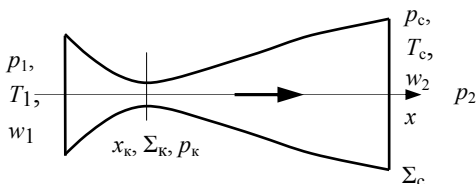


Рис. 5.5

Рассмотрим закономерности течения в сопле Лаваля (рис. 5.5).

Если скорость газа на входе в сопло меньше местной скорости звука, то в суживающейся части сопла течение газа

происходит с ускорением. Для минимального, или критического сечения сопла, где $d\Sigma/dx = 0$, из (5.20,б) следует

$$\frac{1}{w} (M^2 - 1) \frac{dw}{dx} = 0 . \quad (5.34)$$

Равенство (5.34) имеет место, если в критическом сечении ($x = x_k$) выполняются следующие условия: $dw/dx = 0$, или $w = a_s$.

В первом случае в критическом сечении $w < a_s$, что следует из $dw/dx = 0$ при $x = x_k$ и $w < a_s$, $dw/dx > 0$ при $x < x_k$. Тогда и за критическим сечением скорость потока будет меньше скорости звука. Течение в расширяющейся части сопла будет происходить с уменьшением скорости и ростом давления газа. Этот режим течения реализуется при сравнительно малых перепадах давления $p_1 - p_2$.

Во втором случае, который наблюдается, если перепад давления $p_1 - p_2$ достаточно велик, скорость газа в критическом сечении равна, а за критическим сечением больше местной скорости звука. Давление в критическом сечении равно критическому давлению

$p_k = p^* = \psi^* p_1$. В расширяющейся части сопла (по крайней мере, на начальном участке) происходит рост скорости потока и падение давления.

Итак, для заданных условий истечения (p_1, T_1, p_2) при достаточной разности давлений $p_1 - p_2$ ($p_2 < p^*$) в критическом сечении сопла Лавала происходит переход скорости потока через скорость звука, а за критическим сечением ускорение потока до сверхзвуковых скоростей.

В зависимости от формы сверхзвуковой части сопла и степени расширения в выходном сечении Σ_c/Σ_k для заданных условий истечения реализуются следующие сверхзвуковые режимы: нерасчетные (с перерасширением и с недорасширением потока) и расчетный.

Максимальная эффективность преобразования теплоты в кинетическую энергию достигается в расчетном режиме работы сопла. В этом режиме скорость в сопле непрерывно возрастает, а давление падает от p_1 во входном сечении до p_2 в выходном. Таким образом, в расчетном режиме в кинетическую энергию преобразуется весь располагаемый теплоперепад Δh_p (см. рис. 5.4).

Расчет сопла Лавала проводится для расчетного режима. Определим скорость истечения и размеры сопла с конической сверхзвуковой частью и окружностью в поперечном сечении, обеспечивающего расчетный режим при заданном расходе G и условиях истечения p_1, T_1, p_2 .

Рассматриваемая геометрия сопла определяется радиусами критического и выходного сечения R_k, R_c и углом раскрытия конуса α . Угол α принимается равным $10-12^\circ$, так как при больших углах возможен отрыв течения от стенок сопла, что сопровождается резким возрастанием трения в потоке, а при меньших углах раскрытия сопло становится слишком длинным.

Площади критического и выходного сечений

$$\Sigma_k = \frac{G v^*}{w^*}, \quad \Sigma_c = \frac{G v_c}{w_2},$$

рассчитываются через скорости $w_k = w^* = a_s$, $w_2 = (2(h_1 - h_2))^{1/2}$ и удельные объемы газа $v_k = v^*$, $v_c = v_1(p_2/p_1)^{1/k}$ в сечениях (см. рис. 5.5). Длина сверхзвуковой части сопла

$$L = (R_c - R_k) \operatorname{ctg}(\alpha/2),$$

где R_k, R_c – радиусы критического и выходного сечений сопла.

5.5. Течение с трением

Реальные процессы течения происходят с трением. Условие изэнтальпности течения $ds = 0$ не выполняется. В потоке выделяется тепло трения $q_{\text{тр}}$. На элементарном участке канала увеличение энтропии потока составляет

$$ds = \delta q_{\text{тр}} / T.$$

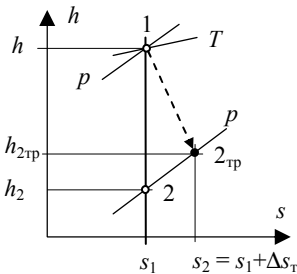


Рис. 5.6

Таким образом, течение с трением является необратимым процессом, в котором происходит рост энтропии. Энтальпия потока (рис. 5.6) в выходном сечении сопла $h_{2\text{тр}}$ больше, чем соответствующая энтальпия h_2 обратимого течения. По этой причине при течении с трением в кинетическую энергию преобразуется только часть располагаемого теплоперепада $\Delta h_p = h_1 - h_2$:

$$\Delta h_{\text{тр}} = h_1 - h_{2\text{тр}}, \quad (5.35)$$

и скорость потока в выходном сечении сопла при течении с трением $w_{2\text{тр}}$ всегда меньше выходной скорости w_2 при обратимом, изэнтальпном течении. Практика показывает, что имеет место зависимость

$$w_{2\text{тр}} = \varphi w_2, \quad (5.36)$$

где φ – скоростной коэффициент сопла. Для правильно спроектированных сопел с гладкой поверхностью $\varphi = 0,95 - 0,98$.

Через скоростной коэффициент сопла энтальпия $h_{2\text{тр}}$ рассчитываются следующим образом:

$$h_{2\text{тр}} = (1 - \varphi^2)h_1 + \varphi^2 h_2. \quad (5.37)$$

5.6. Дросселирование

В ряде технических устройств, предъявляющих жесткие требования к массогабаритным характеристикам, простоте и надежности, оказывается оправданным использование процессов, протекающих со значительным трением. Примером такого процесса является дросселирование – падение давления на участке канала (дроссельном устройстве) со значительным гидродинамическим сопротивлением.

Дросселирование давления используется в устройствах регулирования мощности двигателей внутреннего сгорания и турбин, а падение температуры потока, в определенных условиях являющееся результатом дросселирования, используется в холодильной и криогенной технике.

Рассмотрим закономерности дросселирования. Ограничимся случаем стационарного и адиабатного течения. Определим термодинамическое состояние и скорость потока после дросселирования от давления p_1 до давления p_2 (рис. 5.7).

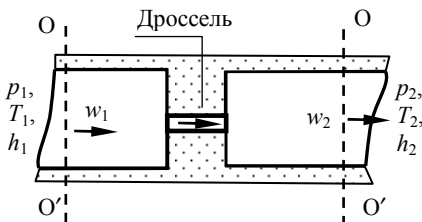


Рис. 5.7

Так как в канале до дросселя параметры потока известны и равны p_1 , h_1 , w_1 , а за дросселем известно давление p_2 , то задача состоит в расчете энтальпии h_2 и скорости w_2 потока за дроссельным устройством.

Используя основное уравнение термодинамики потока (5.8)

$$q_{\text{внеш}} = (h_2 - h_1) + \left(\frac{w_1^2}{2} - \frac{w_2^2}{2} \right) + g(y_2 - y_1) + l_{\text{тех}},$$

условия $q_{\text{внеш}} = 0$, $l_{\text{тех}} = 0$, $y_1 = y_2$ (малые размеры дросселя, горизонтальный канал), получим уравнение, связывающее начальные и конечные равновесные энтальпии и скорости при дросселировании:

$$h_1 + \frac{w_1^2}{2} = h_2 + \frac{w_2^2}{2}. \quad (5.38)$$

Формула (5.38) устанавливает связь между параметрами потока в сечениях (ОО', см. рис. 5.7), где жидкость или газ достигли термодинамического равновесия и закончилась перестройка профиля скорости потока. Положения о термодинамическом равновесии и стационарности профиля скорости обязательны, так как формула (5.38) получена из основного уравнения термодинамики потока (5.8), записанного с использованием этих положений.

Дополнив (5.38) уравнением (5.3), выражающим постоянство расхода при стационарном течении

$$G = \text{const} = \frac{w_1 \Sigma_1}{v_1} = \frac{w_2 \Sigma_2}{v_2}, \quad (5.39)$$

получим замкнутую систему уравнений (5.38), (5.39) относительно h_2 и w_2 .

Во многих практически важных случаях дросселирования кинетическими энергиями в уравнении (5.38) можно пренебречь. Тогда из (5.38) следует равенство равновесных удельных энтальпий в начале и конце процесса дросселирования:

$$h_1 = h_2. \quad (5.40)$$

5.7. Эффект Джоуля–Томсона

Эффект изменения температуры газа, влажного пара, жидкости в процессе адиабатного дросселирования называется эффектом Джоуля–Томсона.

Джоуль и Томсон в серии точных экспериментов (1852–1862 гг.) установили, что при давлениях 0,1–1 МПа и температурах 0–100 °С дросселирование воздуха и углекислого газа приводит к охлаждению, а водорода – к нагреву потока.

Ознакомимся с основными особенностями эффекта Джоуля – Томсона.

С этой целью рассмотрим зависимость количественной характеристики эффекта – дифференциального коэффициента адиабатного дросселирования

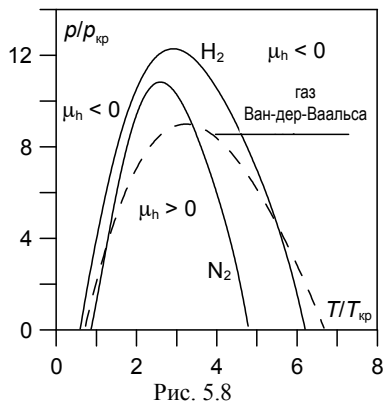
$$\mu_h = (\partial T / \partial p)_h = \left(T (\partial v / \partial T)_p - v \right) / c_p \quad (5.41)$$

от давления и температуры.

В экспериментальных исследованиях жидкостей и газов были установлены следующие закономерности. При дросселировании температура может понижаться ($\mu_h > 0$), возрасти ($\mu_h < 0$) или сохранять постоянное значение ($\mu_h = 0$).

Установлено, что точки на p, T -диаграмме, для которых

$$\mu_h = 0, \quad (5.42)$$

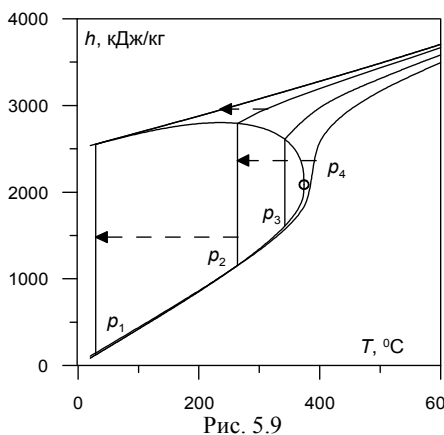


образуют непрерывную кривую – кривую инверсии (рис. 5.8). Под инверсионной кривой $\mu_h > 0$, а над ней $\mu_h < 0$. Следовательно, дросселирование из состояний, находящихся под кривой инверсии, приводит к охлаждению, а из состояний над кривой приводит к нагреву потока. Температуры T_i и давления p_i точек инверсионной кривой называются температурами и давлениями инверсии. Правая ветвь кривой пересекает ось абсцисс в точке $T_{i, \max}$. Дросселирование при $T > T_{i, \max}$ всегда приводит к нагреву газа.

Отмеченная закономерность объясняет результаты опытов Джоуля и Томсона. Для воздуха, углекислого газа и водорода температуры $T_{i, \max}$ соответственно равны 621, 1500 и 202 К. Поэтому в экспериментах, выполненных при температурах 0–100 °С (273,15–373,15 К) и низких давлениях наблюдалось охлаждение воздуха и углекислого газа и нагрев водорода.

Теперь рассмотрим изменение температуры при дросселировании со значительным перепадом давления (рис. 5.9).

В этом случае приращение температуры в процессе



удобно проводить по h, T -диаграмме. Пример использования h, T -диаграммы для расчетов температуры дросселирования воды представлен на рис. 5.9. Так как дросселирование является необратимым процессом, то согласно принятым правилам, начальная и конечная точки соединены пунктирной линией.

Задачи

5.1. Движение и ТД состояние движущегося газа в канале описываются двумя уравнениями сохранения импульса и первым началом термодинамики:

$$(dw/dt) = -(dp/dz)/\rho - f - f_{тр}; \quad dh = \delta q + vdp,$$

где w – средняя по сечению канала скорость потока; ρ – плотность; z – координата; f – внешняя сила, действующая на единицу массы газа; $f_{тр}$ – силы трения, в расчете на единицу массы газа.

а) Получить термодинамическое уравнение потока

$$\frac{d}{dt} \left(h + \frac{w^2}{2} \right) = \dot{q} - l,$$

где $l = fw$ – мощность полезной внешней работы, совершаемой 1 кг газа; $\dot{q}$ – мощность внешнего источника, подводящего тепло к 1 кг газа. Убедитесь в том, что теплота трения не входит в это уравнение.

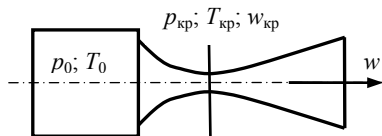


Рис. 5.10

б) Для стационарного истечения идеального газа через сопло Лаваля (рис. 5.10) без подвода теплоты, совершения работы и в отсутствие сил трения, определить значения температуры $T_{кр}$ и давления $p_{кр}$ в минимальном (критическом) сечении сопла.

в) Показать, что в критическом сечении сопла Лаваля скорость газа равна местной скорости звука $w_{кр} = w_{зв} = \sqrt{kRT_{кр}/M}$.

5.2. Из объема с постоянным давлением $p = 10$ МПа и температурой $T_1 = 25$ °С происходит истечение воздуха в атмосферу через суживающееся сопло с радиусом выходного сечения $r = 1,5$ мм.

Определить температуру потока на выходе из сопла. Какую температуру покажет термометр, помещенный в поток?

5.3. Самолет летит со скоростью w , близкой к скорости звука a_s . Вследствие трения о воздух фюзеляж нагревается. Оцените предельную температуру нагрева поверхности самолета $T_{\text{пр}}$.

5.4. Водяной пар изоэнтальпно расширяется в турбине от давления $p_1 = 6$ МПа и температуры $T_1 = 300^\circ\text{C}$ до давления $p_2 = 4$ кПа. При каком давлении в паре появится жидкость?

5.5. Процесс течения газа через пористую перегородку из теплоизолятора можно считать изохорическим ($h = \text{const}$). Происходящее при этом изменение температуры газа можно описать с помощью коэффициента Джоуля–Томсона $\mu_h = (\partial T / \partial p)_h$.

а) Показать, что коэффициент Джоуля–Томсона

$$\mu_h = \frac{v}{c_p}(\alpha_p T - 1).$$

б) Убедиться, что для идеального газа $\mu_h = 1$.

в) Показать, что для газа Ван-дер-Ваальса

$$\mu_h = \frac{2a/V - 3ab/V^2 - bp}{C_p(p - a/V^2 + 2ab/V^3)}.$$

г) Получить уравнение кривой инверсии $\mu(p, V) = 0$ для газа Ван-дер-Ваальса.

д) Показать, что для газа Ван-дер-Ваальса давление, соответствующее максимуму на кривой инверсии $p_i = p_i(v)$, равно $p_{i0} = 9p_{\text{кр}}$, а температура $T_{i0} = 3T_{\text{кр}}$.

5.6. Из сосуда с температурой $T_1 = 20^\circ\text{C}$ и давлением $p_1 = 20$ МПа через узкую щель наружу, где давление среды равно $p_2 = 0,1$ МПа, просачивается вода. Вследствие большого сопротивления течению движение жидкости происходит с малой скоростью. Как изменяется температура воды при истечении?

Провести оценку результата, приняв для простоты $v_1 = v_2$.

Провести расчет с использованием таблиц термодинамических свойств воды.

Глава 6. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЭНЕРГИИ

Тепловой двигатель представляет собой преобразователь энергии, в котором теплота, выделяющаяся при сгорании топлива, превращается в полезную работу. Работа в тепловых двигателях производится в круговых процессах (циклах), в которых система, пройдя через ряд последовательных состояний, возвращается к исходному состоянию. Вещество, за счет изменения состояния которого происходит преобразование тепловой энергии в полезную работу, называется рабочим телом (например газ, пар, продукты сгорания топлива).

Если система совершает равновесный круговой процесс (рис. 6.1), то работа, произведенная рабочим телом за один цикл,

$$L_{\text{ц}} = \oint p \, dV = L_{\text{расш}} + L_{\text{сж}}, \quad (6.1)$$

где

$$L_{\text{расш}} = \int_{1-2} p \, dV \quad \text{и} \quad L_{\text{сж}} = \int_{2-1} p \, dV -$$

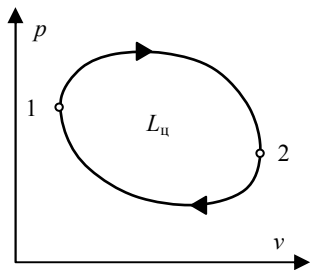


Рис. 6.1

работы расширения и сжатия рабочего тела. Работа $L_{\text{ц}}$ соответствует площади цикла. В случае, когда круговой процесс осуществляется по часовой стрелке, то $L_{\text{расш}} > L_{\text{сж}}$ и работа, производимая рабочим телом, положительна. Такой процесс называется циклом теплового двигателя, в котором от источника тепла высокой температуры к рабочему телу подводится теплота Q_1 , а теплота Q_2 отводится к источнику тепла низкой температуры (к окружающей среде).

Если циклический процесс осуществляется против часовой стрелки, то $L_{\text{сж}} > L_{\text{расш}}$ и работа $L_{\text{ц}}$ на совершение этого цикла затрачивается от внешнего источника. Такой процесс называется циклом холодильной установки. В этом случае от источника низ-

кой температуры забирается теплота Q_2 , а к источнику высокой температуры передается теплота $Q_1 = Q_2 + L_{\text{ц}}$.

Заметим, что полезная работа $L_{\text{пол}} = -\oint V dp = L_{\text{ц}}$, произведенная рабочим телом в равновесном цикле, также равна площади цикла (см. рис. 6.1), поскольку в этом случае работа совершается лишь телом.

В полезную внешнюю работу могут преобразовываться не только теплота, но и другие виды энергии, например лучистая энергия, химическая энергия, причем работа может быть получена непосредственно в виде энергии электрического тока. Устройства, служащие для непосредственного превращения различных типов энергии в электрическую энергию, называются электроэнергетическими преобразователями (их также называют прямыми преобразователями энергии).

6.1. Термодинамический КПД обратимых тепловых двигателей и прямых преобразователей энергии

В обратимом тепловом двигателе полезная внешняя работа, производимая за один цикл, определяется с помощью основного уравнения термодинамики:

$$T dS = dH - V dp. \quad (6.2)$$

Взяв интеграл по циклу от обеих частей этого равенства и учитывая, что $\oint dH = 0$, $-\oint V dp = L_{\text{пол}}$, получим

$$L_{\text{пол}} = \oint T dS. \quad (6.3)$$

Подведенная в цикле (рис. 6.2) теплота от источников Q_1 согласно соотношению $dQ = TdS$ равна

$$Q_1 = \int_{abc} T dS, \quad (6.4)$$

где интеграл берется по ветви abc цикла, на которой $dS > 0$.

Соответственно, теплота, переданная окружающей среде,

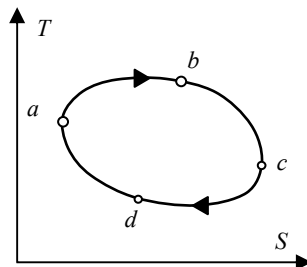


Рис. 6.2

$$Q_2 = - \int_{cda} T dS, \quad (6.5)$$

где через cda обозначена та часть цикла, для которой $dS < 0$. Тогда термический КПД цикла определяется следующим образом:

$$\eta_t = \frac{L_{ц}}{Q_1} = \oint T dS \cdot \left(\int_{abc} T dS \right)^{-1} = 1 - \int_{adc} T dS \cdot \left(\int_{abc} T dS \right)^{-1}. \quad (6.6)$$

Интеграл $\int_{abc} T dS$ представляет собой подведенную в двигатель энергию. Обозначим поток, т.е. количество этой энергии за единицу времени, через J_E [Нов.]. Интеграл $\int_{adc} T dS$ есть переданная ок-

ружающей среде энергия в форме теплоты. Поток этой теплоты обозначим через J_Q . Так как все процессы предполагаются обратимыми, то окружающая среда вследствие неизменности общей энтропии системы увеличивает свою энтропию в той же мере, в какой уменьшает энтропию рабочее тело. Это значит, что в окружающую среду за единицу времени втекает поток энтропии $J_S = J_Q / T_{oc}$.

Воспользовавшись величинами J_E и J_S , перепишем выражение для термического КПД в виде

$$\eta_t = 1 - \frac{T_{oc} J_S}{J_E}. \quad (6.7)$$

Согласно общей формуле (6.7) КПД выражается простым соотношением между потоком вводимой, т. е. используемой энергии J_E и потоком энтропии J_S в окружающую среду. Очевидно, что тепловой двигатель и электроэнергетический преобразователь энергии будут тем более эффективными, чем больше в них плотность потока энергии.

6.2. Потери работы вследствие необратимости процесса

Рассмотрим поток рабочего тела в проточной системе энергетической установки. Если в процессе перехода из состояния 1 в со-

стояние 2 рабоче тело получает от внешнего источника с постоянной температурой T_0 количество удельной теплоты q , то полезная работа этого процесса (см. (5.9)) определяется выражением

$$l_{\text{пол}} = q - (h_2 - h_1), \quad (6.8)$$

причем $q = -T_0 \Delta s_{\text{сист}}$, если $T_0 = \text{const}$.

Поскольку источник теплоты (окружающая среда) и поток образуют изолированную систему и в этой системе происходит необратимый процесс (вследствие наличия теплообмена), то $\Delta s_{\text{сист}} = \Delta s^* = \Delta s_{\text{ист}} + (s_2 - s_1)$. Тогда для полезной работы можно записать

$$l_{\text{пол}} = h_1 - h_2 - T_0 (s_1 - s_2) - T_0 \Delta s^*, \quad (6.9)$$

где $T_0 \Delta s^*$ – потери работы, обусловленные рассеянием энергии вследствие необратимости процесса.

В случае, если $T_0 \Delta s^* = 0$, то поток в обратимом процессе 1–2 произведет максимальную работу:

$$l_{\text{пол}}^{\text{макс}} = h_1 - h_2 - T_{\text{ист}} (s_1 - s_2). \quad (6.10)$$

Тогда уравнение (6.9) можно переписать в виде

$$l_{\text{пол}} = l_{\text{пол}}^{\text{макс}} - T_0 \Delta s^*. \quad (6.11)$$

Уравнение (6.11) называют уравнением Гюи–Стодолы.

Максимальную полезную удельную работу (6.10), которая может быть произведена потоком в данном процессе, можно выразить через эксергию потока e , определяемую как

$$e = h - T_0 s. \quad (6.12)$$

Таким образом,

$$l_{\text{пол}}^{\text{макс}} = e_1 - e_2. \quad (6.13)$$

Эксергия широко используется при анализе эффективности установок, осуществляющих процессы преобразования энергии.

Уравнение (6.11) представляет собой основное соотношение между действительной работой и максимальной полезной внешней работой. Это уравнение имеет самое общее значение и справедливо для любых термодинамических систем. С его помощью по известным конечным и начальным значениям энтропий всех участвующих

щих в процессе тел может быть определена разность между максимальной (теоретически располагаемой) полезной внешней работой и действительной произведенной работой, т.е. потеря работы вследствие необратимости процесса.

Для определения эффективности преобразования энергии в необратимом цикле вводится понятие действительного (внутреннего) КПД цикла η_i :

$$\eta_i = L_{\text{пол}}^{\text{д}} / Q_1 = (L_{\text{пол}} / Q_1) \cdot (L_{\text{пол}}^{\text{д}} / L)_{\text{пол}} = \eta_i \eta_{0i}, \quad (6.14)$$

где $L_{\text{пол}}^{\text{д}}$ – действительная полезная работа, произведенная рабочим телом в необратимом цикле, η_{0i} – внутренний относительный КПД, характеризующий уровень необратимых потерь энергии в цикле.

6.3. Цикл Карно. Эффективность цикла

Выражение (6.6) может быть записано в виде

$$\eta_i = 1 - \langle T_{abc} \rangle / \langle T_{adc} \rangle, \quad (6.15)$$

где $\langle T_{abc} \rangle = \frac{1}{\Delta S} \int_{abc} T dS$ – средняя температура участка подвода тепла,

пла, $\langle T_{adc} \rangle = \frac{1}{\Delta S} \int_{adc} T dS$ – средняя температура участка отвода тепла,

ла, $\Delta S = S_c - S_a$. Из формулы (6.15) видно, что максимальное значение η_i будет иметь обратимый цикл, в котором подвод тепла происходит в изотермическом процессе при $\langle T_{abc} \rangle = T_1$, а отвод тепла – при $\langle T_{adc} \rangle = T_2$. Изменение температуры в этом цикле от T_1 до T_2 при расширении рабочего тела и от T_2 до T_1 при сжатии осуществляется адиабатически. Такой обратимый цикл (1–2–3–4) на рис. 6.3

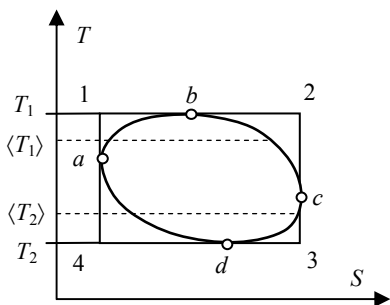


Рис. 6.3

Такой обратимый цикл (1–2–3–4) на рис. 6.3

называется циклом Карно и имеет наивысший термический КПД в заданном температурном интервале $T_1 - T_2$, равный

$$\eta_t^k = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (6.16)$$

Как видно из формулы (6.16), КПД цикла Карно не зависит от рода рабочего вещества.

Такой же термический КПД, как у цикла Карно, имеет обратимый цикл, состоящий из двух политропных участков 2–3 и 4–1 (рис. 6.4), при условии, что теплоемкость обоих политропных процессов одинакова.

Его эквивалентность обычному циклу Карно обусловлена тем, что при расширении рабочего тела от температуры T до температуры $T + dT$ на политропическом участке 2–3 выделяется элементарное количество теплоты $dq = cdT$, которого достаточно вследствие равенства теплоемкостей на участках 2–3 и 4–1, для нагрева тела при политропическом сжатии на участке 3–4 в том же температурном интервале. Поэтому процесс 4–1 может полностью осуществляться за счет теплоты, выделившейся на участке 2–3. Такой цикл называют обобщенным циклом Карно.

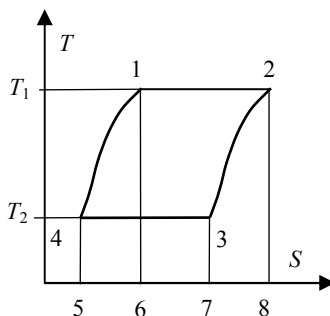


Рис. 6.4

Использование теплоты, выделяющейся при переходе рабочего тела в цикле от температуры T_1 к меньшей температуре T_2 , для нагрева рабочего тела от температуры T_2 до T_1 на противоположном участке цикла называют регенерацией тепла. Регенерация тепла может быть полной (как в обобщенном цикле Карно) или частичной. Однако во всех случаях она обуславливает повышение КПД цикла.

Из всех циклов, осуществляемых в заданном температурном интервале $T_1 - T_2$, цикл Карно (обычный или обобщенный) имеет наивысший термический КПД. Повышение термического КПД за счет приближения теоретического цикла к циклу Карно называют оптимизацией цикла. Оптимизация теоретического цикла заключается в

таким изменении цикла, когда, во-первых, средняя температура подвода теплоты в цикле должна быть возможно более высокой (приближающейся к предельно допустимому для данной конструкции двигателя значению), а средняя температура отвода теплоты – возможно более низкой (приближающейся к температуре окружающей среды); во-вторых, конфигурация цикла должна по возможности приближаться к форме обобщенного цикла Карно. В какой мере каждая из этих возможностей может быть реализована, зависит от конкретных условий.

Повышение термического КПД теоретического цикла вызывает, как это видно из выражения (6.14), повышение действительного КПД двигателя. Другая возможность для увеличения действительного КПД заключается в повышении внутреннего относительного КПД двигателя η_{oi} . Для увеличения η_{oi} надо все процессы цикла, в результате которых производится полезная работа, осуществлять с минимальной степенью необратимости. Малая потеря работы при расширении обеспечивается, например, качественным профилированием сопл, в которых расширяется пар или газ. Для уменьшения работы сжатия эффективно применение нескольких ступеней сжатия.

Регенерация теплоты практически реализуема лишь в тех циклах, где имеются изобарические участки с одинаковыми температурами. Другая возможность для осуществления регенерации проявляется в циклах с двухфазным рабочим телом, где путем отбора и последующей конденсации некоторого количества паровой фазы возможно получение необходимого количества теплоты для регенеративного подогрева.

6.4. Циклы паротурбинных и газотурбинных установок

В современной энергетике преобразование теплоты в электроэнергию производится в паротурбинных (ПТУ) и газотурбинных установках (ГТУ), в которых рабочим телом являются, соответственно, пар и газ. Также применяются установки с комбинированными циклами, использующие два рабочих тела: в высокотемпературной части цикла газ, в низкотемпературной – пар. Такие циклы называются парогазовыми.

6.4.1. Паротурбинные циклы

Цикл Ренкина

Рассмотрим принцип действия и основные параметры, определяющие эффективность работы ПТУ. В ПТУ (рис. 6.5) водяной пар из парогенератора с давлением p_1 и температурой T_1 поступает в турбину Т. В турбине в процессе расширения пара происходит преобразование энтальпии потока в кинетическую энергию, а кинетической энергии – в механическую работу на валу ротора турбины. В электрогенераторе ЭГ механическая работа вращения турбинного вала преобразуется в электроэнергию.

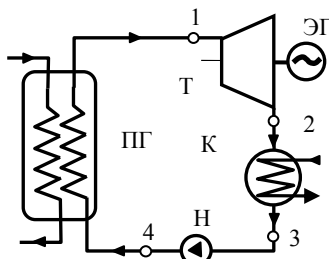


Рис. 6.5

Из турбины пар поступает в теплообменник-конденсатор К, где конденсируется при постоянном давлении p_2 , отдавая тепло охлаждающей конденсатор воде. После сжатия в насосе Н до давления p_1 вода поступает в парогенератор, где за счет теплоты источника тепла (топочных газов парового котла, теплоносителя первого контура ядерной энергетической установки и др.) нагревается до температуры насыщения, испаряется и перегревается до температуры T_1 . Таким образом, после ПГ цикл изменений состояния рабочего тела замыкается. Рассматриваемый цикл, являющийся основой тепловой энергетики, называется циклом Ренкина с перегревом пара.

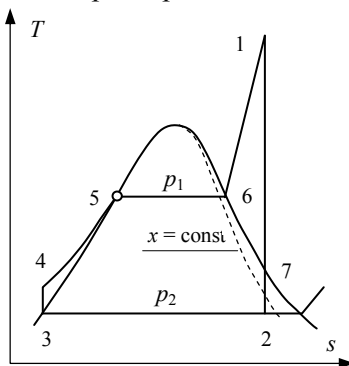


Рис. 6.6

На рис. 6.6 представлена T, s -диаграмма обратимого цикла Ренкина. В таком цикле теплообмен с источниками тепла происходит при бесконечно малых перепадах температуры, а сжатие воды в насосе и расширение пара в турбине осуществляются адиабатно.

Линии 1–2, 2–3, 3–4 и 4–1 изображают процессы: расширения в турбине, конденсации, сжатия в водяном насосе и нагрева рабочего тела от источника тепла. Следует отметить, что подогрев в результате сжатия в насосе для наглядности изображен в увеличенном масштабе. В точке 7 пар в турбине становится насыщенным, поэтому на участке 7–2 в турбине течет влажный пар, сухость пара которого уменьшается. Линия 4–5 соответствует нагреву воды до состояния насыщения, 5–6 – испарению, 6–1 – перегреву пара.

Термический КПД цикла Ренкина η_t получим, используя

$$\eta_t = \frac{l_{\text{ц}}}{q_1} = \frac{l_{\text{т}} - l_{\text{н}}}{q_1}, \quad (6.17)$$

где $l_{\text{ц}}$, $l_{\text{т}}$, $l_{\text{н}}$ – удельные работы цикла, турбины и насоса; q_1 – удельное тепло, подводимое в цикле. Так как согласно (6.2)

$$l_{\text{т}} = h_1 - h_2; \quad l_{\text{н}} = h_4 - h_3; \quad q_1 = h_1 - h_4, \quad (6.18)$$

то КПД обратимого цикла Ренкина

$$\eta_t = \frac{(h_1 - h_2) - (h_4 - h_3)}{(h_1 - h_4)}. \quad (6.19)$$

Действительный цикл Ренкина

Расширение пара в турбине и сжатие воды в насосе в действительности (рис. 6.7,а) происходят с трением и сопровождаются ростом энтропии рабочего тела. Процессы расширения в турбине до давления p_2 и сжатие в насосе до давления p_1 заканчиваются в точках 2д и 4д, значения энтропии и энтальпии в которых превышают значения соответствующих величин в точках 2 и 4 обратимого цикла. По этой причине работа, производимая в действительном необратимом цикле 1–2д–3–4д–1

$$l_{\text{ц}}^{\text{д}} = l_{\text{т}}^{\text{д}} - l_{\text{н}}^{\text{д}} = (h_1 - h_{2\text{д}}) - (h_{4\text{д}} - h_3), \quad (6.20)$$

меньше работы обратимого цикла $l_{\text{ц}}$, а КПД действительного цикла – внутренний КПД цикла η_i ,

$$\eta_i = \frac{l_{\text{ц}}^{\text{д}}}{q_1^{\text{д}}} = \frac{l_{\text{т}}^{\text{д}} - l_{\text{н}}^{\text{д}}}{q_1^{\text{д}}}, \quad (6.21)$$

меньше термического КПД обратимого цикла.

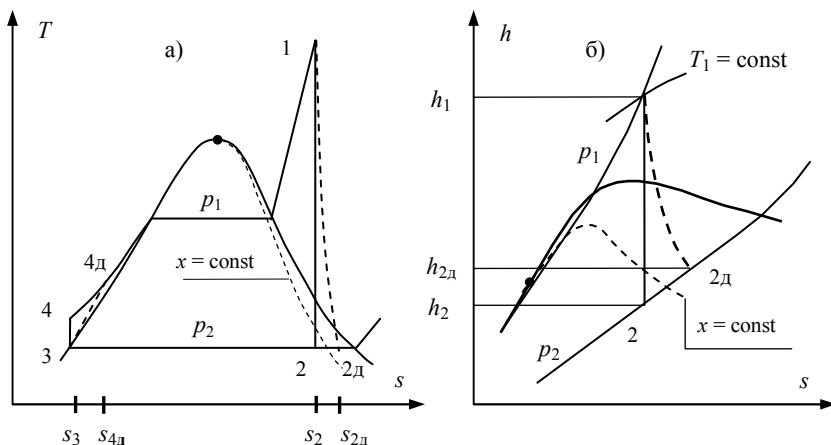


Рис. 6.7

Значения энтальпий в точках 2д и 4д рассчитываются с помощью внутренних относительных КПД турбины и насоса:

$$\eta_{oi}^T = \frac{l_T^D}{l_T} = \frac{h_1 - h_{2д}}{h_1 - h_2}, \quad \eta_{oi}^H = \frac{l_H}{l_H^D} = \frac{h_4 - h_3}{h_{4д} - h_3}. \quad (6.22a, б)$$

Для турбин $\eta_{oi}^T = 0,85-0,91$, для насосов $\eta_{oi}^H = 0,80-0,85$.

Используя (6.22 а, б), получим внутренний КПД действительно-го цикла Ренкина

$$\eta_i = \frac{(h_1 - h_2)\eta_{oi}^T - (h_4 - h_3) / \eta_{oi}^H}{(h_1 - h_{4д})}, \quad (6.23)$$

где
$$h_{4д} = h_3 + (h_4 - h_3) / \eta_{oi}^H. \quad (6.24)$$

Зависимость КПД цикла Ренкина от параметров пара

Передача тепла к воде, охлаждающей конденсатор, в цикле Ренкина происходит в процессе конденсации пара. Понижение давления конденсации p_2 приводит к понижению температуры конденсации T_2 и росту термического КПД цикла. Давление в конденсаторе поддерживается на уровне 2,5–4,0 кПа, что соответствует температурам насыщения 21,08–28,96 °С. Дальнейшее снижение давле-

ния в конденсаторе нецелесообразно, так как при этом значительно увеличивается удельный объем пара на выходе из турбины, соответственно, значительно увеличиваются необходимые размеры конденсатора и последних ступеней турбины.

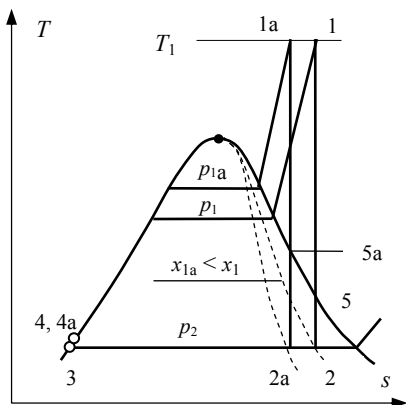


Рис. 6.8

Рассмотрим теперь зависимость КПД от параметров пара на входе в турбину p_1 и T_1 . Увеличение давления p_1 (рис. 6.8) при фиксированной температуре T_1 приводит к росту средней температуры подвода тепла и росту термического КПД цикла η_t .

Внутренний КПД цикла η_i с ростом давления p_1 возрастает, достигает максимума, а затем начинает уменьшаться. Такая зависимость

$\eta_i \cong \eta_i^T \eta_{oi}^T$ от давления p_1 объясняется уменьшением внутреннего относительного КПД турбины

η_{oi}^T . С увеличением давления возрастает участок расширения в турбине в области влажного пара (см. линии 5–2, 5а–2а на рис. 6.8) и снижается сухость пара на конечных этапах расширения. Отмеченные факторы приводят к увеличению потерь на трение и уменьшению η_{oi}^T . Кроме того, с уменьшением сухости пара возрастает эрозионный износ лопаток турбины из-за ударов капелек жидкости. По этой причине сухость пара в конце процесса расширения должна быть не ниже $x = 0,86 - 0,88$. Перечисленные обстоятельства ограничивают возможности повышения КПД ПТУ только за счет повышения давления пара.

С ростом температуры T_1 при фиксированном давлении p_1 возрастает средняя температура подвода тепла к рабочему телу, уменьшается участок расширения в области влажного пара и увеличивается сухость пара в конце расширения (рис. 6.9). Соответст-

венно, увеличиваются термический η_t и внутренний η_i КПД цикла. Таким образом, повышение температуры пара является эффективным средством повышения КПД цикла Ренкина.

Цикл Ренкина используется в ПТУ с начальными параметрами пара $p_1 = 12,75$ МПа, $T_1 = 555\text{--}565$ °С мощностью 50–135 МВт. Увеличение КПД цикла в таких установках возможно за счет увеличения начальной температуры и соответствующего увеличения давления пара. Однако температуры в 555–565 °С являются предельными рабочими температурами эксплуатации перлитных сталей, из которых изготавливаются части ПТУ, работающие при высоких температурах. Повышение начальных параметров пара требует перехода к использованию значительно более дорогих аустенитных сталей.

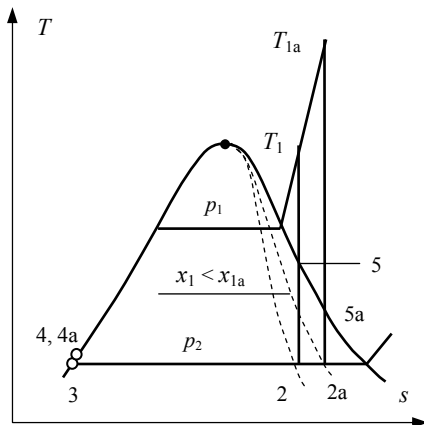


Рис. 6.9

Вторичный перегрев пара

В ПТУ средней и большой мощности (200–1200 МВт) используется цикл Ренкина с вторичным перегревом пара (рис. 6.10).

В таком цикле становится возможным использование пара со сверхкритическими параметрами. Например, в ПТУ с вторичным перегревом (рис. 6.10,а) пар с начальными параметрами $p_1 = 23,5$ МПа, $T_1 = 540\text{--}560$ °С расширяется в части высокого давления турбины (ЧВД) до давления вторичного перегрева $p_{вп} = 3,5\text{--}4$ МПа. Затем пар выводится из ЧВД турбины и направляется в парогенератор на вторичный перегрев, где при давлении $p_{вп}$ нагревается до температуры T_1 . Из парогенератора пар с параметрами $T_1, p_{вп}$ направляется в часть низкого давления турбины

(ЧНД), где происходит его расширение до давления p_2 . Далее пар конденсируется в конденсаторе, сжимается в насосе до давления p_1 и нагревается в парогенераторе до температуры T_1 .

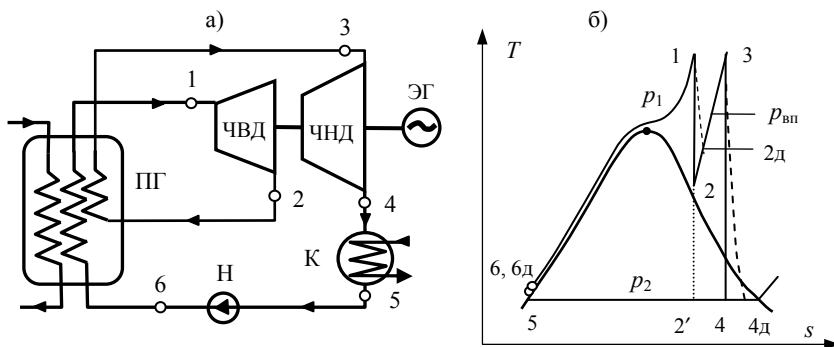


Рис. 6.10

При вторичном перегреве сухость пара в конечной точке процесса расширения 4 существенно выше сухости пара в конечной точке $2'$ исходного цикла Ренкина (рис. 6.10,б). Действительно, в рассматриваемых обратимых циклах с параметрами $p_1 = 23,5$ МПа, $T_1 = 540$ °С, $p_{вп} = 4$ МПа, $p_2 = 4$ кПа сухость пара в точке 4 $x_4 = 0,84$, а в точке $2'$ $x_{2'} = 0,72$. В результате создаются более благоприятные условия работы последних ступеней турбины и повышается КПД цикла.

Термический КПД обратимого цикла с вторичным перегревом и внутренний КПД действительного цикла (см. рис. 6.10,б) рассчитываются по формулам

$$\eta_t = \frac{(h_1 - h_2) + (h_3 - h_4) - (h_6 - h_5)}{(h_1 - h_6) + (h_3 - h_2)}, \quad (6.25)$$

$$\eta_i = \frac{(h_1 - h_2)\eta_{oi}^{ЧВД} + (h_3 - h_4)\eta_{oi}^{ЧНД} - (h_6 - h_5) / \eta_{oi}^H}{(h_1 - h_{6д}) + (h_3 - h_{2д})} \quad (6.26)$$

соответственно с использованием значений энтальпии в точках обратимого цикла и внутренних относительных КПД турбины и насоса.

При некотором давлении вторичного перегрева $p^* \approx (0,2-0,4)p_1$ термический КПД цикла достигает максимума. Для цикла, рассмотренного выше в качестве примера, $p^* = 6$ МПа, а $(\eta_t)_{\max} = 0,469$. Зависимость η_t от $p_{\text{вп}}$ в области максимума слабая. Если в рассматриваемом цикле использовать давление вторичного перегрева $p_{\text{вп}} = 3$ МПа равное половине от оптимального, то в этом случае $\eta_t = 0,467$, т.е. КПД уменьшается всего на 0,2 %. Заметим, что исходный цикла Ренкина (рис. 6.10,б) имеет меньший термический КПД $\eta_t = 0,452$.

Регенерация тепла в ПТУ

Для повышения термического КПД цикла в паротурбинных установках всегда применяется регенерация теплоты.

В цикле Ренкина участок нагрева от температуры T_2 до температуры насыщения в парогенераторе (4–5 на рис. 6.11) существенно понижает среднюю температуру подвода тепла от источника высокой температуры. Среднюю температуру подвода тепла от внешнего источника в цикле Ренкина можно повысить, если нагрев на этом участке или на части этого участка осуществить за счет теплоты, отводимой от рабочего тела цикла на другом участке цикла. Такой процесс называется регенерацией теплоты, а цикл, в котором он используется, называется регенеративным циклом. В цикле Ренкина (рис. 6.11,а) тепло для регенерации заимствуется от пара, расширяющегося в турбине.

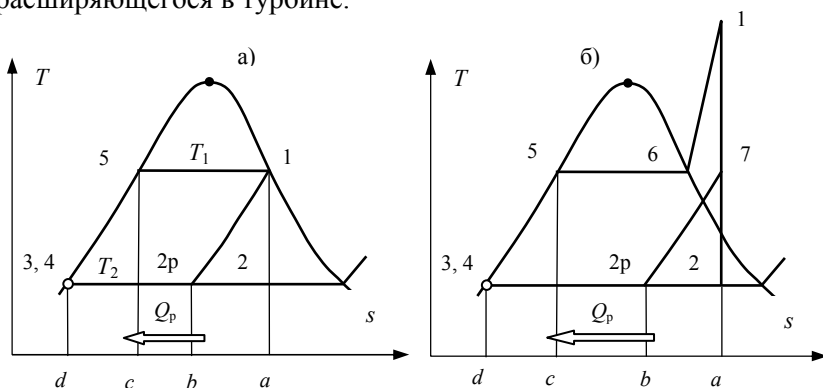


Рис. 6.11

Максимальный эффект от регенерации достигается в гипотетическом процессе предельной или идеальной регенерации. Процесс состоит из бесконечной последовательности бесконечно малых расширений в турбине и передач теплоты конденсации к воде на участке 4–5 при бесконечно малой разности температур. В результате такого теплообмена обеспечиваются одинаковые по абсолютной величине изменения энтропии $ds = dq/T$ воды и пара и эквивалентность линий 4–5 и 1–2р.

Предельная регенерация теплоты преобразует цикл Ренкина на насыщенном паре 1–2–3–4–5–1 (рис. 6.11,а) в обобщенный цикл Карно 1–2р–3–4–5–1, термический КПД которого $\eta_{ti}^{\infty} = 1 - T_2 / T_1$ имеет максимальное значение для данных температур источников тепла. Термический КПД цикла с перегревом пара (рис. 6.11,б) в результате предельной регенерации также повышается, поскольку возрастает средняя температура подвода тепла от источника высокой температуры.

Предельную регенерацию на практике осуществить невозможно. Это потребовало бы многократных перебросок пара из турбины в регенератор и обратно. Кроме того, сухость пара в цикле с предельной регенерацией (см. рис. 6.11) в конце процесса расширения в турбине недопустимо мала.

В действующих ПТУ для осуществления регенерации тепла производится несколько последовательных отборов определенных частей пара $\alpha_i G$ из потока, расширяющегося в турбине (рис. 6.12–6.13).

Пар из отборов направляется в регенеративные подогреватели

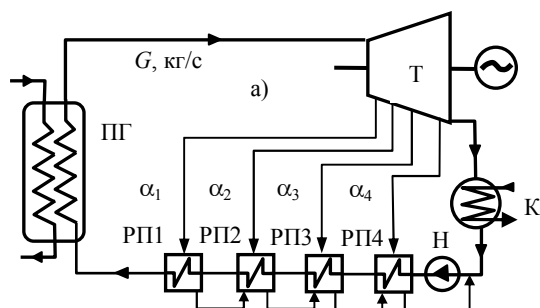


Рис. 6.12

(РП), где конденсируется и отдает тепло основному конденсату.

В системах регенерации используются регенеративные подогреватели поверхностного или смешивающего типов.

В поверхностных подогревателях конденсация пара из отборов происходит на внешней поверхности труб, внутри которых движется основной конденсат. Конденсат пара из отборов (см. рис. 6.12) последовательно направляется в РП более низкого давления, а за последним РП вводится в основной поток.

В смешивающих РП (см. рис. 6.13) теплообмен между паром из отбора и подогреваемой водой происходит в процессе смешения. Так как давление в объеме по-

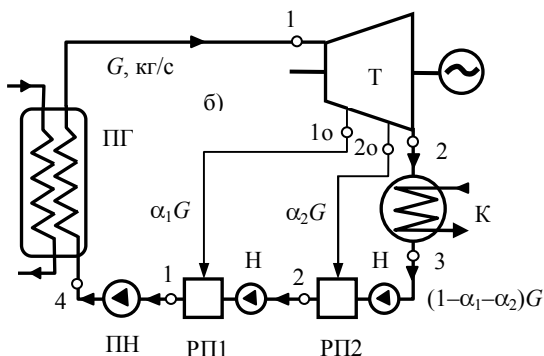


Рис. 6.13

догревателя равно давлению отборного пара, то после каждого РП установлен насос, повышающий давление конденсата до давления в следующем РП. Сжатие конденсата до давления в парогенераторе происходит в питательном насосе ПН.

В ПТУ используется несколько регенеративных подогревателей. Эффективность регенерации зависит от распределения подогревов конденсата по регенеративным подогревателям. Эффект от применения регенерации в циклах на насыщенном паре близок к максимальному при равных подогревах $\Delta h_i = \text{const}$ ($i = 1, 2, \dots, n$) в отдельных РП. Если температура воды на входе в парогенератор задана (T_4 на рис. 6.11), то $(\Delta h_i)_{\text{опт}} = (h_4 - h_3)/n$. Если же эта температура оптимизируется, то оптимум имеет место при подогревах в РП, равных подогреву на экономайзерном участке парогенератора 4 – 5: $(\Delta h_i)_{\text{опт}} = \text{const} = h_5 - h_4$.

Расчеты КПД регенеративных циклов с перегревом пара также проводятся с использованием равных подогревов конденсата в РП.

Рассмотрим детали расчета КПД регенеративного цикла ПТУ со смешивающими РП (рис. 6.13, 6.14). Будем полагать, что конденсат подогревается паром из отборов до состояния насыщения. Рассчитаем доли пара α_1 и α_2 , направляемые в РП и КПД цикла.

Уравнения теплового баланса подогревателей РП-1 и РП-2 записываются в следующем виде:

$$\begin{aligned}(1 - \alpha_1)h_{2p} + \alpha_1 h_{10} &= h_{1p}; \\ (1 - \alpha_1 - \alpha_2)h_3 + \alpha_2 h_{20} &= (1 - \alpha_1)h_{2p}.\end{aligned}\quad (6.27, \text{а, б})$$

Из (6.27,а,б) следует

$$\alpha_1 = \frac{(h_{1p} - h_{2p})}{(h_{10} - h_{2p})}; \quad \alpha_2 = (1 - \alpha_1) \frac{(h_{2p} - h_3)}{(h_{20} - h_3)}, \quad (6.28, \text{а, б})$$

где энтальпии насыщенной воды h_{1p} , h_{2p} и пара в отборах h_{10} , h_{20} определяются из условия равных подогревов конденсата в РП-1 и РП-2.

Используя (6.17), для термического КПД рассматриваемого цикла получим

$$\eta_t = \frac{(h_1 - h_2) - \alpha_1(h_{10} - h_2) - \alpha_2(h_{20} - h_2) - \sum_{i=1}^3 l_{ni}}{(h_4 - h_1)}, \quad (6.29)$$

где $\sum_{i=1}^3 l_{ni}$ – суммарная работа насосов в цикле.

Регенерация теплоты в ПТУ является эффективным методом повышения КПД цикла. В ПТУ используется $n = 7-9$ регенеративных подогревателей. Дальнейшее увеличение количества РП повышает термодинамическую эффективность установки, однако получаемый экономический эффект уже не компенсирует затрат на дополнительное оборудование системы регенерации.

Паротурбинные установки являются основным оборудованием для выработки электроэнергии. На современных ТЭС используются сверхкритические циклы с температурами 560–600 °С, давлениями 24–30 МПа, вторичным перегревом пара до 600 °С и регенерацией тепла. КПД современных ПТУ составляет 45–47 %.

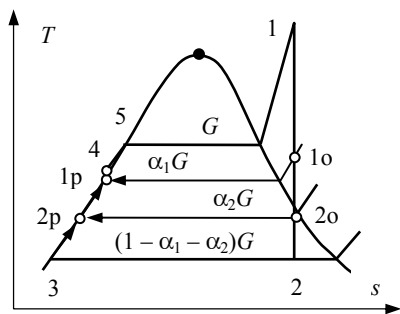


Рис. 6.14

6.4.2. Газотурбинные циклы

Цикл простой ГТУ

В простой газотурбинной установке (рис. 6.15) используется разомкнутый цикл преобразования теплоты горения топлива в полезную внешнюю работу цикла.

Установка работает следующим образом. Воздух из атмосферы с параметрами $p_1 \approx 0,1$ МПа, $T_1 \approx 300$ К, сжатый компрессором К до давления p_2 ($p_2 \leq 3$ МПа) и топливо (жидкое или газообразное) подаются в камеру сгорания КС. Образующаяся в КС смесь воздуха и продуктов сгорания топлива с давлением p_2 и температурой $T_3 = 1200\text{--}1500$ °С адиабатно расширяется в газовой турбине Т до давления p_1 и температуры T_4 , затем выбрасывается в атмосферу, где, отдавая тепло, охлаждается при давлении p_1 до начальной температуры T_1 .

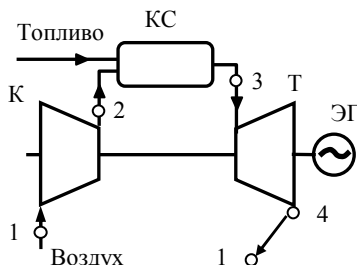


Рис. 6.15

При термодинамическом анализе преобразования энергии в ГТУ процесс с подводом теплоты в КС и охлаждением рабочего тела в атмосфере без возврата его в цикл заменяется эквивалентным замкнутым циклом (рис. 6.16) 1–2–3–4–1 с изобарными обменами теплотой с источниками тепла высокой и низкой температуры. Рабочим телом эквивалентного цикла является воздух.

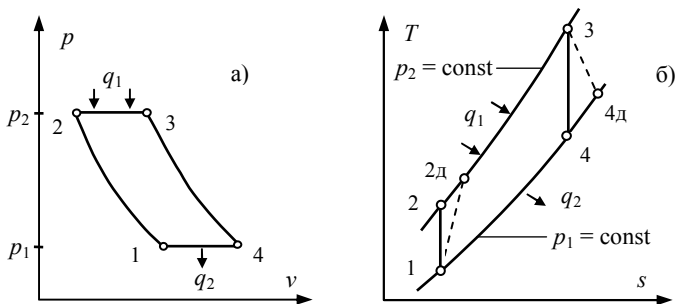


Рис. 6.16

Выражение для термического КПД обратимого цикла 1–2–3–4–1

$$\eta_t = \frac{l_{\text{ц}}}{q_1} = \frac{(h_3 - h_4) - (h_2 - h_1)}{(h_3 - h_2)} = \frac{(T_3 - T_4) - (T_2 - T_1)}{(T_3 - T_2)}$$

с использованием

$$T_2 / T_1 = T_3 / T_4 = (p_2 / p_1)^{(k-1)/k} = \beta^{(k-1)/k},$$

где β – степень повышения давления рабочего тела в компрессоре, k – показатель адиабаты, преобразуется к виду

$$\eta_t = 1 - 1 / \beta^{(k-1)/k}. \quad (6.30)$$

Таким образом, термический КПД обратимого цикла простой ГТУ зависит только от степени повышения давления в компрессоре β .

На рис. 6.17 представлены результаты расчетов термического КПД обратимого цикла с воздухом в качестве рабочего тела ($k = 1,4$). Для максимальной степени повышения давления $\beta = 30$, используемой в ГТУ, термический КПД цикла достигает величины $\eta_t = 0,62$.

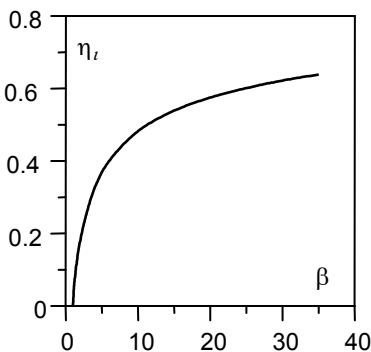


Рис. 6.17

Рассмотрим действительный цикл ГТУ, представленный на рис. 6.16,б линией 1–2д–3–4д–1. Используя внутренние относительные КПД турбины и компрессора η_{0i}^T , η_{0i}^K , для внутреннего КПД цикла η_i получим

$$\eta_i = \frac{(h_3 - h_4)\eta_{0i}^T - (h_2 - h_1) / \eta_{0i}^K}{(h_3 - h_{2д})}. \quad (6.31)$$

Теперь установим зависимость внутреннего КПД ГТУ от степени повышения давления в компрессоре β и температуры T_3 на входе в турбину. После преобразований (6.31) получим выражение для внутреннего КПД цикла ГТУ:

$$\eta_i = \frac{\theta(1-\tau^{-1})\eta_{0i}^T \eta_{0i}^K - (\tau-1)}{(\theta-1)\eta_{0i}^K - (\tau-1)}, \quad (6.32)$$

где $\theta = T_3/T_1$ – степень повышения температуры в цикле, $\tau = \beta^{(k-1)/k}$.

Результаты расчетов η_i цикла с $T_1 = 27^\circ\text{C}$ и $\eta_{0i}^T = \eta_{0i}^K = 0,85$ в зависимости от температуры T_3 и степени повышения давления β представлены на рис. 6.18.

Из представленных результатов следует, что при фиксированной степени повышения давления β внутренний КПД ГТУ возрастает с ростом температуры на входе в турбину. При фиксированной температуре T_3 с увеличением β КПД возрастает, достигает максимума и начинает убывать. Оптимальное значение степени

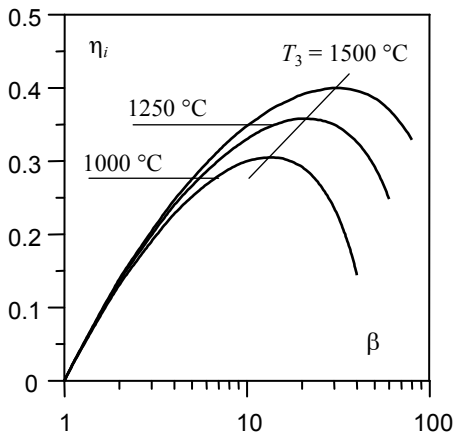


Рис. 6.18

повышения давления $\beta_{\text{опт}}$ возрастает с ростом температуры на входе в турбину. Так, для использованных в расчете температур $T_1 = 27^\circ\text{C}$, $T_3 = 1000, 1250$ и 1500°C , максимальные значения $\eta_i = 0,30; 0,36; 0,40$ достигаются, когда $\beta_{\text{опт}} = 14; 20; 30$.

В рассмотренном цикле четко проявляется общая особенность циклов ГТУ – большой вклад в работу цикла работы сжатия рабочего тела в компрессоре. Так для цикла (см. рис. 6.18) с $T_3 = 1500^\circ\text{C}$ в области максимума КПД ($\beta_{\text{опт}} = 30$), $l_K^D/l_T^D = 0,62$. Отмеченная выше немонотонная зависимость КПД цикла от степени повышения давления объясняется именно этой особенностью.

Таким образом, повышение внутреннего КПД ГТУ связано с повышением температуры на входе в турбину, использованием высокой и оптимальной степени повышения давления в компрессоре, разработкой термостойких конструкционных материалов и способов охлаждения сопловых решеток и лопаток турбины.

Регенерация тепла в ГТУ

Внутренний КПД газотурбинного цикла, ограничиваемый уровнем температуры на входе в турбину и высокой средней температурой теплообмена рабочего тела с окружающей средой, не превосходит $\eta_i = 0,4$. Эффективность цикла можно повысить, применив регенерацию тепла.

На рис. 6.19 представлена схема ГТУ с регенерацией тепла и Ts -диаграмма используемого цикла. В такой установке воздух, после сжатия в компрессоре, подогревается в регенеративном теплообменнике РТ потоком рабочего тела с выхода турбины. В регенераторе происходит передача теплоты регенерации $q_p = h_{4д} - h_5 = h_6 - h_{2д}$.

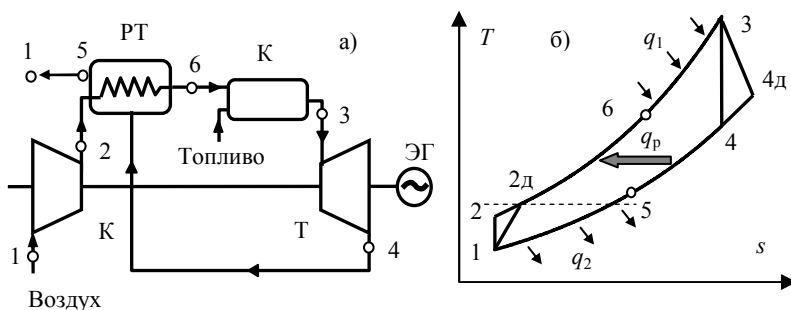


Рис. 6.19

В соответствии с общим определением (6.21) внутренний КПД регенеративного цикла запишем как

$$\eta_i^p = \frac{(h_3 - h_4)\eta_{oi}^T - (h_2 - h_1) / \eta_{oi}^H}{(h_3 - h_6)}. \quad (6.33)$$

Необходимое для выполнения расчетов η_i^p значение энтальпии h_6 определим, введя степень регенерации σ ($0 \leq \sigma \leq 1$), отражающую полноту использования в РТ теплоперепада $h_{4д} - h_{2д}$:

$$\sigma = \frac{(h_6 - h_{2д})}{(h_{4д} - h_{2д})}. \quad (6.34)$$

На рис. 6.20 представлены результаты расчета η_i^p цикла, в котором $T_1 = 27^\circ\text{C}$, $T_3 = 1500^\circ\text{C}$, $\eta_{0i}^r = \eta_{0i}^k = 0,85$. Максимальные значения КПД η_i^p возрастают с увеличением степени регенерации от $\eta_i^p = \eta_i = 0,4$ ($\sigma = 0$) до $\eta_i^p = 0,56$ ($\sigma = 0,9$). Оптимальные значения степени повышения давления с

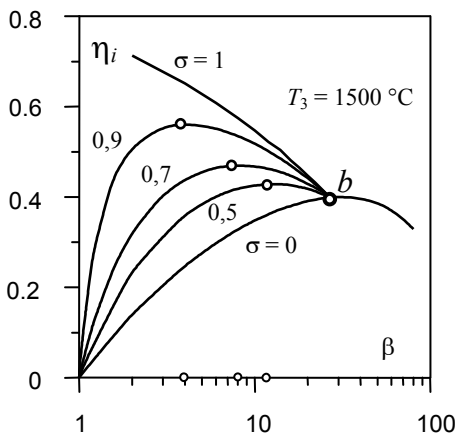


Рис. 6.20

ростом степени регенерации уменьшаются от $\beta_{\text{опт}}^p = 30$ ($\sigma = 0$) до $\beta_{\text{опт}}^p = 4$ ($\sigma = 0,9$).

Эффект применения регенерации в цикле ГТУ возрастает с увеличением степени регенерации. Для практически достижимой степени регенерации $\sigma = 0,7$ относительное увеличение КПД в рассматриваемом цикле составляет $(\eta_i^p - \eta_i)/\eta_i = 0,17$.

Представленные в настоящем параграфе результаты расчетов показывают, что в ГТУ, как и в ПТУ, регенерация теплоты является эффективным методом повышения внутреннего КПД цикла. Вместе с тем, высокие степени регенерации в ГТУ, требующие использования регенератора с большой площадью поверхности теплообмена, приводят к росту материальных затрат на сооружение установки и снижают ее экономическую эффективность. По этой причине выбор оптимальной степени регенерации в ГТУ производится на основе всестороннего технико-экономического анализа.

ГТУ с многоступенчатым сжатием и расширением рабочего тела

Удельную работу ГТУ можно повысить, если использовать цикл с двух- или трехступенчатым сжатием, промежуточными охлажде-

ниями рабочего тела до начальной температуры цикла и вторичными перегревами.

Рассмотрим цикл 1–2д–3–4д–5–6д–7–8д–1 (рис. 6.21) с двумя ступенями сжатия и одним перегревом, где: КНД, КВД – компрессоры низкого и высокого давления; ТО – промежуточный теплообменник – охладитель; КСВД, КСНД – камеры сгорания низкого и высокого давления; ТВД, ТНД – турбины низкого и высокого давления.

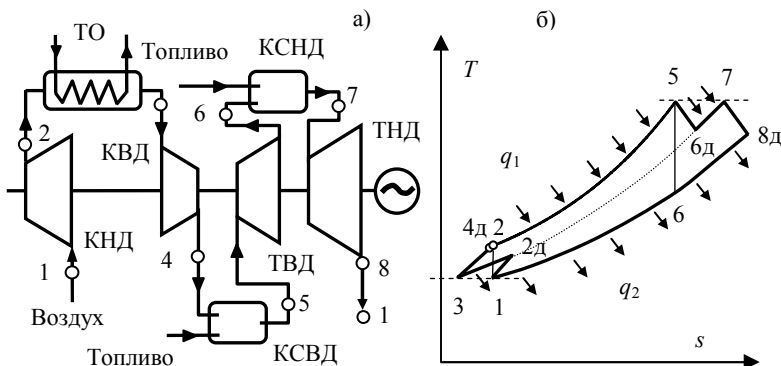


Рис. 6.21

Минимальная работа сжатия в компрессоре, максимальная работа в турбоустановке, и, следовательно, максимальное значение удельной работы в рассматриваемом цикле

$$l_{21} = l_{ТВД} + l_{ТНД} - l_{КНД} - l_{КВД} \quad (6.35)$$

имеют место, когда степени повышения и понижения давления в ступенях компрессорной установки и в турбоустановке определяется выражением

$$\beta_1 = \frac{p_{2д}}{p_1} = \beta_2 = \frac{p_{4д}}{p_{2д}} = \sqrt{\beta}, \quad (6.36)$$

где β – степень повышения давления в цикле.

Используя (6.37) и $T_3 = T_1$, $T_5 = T_7$, для l_{21} получим

$$l_{21} = 2c_p T_1 \left[\theta (1 - \tau^{-1/2}) \eta_{0i}^T - (\eta_{0i}^K)^{-1} (\tau^{1/2} - 1) \right], \quad (6.37)$$

где $\theta = T_5/T_1$, $\tau = \beta^{(k-1)/k}$.

В качестве характеристики эффективности применения двух-ступенчатого сжатия и вторичного перегрева в ГТУ используем относительную работу $l_{21}^+ = l_{21} / l_i$, где (см. (6.32))

$$l_i = c_p T_1 \left[\theta(1 - \tau^{-1}) \eta_{0i}^T \eta_{0i}^K - (\tau - 1) \right] \quad (6.38)$$

есть удельная работа действительного цикла (рис. 6.20, 6.22) простой ГТУ.

На рис. 6.22 представлены результаты расчетов l_{21}^+ , КПД η^{21} и η_i простой ГТУ соответствующих циклов с параметрами $T_1 = 27^\circ\text{C}$, $T_5 = 800; 1250^\circ\text{C}$, $\eta_{0i}^T = \eta_{0i}^K = 0,85$.

Можно видеть, что при оптимальной для простого цикла степени повышения давления удельная работа сложного цикла существенно больше работы простого, а внутренние КПД циклов η^{21} и η_i равны.

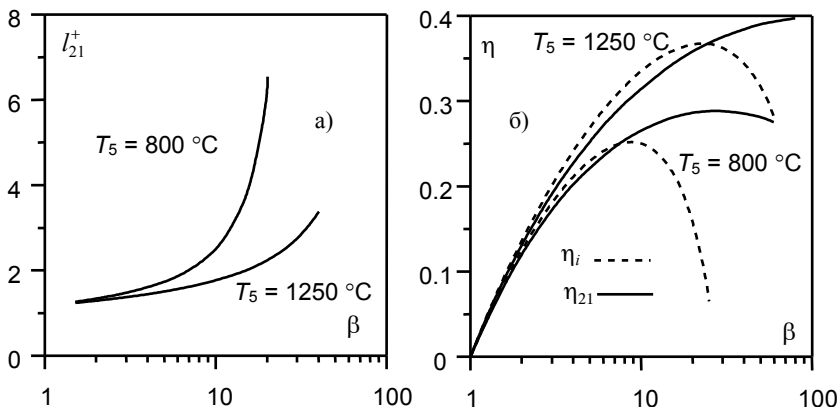


Рис. 6.22

Таким образом, использование в ГТУ многоступенчатого сжатия и вторичных перегревов является действенным методом повышения удельной работы ГТУ.

Благодаря высокой компактности и автономности, газотурбинные установки нашли широкое применение в качестве приводов на газо- и нефтеперекачивающих станциях магистральных трубопроводов, транспортных силовых установок и основных агрегатов

электростанций малой мощности. В последнее десятилетие ГТУ все шире используются в энергетике в составе парогазовых установок.

6.4.3. Комбинированные циклы

Максимальные КПД из существующих тепловых двигателей имеют парогазовые установки, или ПГУ.

Рассмотрим простую парогазовую установку – ПГУ с котлом-утилизатором (рис. 6.23).

Установка является комбинацией газотурбинной и паротурбинной установки. Общим узлом ГТУ и ПТУ является котел-утилизатор (КУ), в котором происходит генерация пара для паротурбинной установки за счет охлаждения газового потока, поступающего в КУ с выхода газовой турбины.

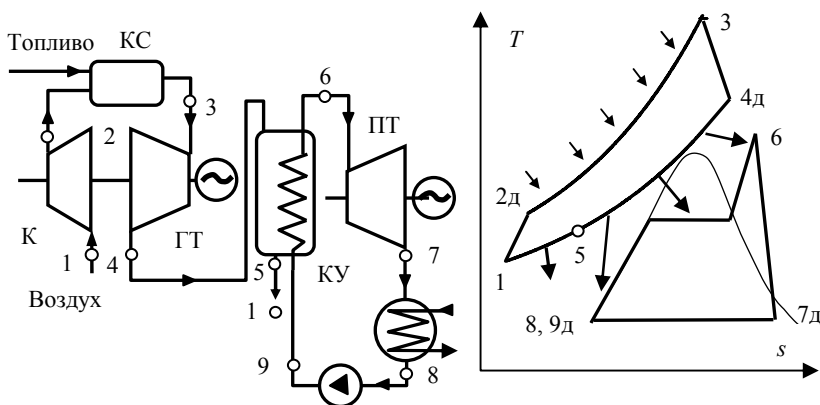


Рис. 6.23

Мощность установки складывается из мощностей газотурбинной и паротурбинной частей

$$N_{\text{ПГУ}} = N_{\text{ГТУ}} + N_{\text{ПТУ}} = G_{\text{Г}} I_{\text{ГТУ}} + G_{\text{П}} I_{\text{ПТУ}} = \\ = G_{\text{Г}} [(h_{3} - h_{4\text{д}}) - (h_{2\text{д}} - h_{1})] + G_{\text{П}} [(h_{6} - h_{7\text{д}}) - (h_{9\text{д}} - h_{8})], \quad (6.39)$$

где $G_{\text{Г}}$, $G_{\text{П}}$ – расходы газа и пара.

В соответствии с определением внутренних КПД цикла ПГУ

$$\eta_i = \frac{N_{\text{ПГУ}}}{Q_1} = \frac{[(h_3 - h_{4\text{д}}) - (h_{2\text{д}} - h_1)] + m_{\text{п}}[(h_6 - h_{7\text{д}}) - (h_{9\text{д}} - h_8)]}{(h_3 - h_{2\text{д}})}, \quad (6.40)$$

где Q_1 – тепловая мощность камеры сгорания; $m_{\text{п}}$ – относительный расход пара, или кратность циркуляции цикла.

Относительный расход пара находится из уравнения теплового баланса котла-утилизатора, согласно которому теплота, отдаваемая в котле-утилизаторе газом в процессе 4д–5, равна теплоте, полученной водой в процессе 9д–6:

$$Q_{\text{КУ}} = G_{\text{г}}(h_{4\text{д}} - h_5) = Q_{\text{ПТУ}} = G_{\text{п}}(h_6 - h_{9\text{д}}). \quad (6.41)$$

Следовательно,

$$m_{\text{п}} = \frac{G_{\text{п}}}{G_{\text{г}}} = \frac{(h_{4\text{д}} - h_5)}{(h_6 - h_{9\text{д}})}. \quad (6.42)$$

Формулы (6.41)–(6.42) позволяют проводить расчет КПД цикла ПГУ.

Величину КПД парогазовой установки можно также выразить через КПД газотурбинной установки $\eta_{\text{ГТУ}} = N_{\text{ГТУ}}/Q_{\text{ГТУ}}$, паротурбинной установки $\eta_{\text{ПТУ}} = N_{\text{ПТУ}}/Q_{\text{ПТУ}}$ и КПД котла-утилизатора $\eta_{\text{КУ}}$, определяемого как

$$\eta_{\text{КУ}} = \frac{Q_{\text{КУ}}}{Q_{2\text{ГТУ}}}. \quad (6.43)$$

После следующих преобразований получим

$$\begin{aligned} \eta_i &= \frac{N_{\text{ПГУ}}}{Q_1} = \frac{N_{\text{ГТУ}} + N_{\text{ПТУ}}}{Q_{\text{ГТУ}}} = \frac{N_{\text{ГТУ}}}{Q_{\text{ГТУ}}} + \frac{Q_{2\text{ГТУ}}}{Q_{\text{ГТУ}}} \frac{Q_{\text{КУ}}}{Q_{2\text{ГТУ}}} \frac{N_{\text{ПТУ}}}{Q_{\text{ПТУ}}} = \\ &= \eta_{\text{ГТУ}} + (1 - \eta_{\text{ГТУ}})\eta_{\text{КУ}}\eta_{\text{ПТУ}}. \end{aligned} \quad (6.44)$$

Проведем расчет КПД парогазовой установки с относительно невысокими параметрами ее основных частей. Пусть $\eta_{\text{ГТУ}} = 0,35$, $\eta_{\text{ПТУ}} = 0,3$, $\eta_{\text{КУ}} = 0,75$. Тогда $\eta_{\text{ПГУ}} = 0,49!$

Действующие современные ПГУ уже работают с КПД 60 %. Процесс совершенствования ПГУ далек от завершения, и можно ожидать, что эффективность этих установок будет увеличиваться.

6.5. Цикл ядерной энергетической установки

Рассмотрим процесс преобразования энергии в ядерных энергетических установках (ЯЭУ), упрощенные тепловые схемы которых представлены на рис. 6.24. В рассмотренных вариантах ЯЭУ для преобразования энергии используются паротурбинные циклы. 1 – ядерный реактор; 2 – турбоагрегат; 3 – генератор; 4 – конденсационная установка; 5 – конденсатный насос; 6 – система регенеративного подогрева питательной воды; 7 – питательный насос; 8 – парогенератор; 9 и 10 – циркуляционные насосы соответственно контура реактора и промежуточного контура.

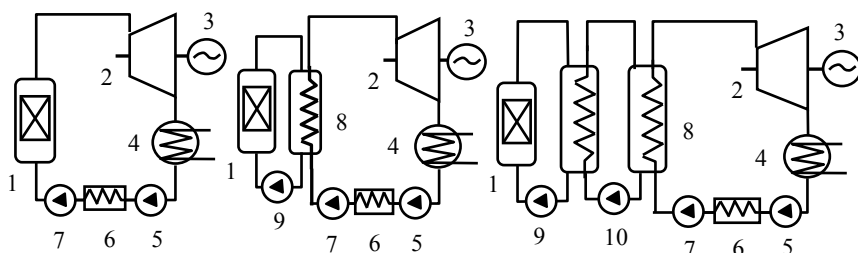


Рис. 6.24

В результате деления ядер расщепляющихся элементов (ядерного горючего) в ядерном реакторе выделяется тепловая энергия Q при некоторой температуре T_p . Эта тепловая энергия отводится из реактора потоком теплоносителя.

В одноконтурной ЯЭУ ядерный реактор выполняет функцию парового котла, а теплоноситель одновременно является и рабочим телом. В случае двухконтурной и трехконтурной ЯЭУ тепловая энергия Q от потока теплоносителя передается в парогенераторе рабочему телу паротурбинного цикла. В результате температура рабочего тела повышается от температуры окружающей среды T_2 до T_1 . В тепловой части ЯЭУ за счет теплоты Q производится (в предположении, что потери работы отсутствуют) полезная работа $L_{\text{пол}} = Q(1 - T_2 / T^{\text{cp}})$, где T^{cp} – средняя температура рабочего тела на участке подвода тепла.

Из реактора отводится тем больше тепловой энергии, чем больше разность температур тепловыделяющих элементов и теплоносителя: $Q \sim T_p - T_n^{\text{cp}}$, тогда

$$L_{\text{пол}} \approx (T_p - T^{\text{cp}})(1 - T_2 / T^{\text{cp}}). \quad (6.45)$$

Полезная внешняя работа, а следовательно и мощность ЯЭУ являются при заданной T_p функцией средней температуры T^{cp} . Эта функция достигает максимального значения при некоторой оптимальной средней температуре $T^{\text{опт}}$.

Для вывода приближенной формулы для расчета $T^{\text{опт}}$ допустим, что все коэффициенты в выражении (6.46) постоянны. Тогда из условия $\partial L / \partial T^{\text{cp}} = 0$ находим, что оптимальная средняя температура рабочего тела в процессе подвода теплоты $T^{\text{опт}} = \sqrt{T_1 T_2}$. Термический КПД теплосиловой части ЯЭУ при оптимальной средней температуре рабочего тела

$$\eta_t = 1 - \sqrt{T_2 / T_1}. \quad (6.46)$$

Значение термического КПД теплосиловой части ЯЭУ при оптимальной температуре $T^{\text{опт}}$ не является максимальным. В отличие от полезной работы $L_{\text{пол}}$ (или мощности установки) КПД теплосиловой части ЯЭУ при увеличении средней температуры рабочего тела монотонно возрастает с ростом последней. Поэтому оценка и оптимизация эффективности каждого типа ЯЭУ проводится по формулам для определения КПД циклов теплосиловых установок.

Пример 1. Оценить оптимальный термодинамический КПД ЯЭУ, вырабатывающей максимальную электрическую мощность.

Решение

Электрическая мощность ЯЭУ прямо пропорциональна тепловой мощности реактора Q , и КПД ее преобразования в электричество η :

$$P = \eta Q.$$

Термический КПД произвольного обратимого цикла выражается через среднюю температуру T_1 , рабочего тела цикла на участке

подвода тепла и среднюю температуру T_2 рабочего тела на участке отвода тепла:

$$\eta_T = 1 - T_2 / T_1 \geq \eta.$$

Тепловую мощность реактора можно выразить через максимальный температурный напор $\Theta = T_{\text{ц}} - T_{\text{ж}}$, т.е. разность между температурой $T_{\text{ц}}$ в центре твэла и средней температурой $T_{\text{ж}}$ теплоносителя активной зоны:

$$Q = \frac{4\varepsilon_{\text{ТВ}}V}{k_V d R_{\text{ТВ}}} \Theta.$$

Здесь V – объем активной зоны; $\varepsilon_{\text{ТВ}}$ – объемная доля твэлов; k_V – коэффициент неравномерности тепловыделения; $R_{\text{ТВ}}$ – полное термическое сопротивление твэлов, включая термическое сопротивление пограничного слоя теплоносителя; d – диаметр стержневых твэлов. Средняя температура теплоносителя превышает среднюю температуру T_1 рабочего тела термодинамического цикла на величину среднего температурного напора $\Theta_{\text{пр}}$ в парогенераторе:

$$T_{\text{ж}} = T_1 + \Theta_{\text{пр}}.$$

Используя полученные выражения для термического КПД и тепловой мощности реактора, получим окончательное выражение для электрической мощности ЯЭУ:

$$P = \frac{4\varepsilon_{\text{ТВ}}V}{k_V d R_{\text{ТВ}}} (T_{\text{ц}} - \Theta_{\text{пр}} - T_1) \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right).$$

Фиксируя все параметры, кроме T_1 получаем, что вырабатываемая мощность достигнет максимального значения при оптимальной температуре рабочего тела

$$T_1 = \sqrt{(T_{\text{ц}} - \Theta_{\text{пр}})T_2}$$

и оптимальном термическом КПД

$$\eta_t = 1 - \sqrt{T_2 / (T_{\text{ц}} - \Theta_{\text{пр}})}.$$

Если температура T_1 ниже оптимальной, то электрическая мощность ЯЭУ мала из-за низкого значения КПД. Если температура T_1 выше оптимальной, то электрическая мощность ЯЭУ мала из-за низкой энергонапряженности активной зоны. Так, при $T_2 = 300$ К, $T_{\text{ц}} = 1800$ К и $\Theta_{\text{пр}} = 50$ К получаем оптимальные значения $T_2 = 725$ К (452 °С) и $\eta_t = 0,58$. Однако чтобы реализовать столь вы-

сокое значение КПД в заданном температурном диапазоне, по-видимому, необходимо подобрать подходящее рабочее тело.

Пример 2. Оценить увеличение КПД при использовании предельной регенерации тепла в цикле Ренкина на насыщенном паре (рис. 6.11,а). Подобный цикл используется в паросиловых циклах АЭС с реакторами ВВЭР и РБМК.

Решение

Выигрыш от регенерации определим как разность термических КПД циклов с предельной регенерацией η_t^∞ и цикла без регенерации η_t^0 :

$$\Delta\eta_p^\infty = \eta_t^\infty - \eta_t^0.$$

Записав $\eta_t^0 = 1 - q_{23}/q_{41}$, $q_{23} = T_2(s_2 - s_3)$, $q_{41} = \int_4^1 T ds = \bar{T}_1(s_1 - s_4)$,

$s_2 = s_1$, $s_3 = s_4$ получим $\eta_t^0 = 1 - T_2/\bar{T}_1$, где $\bar{T}_1$ – средняя температура подвода тепла на участке 4–1. Тогда

$$\Delta\eta_p^\infty = \eta_t^\infty - \eta_t^0 = \frac{T_2}{T_1} \cdot \frac{T_1 - \bar{T}_1}{\bar{T}_1}.$$

Сомножитель $(T_1 - \bar{T}_1)/\bar{T}_1$ можно представить в виде

$$(T_1 - \bar{T}_1)/\bar{T}_1 = \frac{q_{45}}{q_{41}} \cdot \frac{T_1 - \bar{T}_n}{\bar{T}_n},$$

где $\bar{T}_n$ – средняя температура подвода тепла на участке 4–5:

$$\bar{T}_n = \int_4^5 T ds / (s_5 - s_4).$$

С учетом последних выражений для приращения КПД от идеальной регенерации и $\bar{T}_n \approx (T_1 + T_2)/2$ получим

$$\Delta\eta_p^\infty = \frac{T_2}{T_1} \cdot \frac{T_1 - T_2}{T_1 + T_2} \cdot \frac{q_{45}}{q_{41}}.$$

При $q_{45}/q_{41} \approx 0,3-0,5$; $T_2/T_1 \approx 0,6-0,4$ выигрыш в КПД от регенерации тепла $\Delta\eta_p^\infty = (4-8)\%$, что составляет $(15-20)\%$ от реальных значений η_t для используемых на АЭС паросиловых установок.

Задачи

6.1. Используя теорему Карно для подвода и отвода тепла в элементарном цикле Карно $(\delta Q/T)_{\text{подв}} = (\delta Q/T)_{\text{отв}}$, доказать справедливость соотношения $\oint (\delta Q/T) = 0$ для произвольного кругового обратимого процесса.

6.2. ТС с начальными температурой T и давлением p помещена в среду с температурой T' и давлением p' . Какую максимальную работу L_{max} может совершить ТС в процессе выравнивания ее температуры и давления с окружающей средой?

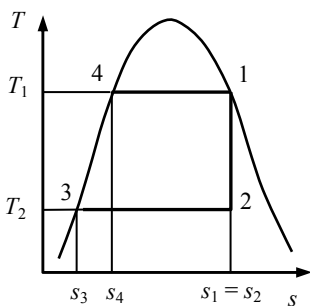


Рис. 6.25

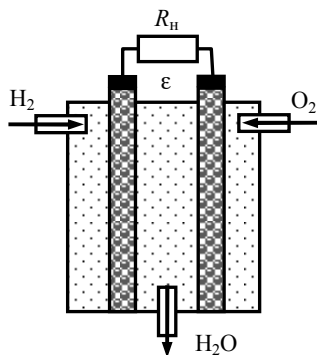


Рис. 6.26

6.3. Тепловую энергию, выделяющуюся при сжигании топлива, можно преобразовать в полезную работу с помощью паротурбинной установки, используя цикл Ренкина (рис. 6.25). Оценить термодинамический КПД этого цикла.

6.4. В результате протекания обратимой химической реакции в условиях постоянства температуры и давления максимальная полезная работа равна убыли ТД потенциала Гиббса: $L = -\Delta\Phi$. Теплота реакции равна убыли энтальпии: $Q_p = -\Delta H$. Рассматривая реакцию окисления водорода $2H_2 + O_2 = 2H_2O$, имеющую место в топливном элементе (рис. 6.26), найти:

а) связь между ЭДС топливного элемента ϵ и изменением потенциала Гиббса $\Delta\Phi$;

б) зависимость ϵ от температуры и давления;

в) термодинамический КПД преобразования энергии в топливном элементе.

6.5. Необратимое адиабатическое расширение газа в турбине можно представить в виде политропного процесса. Получить уравнение, связывающее показатель политропы n с внутренним относительным КПД турбины η_{oi} , равным отношению элементарной работы δl_x политропного процесса к элементарной работе δl_s эквивалентного изэнтропного процесса.

6.6. Водяной пар с начальными параметрами p_1 и T_1 и конечным давлением p_2 и температурой T_2 в конденсаторе совершает работу в паровой турбине (рис. 6.27). Найти выражение для работы, совершаемой одним килограммом пара, полагая процесс расширения пара в турбине адиабатическим:

а) учесть потери работы на трение, перемешивание и т.п.;

б) определить приращение степени сухости пара на выходе из турбины, вызванное потерями работы.

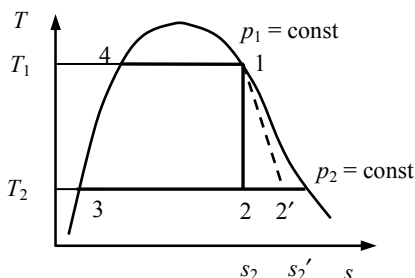
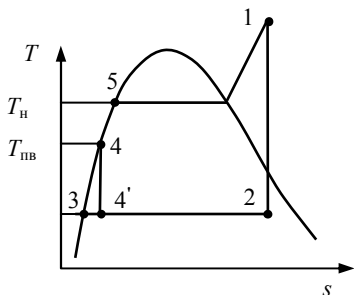


Рис. 6.27

6.7. В паротурбинных установках АЭС часто используют насыщенный водяной пар (цикл Ренкина, 1–2–3–4, см. рис. 6.27). Найдите аналитическое выражение для КПД цикла Ренкина в интервале температур (T_1, T_2) и влажность пара в конце процесса расширения 1→2 в турбине. Как изменится КПД цикла Ренкина, если в процессе расширения двухфазной смеси «вода – пар» в турбине влага непрерывно удаляется (сепарируется)?

6.8. В парогенераторе АЭС тепло передается от теплоносителя первого контура (вода, натрий, гелий) к воде второго контура, которая нагревается до кипения, испаряется, а пар может перегреваться. Полагая течение каждого из теплоносителей изобарическим, покажите, что процесс передачи теплоты можно описать в

6.9. Покажите, что отбор пара в турбине, используемого для подогрева питательной воды, при неограниченном числе регенеративных подогревателей преобразует цикл без отбора 1–2–3–5–1 в эквивалентный регенеративный цикл 1–2–4'–4–5–1 (рис. 6.28).



6.11. В ядерном реакторе температура ограничена максимально допустимой температурой ядерного топлива $T_{\text{я}}$. Средняя тепловая мощность $q_V = Q/V$, приходящаяся на единицу объема активной зоны, пропорциональна разности температур $T_{\text{я}}$ и средней температуры подвода тепла к рабочему телу T_1 . Средняя температура отвода тепла от рабочего тела равна T_2 . Покажите, что оптимальная температура подвода тепла к рабочему телу T_1 , при которой достигается максимальная полезная мощность, приходящаяся на единицу объема активной зоны P/V , равна $(T_1)_{\text{опт}} = (T_{\text{я}} \cdot T_2)^{1/2}$.

110

7.1. Процессы равновесные и неравновесные

Равновесный процесс — это последовательность равновесных состояний, проходимых системой. Очевидно, что равновесный процесс может осуществляться с бесконечно малой скоростью. Но реальные процессы происходят с конечной скоростью и могут только в меньшей или большей степени приближаться к идеализированному равновесному процессу. Поэтому для учета этого факта можно ввести понятие практически равновесного процесса, в котором текущее значение каждого параметра T мало отличается от равновесного T_p :

$$\left| (T - T_p) / T \right| \ll 1. \quad (7.1)$$

Для таких практически равновесных процессов можно достаточно обосновано использовать соотношения равновесной термодинамики.

Чтобы конкретизировать вид критерия (7.1), рассмотрим пример установления теплового равновесия в изолированной системе двух тел (рис. 7.1).

Пусть в начальный момент времени температура первого тела T_1 , а второго — T_2 , $T_1 > T_2$. В результате теплообмена за время dt от первого тела ко второму передается количество теплоты

$$dQ_{12} = kF (T_1 - T_2), \quad (7.2)$$

где F — площадь поверхности теплообмена, k — коэффициент теплопередачи. Поскольку система изолированная, то $U = U_1 + U_2 = \text{const}$. Так как в рассматриваемом процессе работа не производится, то

$$-dU_1 = dQ_{12} = dU_2. \quad (7.3)$$

Из (7.2), (7.3) следует система уравнений, описывающих изменение температуры тел во времени:

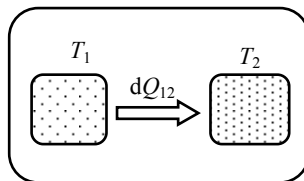


Рис. 7.1

$$\frac{dT_1}{dt} = -\frac{T_1 - T_2}{\tau_1}, \quad \frac{dT_2}{dt} = \frac{T_1 - T_2}{\tau_2}. \quad (7.4)$$

Здесь $\tau_1 = c_1/kF$, $\tau_2 = c_2/kF$ – постоянные времени тел; $c_1 = dU_1/dT_1$, $c_2 = dU_2/dT_2$ – теплоемкости тел.

Для разности температур тел $\theta = T_1 - T_2$ из системы (7.4) следует

$$\frac{d\theta}{dt} = -\frac{\theta}{\tau}, \quad (7.5)$$

где $\tau = (1/\tau_1 + 1/\tau_2)^{-1}$ – постоянная времени или период релаксации системы к равновесному состоянию.

Энтропия системы обладает свойством аддитивности

$$S = S_1 + S_2, \quad (7.6)$$

и для скорости роста энтропии системы можно получить следующее выражение:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{kF(T_1 - T_2)^2}{T_1 T_2}. \quad (7.7)$$

Из уравнения (7.7) следует, что энтропия системы возрастает в процессе теплообмена ($dS > 0$) и скорость ее роста тем выше, чем больше разность температуры тел ($T_1 - T_2$).

Если выполняется условие $c_2 \gg c_1$, то температура второго тела остается практически постоянной, а время релаксации системы равно $\tau = \tau_1$. Тогда из уравнения (7.6) получим

$$T_1 - T_2 = -\tau \frac{dT_1}{dt}. \quad (7.8)$$

Заменив в (7.9) T_1 на T , а T_2 на T_p и подставив его правую часть в (7.1), получим окончательный вид критерия практически равновесного процесса:

$$\left| \tau \frac{1}{T} \frac{dT_1}{dt} \right| \ll 1. \quad (7.9)$$

Из критерия (7.9) следует, что по мере уменьшения относительной скорости изменения параметров и периода релаксации системы τ , неравновесный процесс будет приближаться к равновесному или практически равновесному термодинамическому процессу. Еще один важный вывод, который следует из этого анализа, заключает-

ся в том, что малая подсистема (имеющая малый период релаксации) в составе большой термодинамической системы обладает свойством локального термодинамического равновесия.

7.2. Основы линейной неравновесной термодинамики

Если отклонение системы от состояния равновесия имеет конечную величину, то в ней возникают необратимые явления переноса. Причем, как показывает опыт, при малых отклонениях термодинамических систем от состояния равновесия проявляются линейные законы переноса градиентного типа.

Для системы неоднородной по температуре T таковым является закон Фурье

$$q = -\lambda \operatorname{grad} T, \quad (7.10)$$

где q – тепловой поток, λ – коэффициент теплопроводности.

Для системы, в которой имеется перепад электрического потенциала φ , это закон Ома

$$j = -\sigma \operatorname{grad} \varphi, \quad (7.11)$$

где j – поток электрического заряда (плотность тока), σ – электропроводность.

В системе неоднородной по концентрации некоторого компонента в соответствии с законом Фика возникает поток массы J_i

$$J_i = -D_{ik} \operatorname{grad} C_i, \quad (7.12)$$

где D_{ik} – коэффициент диффузии i -го компонента относительно k -го.

Исходя из соотношений (7.10–7.12) можно заключить, что при малых отклонениях от равновесия имеется линейная связь между причиной (обобщенной движущей силой) и следствием (обобщенным потоком) необратимого процесса. Впервые на наличие связи между обобщенными потоками и силами в подобных явлениях переноса обратил внимание Л. Онсагер (1931). Он сформулировал законы, положившие начало построению термодинамической теории линейных неравновесных процессов.

I. Линейный закон

Обозначая через X обобщенную силу, а через J – обобщенный поток, можно записать

$$J = \alpha X. \quad (7.13)$$

Но в системах, наряду с прямыми процессами переноса (см. 7.10–7.12), возникают и сопряженные с ними процессы. Например, при существовании градиента температуры кроме переноса теплоты может происходить и перенос массы. Такое явление называется термической диффузией. Другой пример: при взаимодействии теплопроводности и электропроводности в цепи, составленной из двух различных проводников, спаи которых поддерживаются при различных температурах, наблюдаются два термоэлектрических эффекта – Зеебека и Пельтье. Эффект Зеебека проявляется в возникновении в цепи термоэдс, а эффект Пельтье – в поглощении или выделении теплоты в месте соединения проводников.

Тогда в общем случае можно записать n уравнений

$$J_i = \sum_{k=1}^n \alpha_{ik} X_k. \quad (7.14)$$

В соотношении (7.14) предполагается, что поток J_i может быть вызван всеми силами X_k . Коэффициенты α_{ik} в этом линейном законе называются кинетическими коэффициентами. Причем коэффициент α_{ii} – определяет прямые явления переноса, а α_{ik} – перекрестные процессы.

II. Второй закон подразумевает, что матрица коэффициентов является симметричной:

$$\alpha_{ik} = \alpha_{ki}. \quad (7.15)$$

Соотношение (7.15) называется соотношением взаимности. Физический смысл (7.15) заключается в том, что влияние силы X_i на поток J_k такое же, как и влияние силы X_k на поток J_i . Так, например, в случае сложного процесса переноса, в котором участвует теплопроводность совместно с диффузией, коэффициент, связанный с переносом теплоты под действием градиента концентрации, будет равен коэффициенту, который связан с переносом вещества под действием градиента температуры.

III. Третий закон. В соответствии с третьим законом вводится выражение для скорости производства энтропии в неравновесных процессах

$$\frac{dS}{dt} = \sum_{i=1}^n J_i X_i = \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n \alpha_{ik} X_k X_i . \quad (7.16)$$

Согласно предложенному Онсагером подходу конкретный вид выражений для потоков J_i и сил X_i может быть определен из анализа соотношения (7.16).

IV. Принцип минимума производства энтропии

Еще одним важным результатом развития теории термодинамики необратимых процессов является установление того факта, что при стационарном необратимом процессе производство энтропии при данных внешних условиях, которые препятствуют достижению системой равновесного состояния, имеет минимальное значение (И. Пригожин, 1947 г.).

7.3. Применение законов линейной неравновесной термодинамики к анализу процессов теплопроводности

Рассмотрим материал с изотропными свойствами, в котором вдоль оси x имеется градиент температуры. Выделим вдоль направления x элементарный цилиндрический объем длиной dx с единичной площадью поперечного сечения. Изменение внутренней энергии элемента должно равняться разности входящего и выходящего тепловых потоков в единицу времени:

$$\rho dx \frac{du}{dt} = -dq . \quad (7.17)$$

Поскольку механической работы не совершается, то основное уравнение термодинамики в этом случае примет вид

$$du = TdS . \quad (7.18)$$

Подставляя в (7.18) du из (7.17), запишем (7.18) в виде

$$\rho \frac{dS}{dt} = - \frac{1}{T} \frac{dq}{dx} . \quad (7.19)$$

Так как
$$\frac{d}{dx} \left(\frac{q}{T} \right) = \frac{1}{T} \frac{dq}{dx} - \frac{q}{T^2} \frac{dT}{dx}, \quad (7.20)$$

то окончательно для скорости производства энтропии получим

$$\rho \frac{dS}{dt} = - \frac{d}{dx} \left(\frac{q}{T} \right) - \frac{q}{T^2} \frac{dT}{dx}. \quad (7.21)$$

Первое слагаемое в этом выражении соответствует потоку энтропии, поступающему в выделенный элемент извне, а второе – определяет скорость производства энтропии в объеме за счет необратимости процесса переноса теплоты

$$\frac{dS}{dt} = - \frac{q}{T^2} \text{grad } T. \quad (7.22)$$

Согласно третьему закону Онсагера выражение для производства энтропии можно представить в виде

$$\frac{dS}{dt} = J_g \cdot X_g. \quad (7.23)$$

Здесь $J_g = q$, $X_g = - \frac{\text{grad } T}{T^2}$. Тогда связь между обобщенным термодинамическим потоком и силой примет следующий вид:

$$q = - \frac{\alpha}{T^2} \text{grad } T, \quad (7.24)$$

где $\frac{\alpha}{T^2}$ – коэффициент теплопроводности.

Пример

Два теплоизолированных сосуда сообщаются между собой через пористую перегородку с клапаном. В первом сосуде, имеющем объем V_1 , содержится N частиц газа. Второй сосуд, занимающий объем V_2 , газа не содержит. В некоторый момент времени клапан открывается, и газ необратимо перетекает из первого сосуда во второй. Считая газ идеальным, определить, на сколько увеличилась энтропия системы, состоящей из этих двух сосудов, после наступления термодинамического равновесия.

Решение

Представим клапан в виде пористой теплоизолирующей перегородки, при течении через которую элементарная работа расширения в расчете на одну частицу ($-vdp$) целиком переходит в теплоту

трения $dq_{\text{тр}}$. При этом энтропия в расчете на одну частицу возрастает необратимо на величину $ds = q_{\text{тр}}/T = -vdp/T$.

Поскольку для идеального газа $p = nk_B T$ ($v = 1/n$), а температура идеального газа при адиабатическом дросселировании остается постоянной, то $ds = -k_B dn/n$. Тогда изменение энтропии при перемещении одной частицы из сосуда 1 в сосуд 2 составляет $s_2 - s_1 = -k_B \ln(n_2/n_1)$.

Путем интегрирования получим приращение энтропии системы:

$$\begin{aligned} \Delta S &= -k_B \int \ln \frac{n_1}{n_2} dN_2 = -k_B \int (\ln n_1 dN_1 + \ln n_2 dN_2) = \\ &= -k_B \left\{ V_1 \int_{N/V_1}^n \ln n_1 dn_1 + V_2 \int_0^n \ln n_2 dn_2 \right\} = k_B N \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1}, \end{aligned}$$

где $n = N/(V_1 + V_2)$ – концентрация газа в конечном состоянии.

Задачи

7.1. Соленоид с ферромагнитным сердечником подключается к источнику постоянного тока с электродвижущей силой E (рис. 7.2):

а) найти выражение для работы, совершаемой источником тока по намагничиванию сердечника;

б) найти работу, совершаемую источником тока за цикл перемагничивания сердечника, полагая, что известна гистерезисная кривая перемагничивания материала сердечника. На что затрачивается работа?

7.2. Плоский конденсатор с диэлектриком, имеющим диэлектрическую проницаемость ϵ между обкладками, подключен к источнику постоянного тока. Показать, что работа электризации единицы объема диэлектрика равна

$$l = \int_0^P \vec{E} d\vec{P},$$

где $\vec{E}$ – вектор напряженности электрического поля между обкладками конденсатора, $\vec{P}$ – вектор поляризации диэлектрика (рис. 7.3).

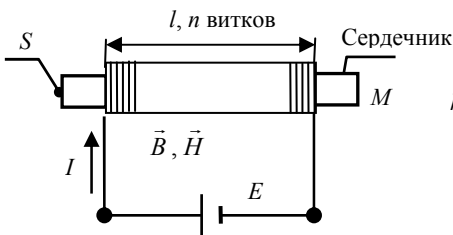


Рис. 7.2

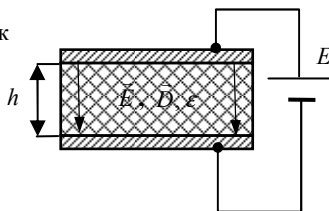


Рис. 7.3

7.3. Согласно одной из моделей деформирования твердого тела напряжение растяжения σ связано с относительным удлинением δ соотношением

$$\sigma = \sigma_{\max} \sin \left(\frac{\pi}{2} \cdot \frac{\delta}{\delta_{\max}} \right),$$

где $\sigma_{\max}$ – предел прочности материала; $\delta_{\max}$ – максимальное относительное удлинение при разрушении.

Установить связь между модулем упругости материала и пределом прочности. Найти выражение для работы внешних сил, затрачиваемой на разрушение тела. Полагая процесс разрушения адиабатическим, оцените повышение температуры тела при разрушении.

7.4. В термоэлектрической цепи, состоящей из проводников А и Б (рис. 7.4,а), действуют три термоэлектрических эффекта:

1) эффект Зеебека

$$\varepsilon = \alpha_{AB}(T_1 - T_2);$$

2) эффект Пельтье

$$\dot{Q}_1 = I \Pi(T_1); \quad \dot{Q}_2 = I \Pi(T_2),$$

3) эффект Томсона

$$d\dot{Q}_A = I \tau_A dT; \quad d\dot{Q}_B = I \tau_B dT,$$

где α_{AB} – коэффициент термоэдс цепи; Π – коэффициент Пельтье; τ_A и τ_B – коэффициенты Томсона проводников А и Б; ε – термоэдс в цепи; T_1 и T_2 – температуры холодного и горячего спаев.

а) Используя первое и второе начала термодинамики, для элементарного цикла (рис. 7.4,б) в интервале температур $(T; T + dT)$

показать, что три рассмотренных термоэлектрических коэффициента связаны между собой соотношениями:

$$\alpha_{AB} = \frac{\Pi}{T}; \quad \tau_B - \tau_A = T \frac{d\alpha_{AB}}{dT}.$$

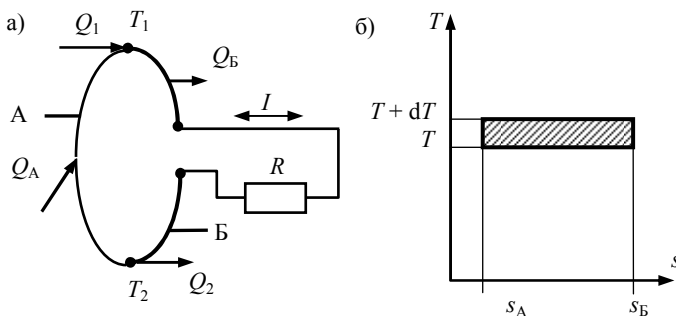


Рис. 7.4

б) Выразить термоэлектрические коэффициенты через энтропию электронного газа в проводниках А и Б.

7.5. В теплообменнике элементарное количество теплоты dQ передается от источника тепла с температурой T_1 к рабочему телу, имеющему температуру T . Покажите, что теряемая при этом элементарная работа $dL_{\text{пот}}$ равна $dL_{\text{пот}} = T_0 dS_{\text{н}}$, где T_0 – температура окружающей среды, $dS_{\text{н}}$ – необратимое возрастание энтропии при теплообмене с конечной разностью температур.

7.6. Для передачи потока тепла $d\dot{Q}$ в теплообменнике с конечной разностью температур ($T' > T$) необходима масса материала $dm = \rho \delta (d\dot{Q}) / k(T' - T)$, где ρ и δ – плотность материала и толщина стенки труб теплообменника; k – коэффициент теплопередачи. Суммарные затраты на материал поверхности теплообмена и потерю работы вследствие теплообмена равны

$$dZ = dm dC_{\text{м}} + dP_{\text{пот}} t_{\text{э}} C_{\text{э}}$$

($C_{\text{м}}$ и $C_{\text{э}}$ – стоимость материала и энергии, $t_{\text{э}}$ – время эксплуатации теплообменника). Покажите, что существует оптимальный перепад температуры $\theta = T' - T$, при котором суммарные затраты минимальны.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новиков И.И. Термодинамика. – 2-е изд., перераб. и доп. – СПб.: Лань, 2009.
2. Базаров И.П. Термодинамика. – М.: Высшая школа, 1991.
3. Кириллин В.А., Сычев В.В., Шейндлин А.Е. Техническая термодинамика. – 5-е изд., перераб. и доп. – М.: Издательский дом МЭИ, 2008.
4. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. – М.: Мир, 2002.
5. Кокорев Л.С., Соболев В.П. Сборник задач по термодинамике ЯЭУ. – М.: МИФИ, 1988.
6. Кубо Р. Термодинамика/Пер. с англ. – М.: Мир, 1970.
7. Кокорев Л.С., Харитонов В.В. Теплогидравлические расчеты и оптимизация ядерных энергетических установок: Учебное пособие для вузов / Под ред. В.И. Субботина. – М.: Энергоатомиздат, 1986.
8. MathCAD – <http://www.ptc.com/products/mathcad/>
9. Mathematica – <http://www.wolfram.com/solutions/education/students/>
10. Александров А.А., Григорьев Б.А. Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара. – М.: Издательский дом МЭИ, 2006.
11. Электронные таблицы WaterSteamPro – www.wsp.ru.

РЕШЕНИЯ И ОТВЕТЫ

П.1. Основные понятия и законы термодинамики

П. 1.1. а. $\alpha_p = 1/T$; $\beta_T = 1/p$; $\gamma_V = 1/T$.

б. $\alpha_p = \frac{1}{T}(1 + b/(V - b) - 2a(V - b)/(V^2 RT))^{-1}$;

$\beta_T = (VRT/(V - b)^2 - 2a/V^2)^{-1}$; $\gamma_V = R/(p(V - b))$.

Указание: при выводе выражения для α_p воспользоваться уравнением состояния ТС в частных производных:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = -1.$$

П. 1.2. а) Ограничиваясь линейным приближением для вариации удельной теплоты δq и учитывая, что вариации независимых переменных можно приравнять их дифференциалам, получим:

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

Из сопоставления полученного выражения с выражением, приведенным в условии задачи, следует, что

$A = (\partial q / \partial T)_v \equiv c_v$ – удельная теплоемкость при постоянном объеме;

$B = (\partial q / \partial v)_T \equiv \lambda^v$ – скрытая теплота изотермического изменения объема;

$C = (\partial q / \partial T)_p \equiv c_p$ – удельная теплоемкость при постоянном давлении;

$D = (\partial q / \partial p)_T \equiv \lambda^p$ – скрытая теплота изотермического изменения давления.

б) Используя правую часть полученного в п. (а) выражения и выражая производные через термодинамические коэффициенты c_v , c_p , λ^v , λ^p , получим

$$c_v dT_v = c_p dT_v + \lambda^p dp_v \quad \text{при } v = \text{const};$$

$$c_p dT_p = c_v dT_p + \lambda^v dv_p \quad \text{при } p = \text{const}.$$

Отсюда непосредственно следуют необходимые соотношения.

П.1.3. Полученные в задаче 1.3 выражения для элементарного приращения теплоты в случае адиабатических условий имеют вид

$$c_v dT_S + \lambda^v dv_S = 0 \quad \text{и} \quad c_p dT_S + \lambda^p dp_S = 0,$$

где индекс S обозначает адиабатичность условий. Отсюда следует, что

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_S = \frac{c_v}{c_p} \cdot \frac{\lambda^p}{\lambda^v}. \quad (\text{П.1.1})$$

Из соотношения, полученного в п. (б) задачи 1.2, следует, что

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = \frac{\lambda^p}{\lambda^v}. \quad (\text{П.1.2})$$

Выразив левые части выражений (П.1.1) и (П.1.2) через термодинамические коэффициенты β_S и β_T и поделив их друг на друга, получим необходимое соотношение.

П.1.4. а) Используя выражение, приведенное в условиях задачи 1.3 (п. (б)), и уравнение состояния для одного моля идеального газа $pV = RT$, нетрудно получить $\lambda^V = p$; $\lambda^p = -V$.

б) Взяв за исходное то же выражение, что и при решении п. (а) и определив из уравнения состояния Ван-дер-Ваальса ($p = RT/(V - b) - a/V^2$) производные $(\partial p / \partial T)_v$ и $(\partial V / \partial T)_p$, нетрудно получить

$$\lambda^p \approx -(V - b)(1 + 2a / (RTV)) ;$$

$$\lambda^V \approx \left(\frac{2a(V - b)}{V^3} - \frac{RT}{V - b} \right) \left(1 + \frac{2a}{RTV} \right).$$

П.1.5. С учетом определения термодинамического коэффициента сжимаемости, приведенного в задаче 1.1, и выражения, связывающего изотермический и адиабатический коэффициенты сжимаемости (см. условия задачи 1.4), модуль всестороннего сжатия можно представить в виде

$$K_S = 1/\beta_S = k\beta_T, \quad \text{где} \quad k = C_p/C_V.$$

Тогда для скорости звука имеем: $w_{зв} = \sqrt{\gamma k / \beta_T}$. Подставляя в последнюю формулу значения изотермических коэффициентов сжимаемости для идеального газа и газа Ван-дер-Ваальса, полученные в задаче 1.2, будем окончательно иметь:

а) идеальный газ $w_{зв} = \sqrt{(RTk/M)}$;

б) газ Ван-дер-Ваальса $w_{зв} = \sqrt{kV(VRT/(V-b)^2 - 2a/V^2)/M}$.

M и V – молекулярная масса и молекулярный объем газа.

П.1.6. При отсутствии сил молекулярного притяжения уравнение Ван-дер-Ваальса принимает вид $p = RT/(V-b)$ и тогда $z = V/(V-b)$.

Сравнивая полученное значение z со значением, заданным в условиях задачи, получим

$$b = \frac{4 - 2\eta - \eta^2/2}{1 + \eta + \eta^2 - 3\eta^3/2} \cdot \frac{\pi d^3}{6}.$$

При $\eta \rightarrow 0$ коэффициент $b = 4\pi d^3/6$. С увеличением концентрации частиц величина коэффициента b уменьшается.

П.1.7. Система уравнений, описывающая движение двух связанных осцилляторов, имеет вид:

$$\begin{cases} m\ddot{x}_1 + m\omega_0^2 x_1 = \gamma x_2; \\ m\ddot{x}_2 + m\omega_0^2 x_2 = \gamma x_1, \end{cases}$$

где m – масса молекулы; ω_0 – собственная частота колебания; x_1 , x_2 – отклонения молекул из положения равновесия; γ – силовая константа взаимодействия молекул, которая в случае характерного для газа Ван-дер-Ваальса диполь-дипольного взаимодействия равна $\gamma = e^2/(4\pi\epsilon_0 r^3)$. Принимая, что решение имеет вид $x_k = a_k e^{i\omega t}$, и

подставляя его в написанную выше систему уравнений, получим характеристическое уравнение

$$\left(\omega_0^2 - \omega^2\right)^2 = \gamma^2 / m^2.$$

Отсюда частоты обобщенных колебаний равны

$$\omega_{1,2} = \sqrt{\omega_0^2 \pm \gamma / m}.$$

Представляя энергию взаимодействия в виде разности энергий взаимодействующих и невзаимодействующих осцилляторов, получим

$$\begin{aligned} u &= \frac{\hbar\omega_1}{2} + \frac{\hbar\omega_2}{2} - 2\frac{\hbar\omega_0}{2} = \frac{\hbar}{2} \left(\sqrt{\omega_0^2 + \gamma / m} + \sqrt{\omega_0^2 - \gamma / m} - 2\omega_0 \right) \approx \\ &\approx -\frac{1}{8} \frac{\hbar\gamma^2}{m^2\omega_0^3} = -\frac{C}{v^6}; \quad C = \frac{\hbar}{2} \frac{\gamma^2}{\omega_0^3}. \end{aligned}$$

Здесь C – постоянная молекулярного взаимодействия.

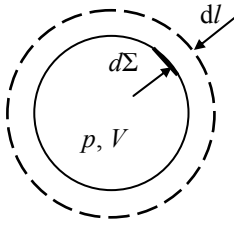


Рис. П.1.1

П.1.8. Работа сил давления, приложенных к элементарной площадке $d\Sigma$ по перемещению ее на расстояние dl , равна (рис. П.1.1):

$$\delta L = p d\Sigma dl.$$

Интегрируя последнее выражение по всей поверхности Σ , ограничивающей объем ТС V , получим

$$\delta L = \int_{\Sigma} p d\Sigma dl = p \bar{\Sigma} dl = p dV.$$

П.1.9. Указание: использовать для δQ выражения, полученные в задаче 1.3:

$$\delta Q = C_v dT + \lambda^v dV = C_p dT + \lambda^p dp.$$

П.1.10. В политропном процессе

$$\delta Q = C dT = C_v dT + \lambda^v dV = C_p dT + \lambda^p dp,$$

где $C = \text{const}$. Отсюда следует, что

$$\frac{\lambda^p}{\lambda^v} \frac{dp}{dV} = \frac{C - C_p}{C - C_v} = n = \text{const}.$$

Кроме того, для идеального газа $\lambda^v = p$, $\lambda^p = -V$. Тогда

$$\frac{dp}{p} + n \frac{dV}{V} = 0,$$

и отсюда следует $pV^n = \text{const}$ (уравнение политропного процесса для идеального газа). Теплоемкость в политропном процессе

$$C = \frac{C_p - nC_v}{1 - n} = C_v \frac{k - n}{1 - n},$$

где $k = C_p/C_v$.

Из последнего выражения видно, что если показатель политропы изменяется в пределах от 1 до k , то теплоемкость отрицательна. Для изобарического процесса $C = C_v$ и $n \rightarrow \infty$; для изотермического процесса $n = 1$ и $C \rightarrow \infty$; для адиабатического процесса $n = k$ и $C = 0$.

П.1.11. В случае идеального газа $pV = RT$, $U = U^0(T)$, и тогда имеем

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \oint \frac{dU + pdV}{T} = \oint \frac{dU^0(T)}{T} + R \oint \frac{dV}{V} = 0,$$

так как каждое из слагаемых по отдельности равно нулю (вследствие равенства нулю интеграла от функции одной переменной по замкнутому контуру).

В случае газа Ван-дер-Ваальса

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}, \quad U = U^0(T) - \frac{a}{V},$$

и тогда

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \oint \frac{dU^0(T)}{T} + R \oint \frac{dV}{V - b} = 0.$$

П.1.12. В общем случае соотношение $\oint \delta Q / T = 0$ выполняется при условии $C_v = C_v(T)$, $\lambda^v = A(V)T$ или $C_p = C_p(T)$, $\lambda^p = B(p)T$. Доказательство аналогично доказательству, приведенному в задаче 1.11.

П.1.13. а) Для нахождения разности $C_p - C_V$ можно воспользоваться соотношениями, приведенными в условии задачи 1.3, и первым началом термодинамики:

$$C_p - C_V = \lambda^V (\partial V / \partial T)_p = ((\partial U / \partial V)_T + p) (\partial V / \partial T)_p. \quad (\text{П.1.3})$$

Для моля идеального газа $pV = RT$, $U = U^0(T)$. Отсюда получим, используя выражение (П.1.3):

$$C_p - C_V = pR / p = R.$$

Для моля газа Ван-дер-Ваальса

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}, \quad U = U^0(T) - \frac{a}{V}.$$

Отсюда находим, используя выражение (П.1.3):

$$C_p - C_V = R \left(1 - 2a(V-b)^2 / RTV^3 \right)^{-1}.$$

б) Воспользовавшись основным уравнением термодинамики и выражением для элементарного количества теплоты, приведенным в задаче 1.3:

$$TdS = \delta Q; \quad \delta Q = C_V dT + \lambda^V dV,$$

нетрудно получить

$$\Delta S = S(T, V) - S(T_0, V_0) = \int_{T_0}^T \frac{C_V dT}{T} + \int_{V_0}^V \frac{\lambda^V dV}{T}.$$

Для идеального газа $C_V = \text{const}$, $\lambda^V = p$. Откуда находим

$$\Delta S = C_V \ln(T/T_0) + R \ln(V/V_0) = R \ln \left((T/T_0)^{C_V/R} (V/V_0) \right).$$

Для газа Ван-дер-Ваальса

$$\lambda^V = RT / (V-b), \quad C_V \neq f(T)$$

и, следовательно,

$$\Delta S = R \ln \left((T/T_0)^{C_V/R} (V-b) / (V_0-b) \right).$$

в) Для адиабатического процесса $\Delta S = 0$, и тогда из п. (б) следует, что для идеального газа уравнение адиабаты имеет вид:

$$T^{(C_V/R)} V = \text{const} \quad \text{или} \quad T^{(1/k-1)} V = \text{const},$$

где $k = C_p/C_V$. Переходя с помощью уравнения состояния к координатам p , V , получим: $pV^k = \text{const}$.

Аналогичным образом можно получить для газа Ван-дер-Ваальса

$$T^{(C_V/R)}(V-b) = \text{const} \quad \text{или} \quad \left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V-b)^k = \text{const}.$$

П.1.14. Воспользовавшись приближенной формулой Стирлинга $\ln(N!) \approx N \ln N - N$, представим энтропию в виде

$$S = -k_B N(p_1 \ln p_1 + p_2 \ln p_2).$$

Учитывая, что $p_1 + p_2 = 1$, выразим S через u и $\varepsilon_1, \varepsilon_2$:

$$S = -\frac{k_B N}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \left((\varepsilon_2 - u) \ln \left(\frac{\varepsilon_2 - u}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \right) + (u - \varepsilon_1) \ln \left(\frac{u - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \right) \right),$$

где $u = U/N$ – средняя внутренняя энергия, приходящаяся на одну частицу.

При $V = \text{const}$ сохраняются неизменными энергетические уровни ε_1 и ε_2 . Температура определяется соотношением:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = N \left(\frac{\partial u}{\partial S} \right)_{\varepsilon_1, \varepsilon_2} = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{k_B} (\ln(p_1 / p_2))^{-1}.$$

Отсюда следует, что энтропия достигает максимума при $p_1 = p_2 = 1/2$, при этом $T \rightarrow \pm\infty$. В крайних состояниях (при $p_1 = 0$ или $p_2 = 0$) $T = 0$.

Теплоемкость при постоянном объеме в расчете на одну частицу:

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_V = k_B \frac{(\varepsilon_2 - u)(u - \varepsilon_1)}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}.$$

Качественное изменение S, T и c_v в зависимости от энергии системы представлено на рис. П.1.2.

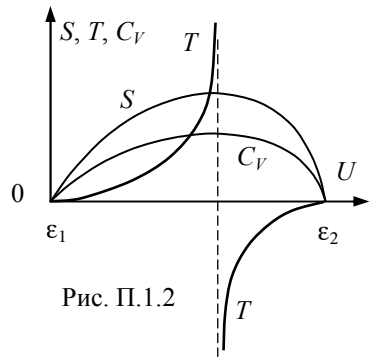


Рис. П.1.2

П.1.15. Воспользовавшись для $C_p - C_v$ соотношением, приведенным в условиях задачи 1.3, и учитывая, что $\lambda^V = T(\partial p / \partial T)_V$, получим:

$$C_p - C_v = \lambda^V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = pVT\gamma_V\alpha_p.$$

Выразив γ_V через α_p и β_T с помощью уравнения состояния газоподобной системы в термодинамических коэффициентах $\alpha_p = p\beta_T\gamma_V$, приходим к выражению

$$C_p - C_v = VT\alpha_p^2 / \beta_T.$$

П.1.16. Выражая с помощью основного уравнения равновесной термодинамики термодинамические коэффициенты α_p , β_T , γ_V , λ^V , C_V и C_p , через частные производные энтропии получим:

$$\alpha_p = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T; \quad \beta_T = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T / V \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T; \quad \gamma_V = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T;$$

$$\lambda_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T; \quad \lambda_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T; \quad C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V; \quad C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p.$$

Применяя к полученным соотношениям третье начало термодинамики, нетрудно убедиться, что все они, кроме β_T , стремятся к нулю при $T \rightarrow \infty$.

П.1.17. Для парамагнетика основное уравнение термодинамики имеет вид

$$TdS = dU - HdM, \quad (\text{П.1.4})$$

где M – величина вектора намагниченности, а H – напряженность магнитного поля.

В соответствии с законом Кюри $M = \chi H = cH/T$ ($c = \text{const}$). Из соотношения (П.1.4) следует, что $(\partial S / \partial H)_T = (\partial M / \partial T)_H$. Или с учетом закона Кюри:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T = -\frac{cH}{T^2} \rightarrow -\infty \text{ при } T \rightarrow 0,$$

что противоречит третьему началу.

П.1.18. Из уравнения первого начала термодинамики ($dQ = dU + pdV$) следует, что при $V = \text{const}$

$$\int_1^2 (dQ)_V = \int_1^2 dU = U_2 - U_1.$$

Аналогичным образом при $p = \text{const}$ имеем

$$\int_1^2 (dQ)_p = \int_1^2 d(U + pV) = H_2 - H_1,$$

где $H = U + pV$ – энтальпия, являющаяся так же, как и внутренняя энергия, функцией состояния.

П.1.19. Из основного уравнения термодинамики следует, что

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV.$$

Поскольку энтропия является функцией состояния и обладает свойством потенциальности, то выполняются следующие условия:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right]; \quad \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T};$$

и, следовательно, имеет место соотношение

$$\frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \right]_T = \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \frac{p}{T} \right]_V.$$

Отсюда имеем $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$, а для идеального газа $l_V = p$. С учетом условия $pV = f(T)$ получим уравнение для нахождения функции $f(T)$:

$$T \frac{df(T)}{dT} - f(T) = 0.$$

Интегрируя это уравнение, имеем $f(T) = RT$. Постоянная интегрирования R не зависит от температуры и объема и для одного моля идеального газа равна универсальной газовой постоянной: $R = 8,314$ Дж/(моль·К).

П.1.20. При решении задачи 1.19 показано, что $dS = \frac{C_V dT}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV$. В соответствии с определением полного дифференциала имеем

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V; \quad \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T}.$$

Отсюда следует $\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{C_V}{T} \right)_T = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$ или $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V$.

Если p является линейной функцией T (как, например, для идеального газа или газа Ван-дер-Ваальса), то $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = 0$.

2. Методы термодинамического анализа

II.2.1.а) $dH = TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i;$

$$dF = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dN_i;$$

$$d\Phi = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i.$$

б) Выражения для элементарных приращений этих функций $d(pV)$ и $d(TS)$:

$$d(pV) = \left(\frac{\partial(pV)}{\partial V} \right)_p dV + \left(\frac{\partial(pV)}{\partial p} \right)_V dp;$$

$$d(TS) = \left(\frac{\partial(TS)}{\partial S} \right)_T dS + \left(\frac{\partial(TS)}{\partial T} \right)_S dT.$$

Они действительно являются полными дифференциалами (а сами функции потенциалами), так как их смешанные вторые производные равны между собой:

$$\frac{\partial^2(pV)}{\partial V \partial p} = 1 = \frac{\partial^2(pV)}{\partial p \partial V}; \quad \frac{\partial^2(TS)}{\partial S \partial T} = 1 = \frac{\partial^2(TS)}{\partial T \partial S}.$$

в) Соотношения Максвелла можно получить, приравнявая друг к другу смешанные производные для каждой потенциальной функции.

г) Рассматривая химический потенциал как функцию интенсивных переменных p и T :

$$\mu_i = \mu_i(p, T); \quad d\mu_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{p, N_{k \neq i}} dT + \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T, N_{k \neq i}} dp,$$

и заменяя с помощью соотношений Максвелла частные производные от μ_i , получим необходимое уравнение.

П.2.2. а) Указание: использовать соотношения

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad \text{и} \quad C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p,$$

следующие из основного уравнения термодинамики.

б) Если C_V не зависит от объема, то из п. (а) следует, что $\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} = 0$. Интегрируя по T , получим $p = A(v) + B(v)$.

П.2.3. Интегрируя выражения для dH и dS (см. задачу 2.1) сначала по T при $p = p_0$, а затем по p при $T = \text{const}$, получим

$$H(p_0; T) = H_0 + \int_{T_0}^T C_p(T) dT; \quad S(p_0; T) = S_0 + \int_{T_0}^T \frac{C_p(T)}{T} dT;$$

$$H(p; T) = H(p_0; T) + \int_{p_0}^p (V + \lambda^p) dp; \quad S(p; T) = S(p_0; T) + \int_{p_0}^p \frac{\lambda^p}{T} dp.$$

Для системы с постоянным числом частиц имеем

$$\begin{aligned} \mu(p; T) &= \Phi(p; T)/N = (H(p; T) - TS(p; T))/N = \\ &= \frac{1}{N} \left(H(p_0; T) - TS(p_0; T) + \int_{p_0}^p V dp \right) = \mu(p_0; T) + \int_{p_0}^p v dp. \end{aligned}$$

Таким образом, для нахождения $H(p; T)$, $S(p; T)$ и $\mu(p; T)$ необходимо кроме перечисленных в условиях величин знать зависимость от давления V и λ^p при температуре T .

П.2.4. Считая электронный газ идеальным, в расчете на 1 электрон $pv = k_B T$ и $u = \frac{3}{2} k_B T + \varepsilon_F$, имеем

$$s = \frac{h - \mu}{T} = \frac{1}{T} \left(W + \frac{5}{2} k_B T \right); \quad \alpha = \frac{s}{e} = \frac{k_B}{e} \left(\frac{5}{2} + \frac{W}{k_B T} \right).$$

П. 2.5. Подставляя в уравнение ТД равновесия $x_1^- = 1$; $x_1^+ = 1 - x_2$, получим $\mu_1(p^+; T) - \mu_1(p^-; T) = -RT \ln(1 - x_2)$.

При условии $x_2 \ll 1$ и малой разности давлений по обе стороны мембраны, это уравнение можно линеаризовать:

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p} \right)_T (p^+ - p^-) = RT \ln x_2.$$

Учитывая, что $(\partial \mu_1 / \partial p)_T = v_1$, получим для разбавленного раствора

$$p_{\text{ос}} = (p^+ - p^-) = n_2 RT.$$

П.2.6. Парциальное давление j -го компонента в смеси идеальных газов $p_j = x_j p$ используется в качестве переменной в дифференциальном уравнении для химического потенциала этого компонента:

$$d\mu_j(T; p; x_j) = d\mu_j(T; p_j) = -s_j dT + v_j dp_j.$$

Изменение химического потенциала при смешении

$$\Delta \mu_j = \int (d\mu_j)_{T,p} = RT \ln x_j.$$

П.2.7. Условие фазового равновесия чистого растворителя в точке $(p_0; T_0)$ имеет вид

$$\mu'_1(p_0; T_0) = \mu'_1(p_0; T_0).$$

Условие фазового равновесия растворителя с растворенной в жидкой фазе солью:

$$\mu'(p; T_0) + RT_0 \ln(1 - x_2) = \mu'_1(p; T_0).$$

Выражая изменение μ с помощью приближенной формулы

$$\Delta \mu = \mu(p; T_0) - \mu(p_0; T) \approx \frac{\partial \mu}{\partial p} \Delta p$$

и учитывая, что $(\partial \mu / \partial p) = v$, получим при $x_2 \ll 1$:

$$p - p_0 \approx - \frac{RT_0}{v_1'' - v_1'} x_2.$$

Используя уравнение Клайперона–Клаузиуса, связывающее давление и температуру в двухфазной равновесной системе с ее параметрами на линии равновесия:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_n = - \frac{r}{T(v_1'' - v_1')},$$

можно получить выражение для смещения температуры фазового равновесия:

$$T - T_0 \approx \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_n (p - p_0) \approx - \frac{RT_0^2}{r} x_2.$$

П.2.8. Из основного уравнения термодинамики следует соотношение

$$\lambda^V = \left(\frac{\partial u}{\partial V} \right)_T + p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V.$$

Так как для рассматриваемой системы давление не зависит от температуры, то

$$\frac{\partial U}{\partial V} + p = 0.$$

Используя уравнение состояния, получим $\frac{\partial U}{\partial V} = - \frac{2U}{3V}$, откуда следует, что $U = \text{const} / V^{2/3}$, $p \sim V^{-5/2}$, т.е. с уменьшением размеров системы ее внутренняя энергия и давление возрастают.

П.2.9. Используя основное уравнение термодинамики, уравнение состояния и равенство смешанных производных энтропии, можно получить

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{V}{T} \right)_T = \frac{4}{3} \cdot \frac{\partial}{\partial u} \left(\frac{u}{T} \right), \text{ из которого следует дифференциальное}$$

уравнение для внутренней энергии: $\frac{du}{u} = 4 \frac{dT}{T}.$

Интегрируя это уравнение, получим $u = AT^4$ (A – некоторая постоянная). Отсюда следует, что для единицы объема

$$\frac{du}{u} = 4 \frac{dT}{T}.$$

Примечание. Постоянная A может быть определена из закона излучения Стефана–Больцмана, связывающего плотность потока энергии теплового излучения абсолютно черного тела с его температурой $j_q = \sigma T^4$ (где σ – известная постоянная).

П.2.10. Средняя энергия осциллятора равна

$$\bar{u} = \sum_{n=1}^{\infty} hv \left(n + \frac{1}{2} \right) \exp(-nhv/(k_B T)) A.$$

Используя условие нормировки

$$\sum_{n=1}^{\infty} A \exp(-nhv/(k_B T)) = 1$$

и формулы для сумм бесконечно убывающей геометрической прогрессии и арифметико-геометрической прогрессии

$$\sum_{n=1}^{\infty} q^n = 1 / (1 - q); \quad \sum_{n=1}^{\infty} nq^n = q / (1 - q)^2; \quad q < 1,$$

можно получить

$$\bar{u} = hv \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{hv/k_B T} - 1} \right).$$

Колебательная составляющая теплоемкости одного моля идеального газа определяется соотношением

$$C_{\text{кол}} = N_A \frac{d\bar{u}}{dT} = R \left(\frac{\Theta}{T} \right)^2 \cdot \frac{1}{(e^{\Theta/T} - 1)^2},$$

где $\Theta = hv/k_B$ – характеристическая температура осцилляторов.

П.2.11. В изолированной системе как энтропия S , так и термодинамическая вероятность состояния $\mathcal{W}$ возрастают, достигая в равновесном состоянии своих максимальных значений. Это предполагает существование функциональной связи между S и $\mathcal{W}$.

Рассматривая две части системы 1 и 2 как независимые, можно записать для их совокупности из условий аддитивности энтропии $S = S_1 + S_2$, а из условия независимости вероятностей – $W = W_1 \cdot W_2$.

Тогда единственно возможный вид функциональной связи между S и W будет выглядеть следующим образом: $S = k_B \ln W$, где k_B – постоянная Больцмана, имеющая размерность Дж/кг.

3. Термодинамическое равновесие

П.3.1. Уравнение химического равновесия «жидкость – пар» с неодинаковыми давлениями фаз $\mu''(p; T) = \mu'(p_n; T)$ сравнимо с уравнением равновесия для плоской поверхности $\mu''(p_n; T_n) = \mu'(p_n; T_n)$. Вычитая из первого уравнения второе и разлагая малые разности в ряд Тейлора, ограничимся первым членом разложения:

$$\frac{\partial \mu''}{\partial p}(p - p_n) + \frac{\partial \mu''}{\partial T}(T - T_n) = \frac{\partial \mu'}{\partial T}(T - T_n).$$

Поскольку $\partial \mu / \partial p = v$, $\partial \mu / \partial T = -s$ и $s'' - s' = r/T$, то получим искомого уравнение связи между перегревом $T - T_n$ и капиллярным перепадом давления $p - p_n = 2\sigma/a$.

П.3.2. Используя основное уравнение термодинамики с учетом работы сил электрического поля ($dU = TdS - pdV + \phi dQ_e + \mu dN$, где элементарный электрический заряд $dQ_e = -e dN$, $-e$ – заряд электрона), в случае изолированной системы двух твердых тел получим частное условие химического равновесия $\mu_1 - e\phi_1 = \mu_2 - e\phi_2$, откуда следует выражение для контактной разности потенциалов:

$$V_k = \phi_2 - \phi_1 = (\mu_2 - \mu_1) / e.$$

П.3.3. В адиабатическом процессе $TdS = dh - dp/\rho = 0$. Выражение для дифференциала энтальпии в переменных $(p; T)$ имеет вид

$$\begin{aligned} dh(p, T) &= (\partial h / \partial T)_p dT + (\partial h / \partial p)_T dp = \\ &= c_p dT + \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp. \end{aligned}$$

В поле сил тяжести $dp = -\rho g dz$, $v = 1/\rho$. Отсюда получим выражение для адиабатического градиента температуры в поле гравитационных сил

$$\frac{dT}{dz} = -\frac{g}{c_p} \alpha_p T, \text{ где } \alpha_p = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \text{ есть коэффициент термического}$$

расширения. В частности, для идеального газа $\alpha_p T = 1$, и адиабатический градиент равен $(dT/dz) = -g/c_p$.

П.3.4. Состояние ТД равновесия смеси из n компонент при постоянных значениях давления и температуры соответствует минимуму изобарно-изотермического потенциала

$$d(\Phi)_{p,T} = \sum_{k=1}^n \mu_k dN_k = 0,$$

где μ_k – химический потенциал моля k -й компоненты. Изменение числа молей dN_k k -й компоненты в результате химической реакции пропорционально стехиометрическому коэффициенту v_k в уравнении химической реакции:

$$\sum_{k=1}^n v_k A_k = 0, \text{ т.е. } \sum_{k=1}^n v_k \mu_k = 0.$$

Химический потенциал μ_k k -й компоненты есть

$$\mu_k = \mu_k(T) + RT \ln(p_k/p_0),$$

где p_k – парциальное давление, p_0 – стандартное давление, $\mu_k(T) = \mu_k(p_0; T)$ – химический потенциал при стандартном давлении и температуре T . Подставляя это выражение в уравнение равновесия, получим

$$\Delta\mu + RT \sum_{k=1}^n v_k \ln a_k = 0; \quad a_k = \frac{p_k}{p_0}; \quad \Delta\mu = \sum_{k=1}^n v_k \mu_k(T).$$

Последнее выражение приводится к виду

$$\prod_{k=1}^n a_k^{v_k} = \exp(-\Delta\mu(T)/RT).$$

Здесь $\Delta\mu(T) = \Delta h_0 - T\Delta s_0 + \Delta c_p(T - T_0 - \ln(T/T_0))$.

П.3.5. Из выражения для химического потенциала $\mu = h - Ts$ и энтальпии $h = \varepsilon_0 + (5/2)kT$ одноатомного классического газа электронов следует выражение для энтропии электронного газа:

$$s = \frac{5}{2}kT + \varepsilon_0 - \mu.$$

Поскольку

$$-\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = s; \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = v = \frac{1}{n_e}; \quad p_e = n_e kT,$$

то, интегрируя эти уравнения с найденным выражением для энтропии сначала вдоль изобары, а затем по изотерме, получим искомое выражение.

П.3.6. Рассматривая ионизацию атомов как химическую реакцию $\alpha \leftrightarrow i + e$, запишем выражение для константы химического равновесия:

$$\frac{p_e p_i}{p_\alpha p_0} = K(T) = \exp\left(-\frac{\Delta\mu(T)}{RT}\right),$$

где p_0 – давление в стандартных условиях (0,1 МПа); $\Delta\mu$ – изменение химического потенциала в результате реакции в расчете на один электрон.

Поскольку $\Delta\mu = \Delta h - T\Delta s$, здесь $\Delta h = (5/2)kT + I$, $\Delta c_p = (5/2)k$, $\Delta s = \Delta c_p \ln T + \text{const}$ и парциальное давление для каждого компонента описывается уравнением состояния идеального газа $p_i = n_i kT$, то в итоге получаем уравнение Саха

$$\frac{n_e n_i}{n_\alpha} = CT^{3/2} \exp\left(-\frac{I}{kT}\right)$$

с точностью до константы C .

П.3.7. Поскольку в закрытой ТС $dU = TdS - pdV$, то применительно к малым конечным отклонениям переменных S и V , получим для минимальной работы $\delta L_{\min}$, являющейся причиной этих отклонений, выражение

$$\delta L_{\min} = \int_{T_0}^T T dS - \int_{p_0}^p p dV - T_0 \delta S + p_0 \delta V;$$

$$\delta L_{\min} = \frac{T + T_0}{2} \delta S - \frac{p + p_0}{2} \delta V - T_0 \delta S + p_0 \delta V = \frac{1}{2} [\delta T \delta S - \delta p \delta V] > 0.$$

Отсюда при $V = \text{const}$, $T \delta S = C_V \delta T$, получим $C_V > 0$. Для изобарного процесса $p = \text{const}$, $T \delta S = C_p \delta T$, имеем $C_p > 0$. Если $T = \text{const}$, то $\delta p = (\partial p / \partial V)_T \delta V$, и $-(\partial p / \partial V)_T > 0$, а для адиабатического процесса $S = \text{const}$, $\delta p = (\partial p / \partial V)_S \delta V$ получим $-(\partial p / \partial V)_S > 0$.

П.3.8. Рассмотрим изолированную неравновесную систему, состоящую из двух подсистем с различающимися температурами $T_1 > T_2$. В процессе перехода элементарного количества тепла $dQ_{1 \leftarrow 2}$ от менее нагретого тела к более нагретому изменение энтропии равно

$$dS = dQ_{1 \leftarrow 2} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = - \frac{dQ_{1 \leftarrow 2}}{T_2} \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right) = - \frac{dL_{\min}}{T_2}.$$

Здесь $dL_{\min}$ – минимальная затрачиваемая внешняя работа, равная элементарной работе обратимого цикла Карно. Если температура T_2 второго тела незначительно отклоняется от равновесного значения T_0 , то в результате имеем $\delta S = -\delta L_{\min}/T_0$, и выражение для вероятности отклонения системы от состояния термодинамического равновесия

$$P = A \exp \frac{\Delta S}{k_B} = A \exp \left(- \frac{\delta L_{\min}}{k_B T_0} \right).$$

П.3.9. Выбирая в качестве независимых ТД переменных выделенной малой подсистемы ее объем V и температуру T , запишем выражение для малых отклонений зависимых переменных:

$$\begin{aligned} \delta S &= \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \delta V = \frac{C_V}{T} \delta T + \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \delta V; \\ \delta p &= \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \delta V + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \delta T. \end{aligned}$$

Вызывающая отклонение минимальная флуктуационная работа равна

$$\delta L_{\min} = \frac{1}{2} [\delta T \delta S - \delta p \delta V] = \frac{1}{2} \left[\frac{C_V}{T} (\delta T)^2 - \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T (\delta V)^2 \right].$$

Подставляя полученное выражение в соотношение для вероятности флуктуации (см. решение задачи 3.8), получим искомое решение.

П.3.10. Поскольку обобщенные силы X и Y являются функциями обобщенных координат x и y , то

$$dX = \frac{\partial X}{\partial x} dx + \frac{\partial X}{\partial y} dy \quad \text{и} \quad dY = \frac{\partial Y}{\partial x} dx + \frac{\partial Y}{\partial y} dy.$$

Из второго уравнения при $Y = \text{const}$ получим $(dy)_Y = -\frac{\partial Y / \partial x}{\partial Y / \partial y} (dx)_Y$. Подставив это выражение в первое уравнение, получим $\left(\frac{\partial X}{\partial x} \right)_Y = \left(\frac{\partial X}{\partial x} \right)_y + \left(\frac{\partial X}{\partial y} \right)_x \left(\frac{\partial Y}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial y}{\partial Y} \right)_x$. Из условия потенциальности функции F следует $(\partial Y / \partial x)_y = (\partial X / \partial y)_x$ и искомые неравенства (при $(\partial Y / \partial y)_x < 0$).

Рассмотрим далее полный дифференциал энтальпии: $dH = TdS + Vdp$. Здесь $X = T$, $Y = V$, $x = S$, $y = p$. При $(\partial V / \partial p)_S < 0$ имеем $(\partial T / \partial S)_V > (\partial T / \partial S)_p$. Первое неравенство выражает условие устойчивости равновесия (см. задачу 3.7), а второе несложно преобразовать к виду $T(\partial S / \partial T)_V < T(\partial S / \partial T)_p$, т.е. $C_p > C_V$.

П.3.11. Уравнения движения поршня массой m и площадью сечения Ω (рис. П.3.1) имеет вид: $m\ddot{x} = (p_1 - p_2)\Omega$. Для малого отклонения от состояния равновесия имеют место соотношения:

$$p_1 - p_2 = \delta p_1 - \delta p_2$$

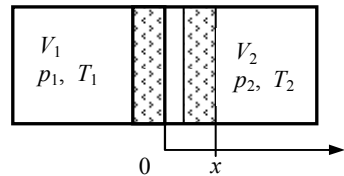


Рис. П.3.1

$$\text{и} \quad \delta p(v, T) = \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T dv + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dT.$$

Используя определение удельного объема и условие сохранения полного объема, можно преобразовать уравнение движения к виду:

$$m\ddot{x} = \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \frac{\Omega^2 x}{m_{12}} + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v (T_1 - T_2), \quad \text{где} \quad m_{12} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}.$$

Преобразуем уравнение Ньютона–Рихмана, выразив разность температур через скорость движения поршня:

$$T_1 - T_2 = \frac{1}{k} \frac{dQ_{12}}{dt} = -\frac{1}{k} T_1 \frac{ds_1}{dV_1} \frac{dV_1}{dt} = -\frac{1}{k} l_V \Omega \dot{x}.$$

Тогда уравнение движения в итоге примет вид:

$$m\ddot{x} + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \frac{\Omega l_V}{k} \dot{x} - \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \frac{\Omega^2}{m_{12}} x = 0.$$

Условие устойчивости соответствует затухающим колебаниям поршня:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T < 0; \quad l_V > 0.$$

Если хотя бы одно из этих условий не выполняется, то колебания поршня могут с течением времени нарастать.

П.3.12. В состоянии равновесия тела с полем излучения равны как температуры тела и излучения, так и тепловые потоки поглощенного и собственного излучения тела ($q_{\text{полг}} = q_{\text{соб}}$). Равновесное поле излучения создает на поверхности тела плотность потока энергии $q_{\text{пад}} = \sigma T^4$ и так как $q_{\text{полг}} = q_{\text{пад}} \cdot A$, то отсюда получим соотношение $B = A$ (закон Кирхгофа).

4. Фазовые переходы

П.4.1. $v_k = 3b$; $T_k = 8a/(27bR)$; $p_k = a/(27b^2)$; $z_k = 3/8$.

П.4.2. В уравнении Клайперона–Клаузиуса

$$\frac{dp}{dT} = \frac{r}{T(v'' - v')}$$

при низком давлении пар можно считать идеальным газом и пренебречь удельным объемом жидкости $v' \ll v'' = RT/\rho$. Тогда $dp/p = r dT/(RT^2)$. При $r = \text{const}$ после интегрирования получим $\ln p = -r/(RT) + \text{const}$.

П.4.3. Поскольку фазовый переход осуществляется при постоянном давлении, то теплота фазового перехода r равна разности энтальпий пара и воды $r = h'' - h'$. На линии насыщения имеем

$$\frac{dr}{dT} = \frac{dh''}{dT} - \frac{dh'}{dT}.$$

Поскольку $dh = Tds + vdp$ и $Tds = cdT$, то вдоль линии насыщения $(dr/dT) = c'' - c' + (v'' - v')(dp/dT)$. Используя соотношение Максвелла, для теплоемкости на линии насыщения можно получить:

$$c = T \frac{ds}{dT} = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p + T \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T \frac{dp}{dT} = c_p - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \frac{dp}{dT}.$$

Тогда

$$\begin{aligned} \frac{dr}{dT} &= c'' - c' + \left[v'' - v' - T \left(\frac{\partial(v'' - v')}{\partial T} \right)_p \right] \frac{dp}{dT} = \\ &= c'' - c' + \left[1 - \left(\frac{\partial \ln(v'' - v')}{\partial \ln T} \right)_p \right] \frac{r}{T}. \end{aligned}$$

В частности, при низком давлении $v' \ll v'' = RT/\rho$, и тогда $(dr/dT) = c''_p - c'_p$. Теплоемкость жидкости обычно выше, чем теплоемкость пара, поэтому теплота испарения убывает с ростом температуры.

П.4.4. Используя уравнение Клайперона–Клаузиуса, получим $(dp/dT)_{\text{пл}} = -13,4 \text{ МПа/К}$.

П.4.5. Работа кругового процесса равна площади цикла в координатах p, v или T, s . Для элементарного цикла из условия задачи имеем $(v'' - v')dp = (s'' - s')dT$. Отсюда дифференциальное уравнение для линии насыщения:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_H = \frac{s'' - s'}{v'' - v'} = \frac{r(T_H)}{T_H(v''(T_H) - v'(T_H))},$$

где индексы «'» «''» обозначают жидкость и пар соответственно на линии насыщения.

П.4.6. а) Уравнение спинодали в параметрической форме (с обобщенным объемом в качестве параметра):

$$\pi = \frac{3\omega - 2}{\omega^2}; \quad \tau = -\frac{(3\omega - 1)^2}{4\omega^3}.$$

б) Согласно второму началу термодинамики работа изотермического кругового процесса *abodea* равна нулю (см. рис. к задаче) и, следовательно,

$$\pi(\omega_2 - \omega_1) = \int_{\omega_1}^{\omega_2} \left(\frac{8\tau}{3\omega - 1} - \frac{3}{\omega^2} \right) d\omega$$

$$\text{или} \quad \pi(\omega_2 - \omega_1) = \frac{8\tau}{3} \ln \frac{3\omega_2 - 1}{3\omega_1 - 1} + 3 \left(\frac{1}{\omega_2} - \frac{1}{\omega_1} \right). \quad (\text{П.4.1})$$

С другой стороны, для точек *a* и *e* (жидкость и пар на линии насыщения) имеем:

$$\pi = \frac{8\tau}{3\omega_1 - 1} - \frac{3}{\omega_1^2} = \frac{8\tau}{3\omega_2 - 1} - \frac{3}{\omega_2^2}. \quad (\text{П.4.2})$$

Из уравнений (П.4.1) и (П.4.2), исключая π и τ , получим трансцендентное отношение между объемами жидкости ω_1 и насыщенного пара ω_2 :

$$\ln \frac{3\omega_2 - 1}{3\omega_1 - 1} = \frac{\omega_2 - \omega_1}{\omega_2 + \omega_1} \left(2 + \frac{1}{3\omega_1 - 1} + \frac{1}{3\omega_2 - 1} \right).$$

Далее определим давление и температуру на линии насыщения:

$$\pi = \frac{3\omega_1\omega_2 - \omega_1 - \omega_2}{(\omega_1\omega_2)^2}, \quad \tau = \frac{(\omega_1 + \omega_2)(3\omega_1 - 1)(3\omega_2 - 1)}{8(\omega_1\omega_2)^2}.$$

П.4.7. Для кругового процесса в окрестности тройной точки (рис. П.4.1) имеем:

$$\oint dQ = r_{\text{пл}} + r_{\text{исп}} - r_{\text{суб}} = 0.$$

Поскольку в соответствии со вторым началом термодинамики работа изотермического цикла равна нулю, отсюда для теплоты сублимации имеем:

$$r_{\text{суб}} = r_{\text{исп}} + r_{\text{пл}}.$$

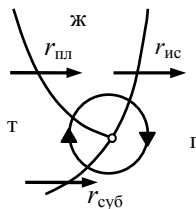


Рис. П.4.1

П.4.8. Подставив численные значения соответствующих параметров в уравнение Клайперона–Клаузиуса, можно получить при $T_{\text{пл}} = 273 \text{ К}$ $(dp/dT)_{\text{пл}} = -13,4 \text{ МПа/К}$. Таким образом, с увеличением давления температура плавления льда понижается.

П.4.9. Уравнение связи перегрева поверхности $\Delta T = T_{\text{с}} - T_{\text{н}}$ относительно температуры насыщения с критическим радиусом парового зародыша a имеет вид

$$\Delta T = \frac{2\sigma T_{\text{н}} v''}{ar}.$$

При низких давлениях пар можно считать идеальным газом,

$$v'' = \frac{RT_{\text{н}}}{p} \quad \text{и} \quad \Delta T = \frac{2\sigma RT_{\text{н}}^2}{arp}.$$

Можно заметить, что перегрев ΔT возрастает по мере уменьшения давления. При $p_{\text{н}} = 0,1 \text{ МПа}$, $T_{\text{н}} = 373 \text{ К}$, $v'' = 1,72 \text{ м}^3/\text{кг}$ ($R = 462 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$), $r = 2,26 \cdot 10^6 \text{ Дж/кг}$, $\sigma = 60 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}$ и $\Delta T = 5^\circ$ получим $a = 6,8 \text{ мкм}$. Если $p_{\text{н}} = 0,007 \text{ МПа}$, $T_{\text{н}} = 313 \text{ К}$, $\sigma = 69 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}$ и $a = 6,8 \text{ мкм}$, то $\Delta T = 65^\circ$.

П.4.10. При длительном кипении жидкости происходит «истощение» крупных центров, поверхность обедняется центрами парообразования. В действие включаются так называемые «потенциально активные центры» с меньшими характерными размерами, вследствие чего перегрев поверхности увеличивается.

П.4.11. Основное уравнение термодинамики в приложении к магнетику $TdS = dU - HdB$ преобразуем к виду для потенциала F (свободная энергия) в координатах T, B : $dF = -SdT + HdB$.

Отсюда, используя свойство потенциала $H = \partial F / \partial B$, для критического поля получим

$$H_{\text{кр}} = \frac{F_n - F_s}{B_{\text{кр}}},$$

поскольку в сверхпроводнике $B = 0$.

С другой стороны, $S = -\partial F / \partial T$ и для разности энтропий в n и s состояниях

$$S_n - S_p = -\frac{\partial(F_n - F_s)}{\partial T} = -B_{\text{кр}} \frac{dH_{\text{кр}}}{dT}.$$

При $H_{\text{кр}} = H_0(1 - T^2 / T_{\text{кр}}^2)$ и $B_{\text{кр}} = \mu_0 H_{\text{кр}}$ получаем

$$S_n - S_p = \mu_0 H_0^2 \frac{2T}{T_{\text{кр}}^2} (1 - T^2 / T_{\text{кр}}^2), \text{ откуда теплота фазового пере-}$$

хода

$$r_{sn} = T(S_n - S_p) = \mu_0 H_0^2 \frac{2T^2}{T_{\text{кр}}^2} (1 - T^2 / T_{\text{кр}}^2).$$

П.4.12. Поскольку объем жидкости остается постоянным при растяжении поверхности, то дифференциал свободной энергии равен $dF = -SdT + \sigma d\Omega$. Отсюда, используя свойства потенциала, получим

$$\frac{\partial S}{\partial \Omega} = -\frac{d\sigma}{dT},$$

и теплота изотермического увеличения поверхности

$$l_{\Omega} = T \frac{\partial S}{\partial \Omega} = -T \frac{d\sigma}{dT} > 0,$$

поскольку поверхностное натяжение σ убывает с ростом температуры.

5. Термодинамика потока

П.5.1. а) Умножая уравнение сохранения импульса на скорость, получим уравнение сохранения механической энергии:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{w^2}{2} \right) = -\frac{w}{\rho} \cdot \frac{dp}{dz} - i - i_{\text{тр}}, \quad (\text{П.5.1})$$

где $i = fw$ – работа против внешних сил; $i_{\text{тр}} = f_{\text{тр}} w$ – работа против сил трения (в единицу времени и на единицу массы).

В уравнении (П.5.2) перейдем от дифференциала к полной производной:

$$\frac{dh}{dt} = \dot{q}' - \frac{1}{\rho} \cdot \frac{dp}{dt}, \quad (\text{П.5.2})$$

где $\dot{q}' = \dot{q} + q_{\text{тр}}$ – полная теплота, подводимая к 1 кг газа в единицу времени от внешнего источника и вследствие трения. Исключая из полученных уравнений слагаемые, содержащие давление, получим

$$\frac{d}{dt} \left(h + \frac{w^2}{2} \right) = \dot{q} - i.$$

б) Без совершения полезной работы в адиабатическом потоке сохраняется сумма удельной энтальпии и кинетической энергии:

$$h + w^2 / 2 = h_0 = \text{const},$$

где h_0 – энтальпия «торможения», т. е. энтальпия при давлении и температуре заторможенного потока (p_0 ; T_0 ; $w = 0$).

В случае идеального газа $h_0 - h = c_p(T_0 - T)$, для адиабатического процесса $\rho = \rho_0 \Theta^n$ (где $\Theta = T / T_0$, $n = c_p / R$). Массовый расход газа определяется соотношением $\dot{M} = \rho w \Omega$ (где Ω – площадь поперечного сечения канала). Скорость потока

$$w = \sqrt{2c_p T_0 (1 - \Theta)}.$$

Отсюда

$$\dot{M} = \rho_0 \sqrt{2c_p T_0} \Omega \Theta^n \sqrt{(1 - \Theta)} = \text{const}.$$

Для минимального критического сечения

$$\Theta_{\text{кр}} = 2n / (1 + 2n) = 2 / (1 + k); \quad p_{\text{кр}} / p_0 = \Theta_{\text{кр}}^{c_p / R} = \Theta_{\text{кр}}^{k / (k-1)}.$$

в) Местная скорость течения в критическом сечении

$$w_{\text{кр}} = \sqrt{2c_p T_0 (1 - \Theta_{\text{кр}})} = \sqrt{kRT_{\text{кр}} / \dot{M}}.$$

П.5.2. $T = 250$ К. Термометр покажет температуру, близкую к начальной температуре.

П.5.3. В системе координат, связанной с самолетом, торможение набегающего потока воздуха описывается уравнением энергии $h + w^2/2 = h_0$. Считая воздух идеальным газом, для которого $h_0 - h = c_p(T_0 - T)$, получим

$$\frac{T_0}{T} = 1 + \frac{w^2}{2c_p T} = 1 + \frac{k-1}{2} M^2,$$

где $M = w/a$ – число Маха; $a = \sqrt{kRT}$ – адиабатическая скорость звука.

Для воздуха $k = 1,40$. При $M = 1$ увеличение относительной температуры при торможении равно

$$T_0/T = 1,2.$$

П.5.4. $p_n = 4,0$ МПа; $T = 250$ °С.

П.5.5. а) Из основного уравнения термодинамики следует, что $(\partial T / \partial p)_h = -(\lambda^p + v) / c_p$. С помощью соотношений Максвелла можно показать, что $\lambda^p = -T(\partial v / \partial T)_p$. Отсюда для коэффициента Джоуля–Томсона получается выражение:

$$j = \frac{1}{c_p} \left(T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v \right) = \frac{v}{c_p} (\alpha_p T - 1).$$

б) Для идеального газа $\alpha_p = 1/T$ и, следовательно, $j = 0$.

в) Используя для нахождения производной $(\partial v / \partial T)_p$ уравнение Ван-дер-Ваальса, получим необходимое выражение для j .

$$г) \quad p_j = 2a / (bv_j) - 3a / v_j^2.$$

д) Используя условие экстремума $(\partial p_j / \partial v_j)_0 = 0$, получим $v_{0j} = 3b = v_{кр}$; $p_{0j} = a/(3b^2) = 9p_{кр}$; $T_{0j} = 8a/(9bR) = 3T_{кр}$.

П.5.6. Если кинетическая энергия струи воды, истекающей из щели, мала по сравнению с ее энтальпией, то процесс адиабатиче-

ского дросселирования (без совершения полезной работы) можно считать изохалатическим, $h = \text{const}$:

$$u_1 + p_1 v_1 = u_2 + p_2 v_2.$$

Если $v_1 \cong v_2$, то $u_2 - u_1 = (p_1 - p_2)v_1 > 0$, и внутренняя энергия воды при дросселировании увеличивается. Повышение температуры воды составляет величину

$$T_2 - T_1 = \frac{(p_1 - p_2)v_1}{c_V} = \frac{(20 - 0,1)10^6 10^{-3}}{4,2 \cdot 10^3} = 4,7 \text{ К}.$$

6. Термодинамический анализ процессов преобразования энергии

П.6.1. Указание. Представить произвольный цикл в виде совокупности элементарных циклов Карно; воспользоваться теоремой Карно, представив доказываемое соотношение в виде

$$\dot{Q} = q_V V = KV(T_{\text{я}} - T_1).$$

П.6.2. Максимальная работа совершается в обратимом процессе. Единственно возможный обратимый процесс, исключающий теплообмен газа с окружающей средой при конечной разности температур, состоит из адиабатического участка $1 \rightarrow 2'$ и изотермы $2' \rightarrow 2$ (рис. П.6.1) при температуре окружающей среды. Работа расширения в адиабатическом процессе равна убыли внутренней энергии $L_{1 \rightarrow 2'} = U_1 - U_{2'}$, а в изотермическом — убыли свободной энергии $L_{2' \rightarrow 2} = F_{2'} - F_2$. Кроме того, над окружающей средой производится работа изменения объема при давлении p' , равная $p'(V_2 - V_1)$. В итоге получается выражение:

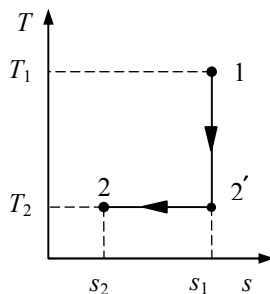


Рис. П.6.1

$$L_{\text{max}} = -\Delta U + T'\Delta S - p'\Delta V.$$

П.6.3. В изобарическом процессе 3—4—1 (см. рис. 6.25 к задаче) к 1 кг рабочего тела подводится теплота $q_1 = h_1 - h_3 = c_p(T_1 - T_2) + r_1$

(r_1 – теплота испарения при температуре T_1). Изменение энтропии при этом равно

$$s_1 - s_3 = c_p \ln(T_1 / T_2) + r_1 / T_1. \quad (\text{П.6.1})$$

Работа в адиабатическом процессе расширения пара в турбине 1–2 равна $l = h_1 - h_2 = c_p(T_1 - T_2) + r_1 - x_2 r_2$ (r_2 – удельная теплота испарения при температуре T_2 ; x_2 – массовое паросодержание на выходе из турбины в точке 2. Энтропия в точке 2 равна

$$s_2 = s_3 + r_2 x_2 / T_2. \quad (\text{П.6.2})$$

Поскольку $s_1 = s_2$, то из уравнений (П.6.1) и (П.6.2) можно найти x_2 и l :

$$x_2 = \frac{T_2}{r_2} \left(c_p \ln \frac{T_1}{T_2} + \frac{r_1}{T_1} \right); \quad l = c_p \left(T_1 - T_2 - T_2 \ln \left(\frac{T_1}{T_2} \right) \right) + r_1 \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right).$$

Термодинамический КПД η_t цикла Ренкина получим, подставив в $\eta_t = \frac{l}{q_1}$ значения l и q_1 .

П.6.4. а) Полный дифференциал энергии Гиббса открытой системы, совершающей внешнюю электрическую работу εdQ_e , равен:

$$d\Phi = -SdT + Vdp - \varepsilon dQ_e.$$

При постоянном давлении и постоянной температуре отсюда следует, что эдс топливного элемента определяется выражением

$$\varepsilon = - \frac{d\Phi}{dQ_e},$$

где dQ_e – элементарный электрический заряд, прошедший через внешнюю цепь. В водородно-кислородном топливном элементе в расчете на 1 моль окислителя O_2 перетекает заряд, равный заряду 4-х молей электронного газа $\Delta Q_e = 4N_A e$, т.е.

$$\varepsilon = - \frac{\Delta\Phi}{4N_A e}.$$

$$\text{б)} \quad \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta S}{4N_A e}; \quad \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p} \right)_T = - \frac{\Delta V}{4N_A e},$$

где ΔV и ΔS – изменение объема и энтропии веществ, участвующих в химической реакции. Если вода удаляется в парообразной форме, то

$$\Delta V = 2V_{\text{H}_2\text{O}} - (2V_{\text{H}_2} + V_{\text{O}_2}) \approx -\frac{RT}{p} < 0.$$

в)
$$\eta_t = \frac{L}{Q_p} = \frac{\Delta\Phi}{\Delta H} = 1 + \frac{T\Delta S}{Q_p}.$$

П.6.5. Для изоэнтропного обратимого процесса в открытой системе $(dI)_s = -(dh)_s$. При одинаковом перепаде давления внутренний КПД равен отношению работ политропного и изоэнтропного процессов:

$$\eta_{0i} = \frac{(\partial h / \partial p)_x}{(\partial h / \partial p)_s}.$$

Для идеального газа $dh = c_p dT$ и $\partial h / \partial p = c_p (\partial T / \partial p)$. Используя уравнение состояния идеального газа $pV = RT$, уравнение адиабаты $pV^{c_p/c_V} = \text{const}$ и политропы идеального газа $pV^n = \text{const}$, получим:

$$\eta_{0i} = (1 - n^{-1})(1 - c_V / c_p)^{-1}.$$

П.6.6. Работа, совершаемая 1 кг рабочего тела в обратимом адиабатическом процессе, равна убыли энтальпии $l_{1,2} = h_1 - h_2$.

а) Для аналогичного необратимого процесса $l_{1,2'} = h_1 - h_{2'}$; $l_{1,2'} = l_{1,2} - T_2 \Delta s$, где Δs – увеличение энтропии за счет необратимых процессов.

б) Приращение сухости пара можно найти из уравнения $r_2 \Delta x = T_2 \Delta s$ (где r_2 – теплота парообразования при температуре насыщенного пара T_2):

$$\Delta x = \frac{T_2 \Delta s}{r_2} = \frac{(1 - \eta_{0i}) l_{1,2}}{r_2}; \quad \eta_{0i} = \frac{l_{1,2'}}{l_{1,2}} = 1 - \frac{T_2 \Delta s}{l_{1,2}} = 1 - r_2 \frac{\Delta x}{(h_1 - h_2)}.$$

П.6.7. Согласно первому началу ТД работа кругового процесса (на 1 кг) равна $l = \oint dq = q_1 - q_1$. К 1 кг рабочего тела подводится теплота $q_1 = h_1 - h_3 = c'_p \Delta T + r_1$ ($\Delta T = T_1 - T_2$, r_1 – теплота испарения при температуре T_1) в парогенераторе и отводится теплота $q_2 = h_2 - h_3 = r_2 x_2$ в конденсаторе. Сухость пара в конце процесса расширения для обратимого процесса определим из условия изоэнтропичности:

$$c'_p \ln \frac{T_1}{T_2} + \frac{r_1}{T_1} = \frac{r_2 x_2}{T_2}, \text{ откуда получим } x_2 = \frac{T_2}{r_2} \left(c'_p \ln \frac{T_1}{T_2} + \frac{r_1}{T_1} \right).$$

Окончательно для КПД цикла Ренкина получим выражение

$$\eta_t = \left(\frac{T_2}{T_1} + \frac{c'_p T_2}{r_1} \ln \frac{T_1}{T_2} \right) \left(1 + \frac{c'_p \Delta T}{r_1} \right)^{-1}.$$

Работа расширения двухфазной смеси $dl = -v dp = -[v'x + v'(1-x)]dp$, а для пара $dl'' = -v''x dp$. Поскольку $v'' \gg v'$, то влага в турбине практически работы не производит.

П.6.8. Для изобарического процесса в проточной системе первое начало имеет вид $dQ = Gdh$, где G – массовый расход теплоносителя; h – удельная энтальпия. В однофазной области течения

$dh = \bar{c}_p dT$, $dQ = G\bar{c}_p dT$; в двухфазной области $h = h''x + h'(1-x)$ (h'' , h' – энтальпии воды на линии насыщения, x – массовое расходное паросодержание) и

$dh = (h'' - h')dx = rdx$, $dQ = Grdx$, $T = T_n$ (r – теплота испарения, T_n – температура насыщения). Процесс передачи теплоты в парогенераторе может быть представлен диаграммой в координатах (T, Q) (рис. П.6.2).

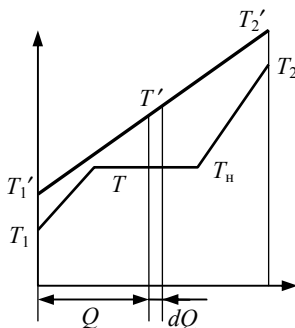


Рис. П.6.2

П.6.9. С отбором пара теряется часть работы Δl , но получается выигрыш в теплоте Δq , затрачиваемой на подогрев питательной воды: $\Delta q = h_4 - h_3$. Потеря работы при отборе эквивалентна работе адиабатического сжатия двухфазной смеси в процессе 4'4 и равна $dl = h_4 - h_{4'}$.

П.6.10. Работа сжатия 1 кг воды, поскольку объем изменяется незначительно, равна $l_c = v'(p_1 - p_2)$. При $v' = 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$, $p_1 = p_2 = 10 \text{ МПа}$ получим $l_c = 1,0 \cdot 10^4 \text{ Дж/кг}$. Повышение температуры при сжатии воды $\Delta T_c = v' \Delta p / c_v \approx 2,5^\circ$.

Мощность питательного насоса мала по сравнению с мощностью турбины, и в этом заключается большое преимущество пароводяного цикла по сравнению с газотурбинным.

П.6.11. Тепловая мощность активной зоны ядерного реактора $\dot{Q} = q_V V = KV(T_{\text{я}} - T_1)$, где K – некоторый эффективный коэффициент теплопередачи от ядерного топлива к рабочему телу.

Электрическая мощность на валу турбины

$$P = \dot{Q} \eta_i \eta_{0i} = KV \eta_{0i} \left(1 - \frac{T_{\text{я}}}{T_2} \right) (T_{\text{я}} - T_1)$$

имеет максимум в зависимости от T_1 (при постоянном объеме V активной зоны) при $(T_1)_{\text{опт}} = (T_{\text{я}} T_2)^{1/2}$.

Например, для топлива UO_2 с $T_{\text{я}} = 2000 \text{ К}$ и $T_2 = 300 \text{ К}$ получим $(T_1)_{\text{опт}} = 773 \text{ К} = 500^\circ \text{С}$.

П.6.12. Стоимость тепла, вырабатываемого тепловым насосом, включает капитальную составляющую и стоимость затраченной электроэнергии $c_q = c_k / (\varphi t_0) + c_3 \eta_T$, где $\eta_T = 1 - T_2/T_1$, t_0 – период окупаемости (нормативный). Пусть $T_2 = -10^\circ \text{С}$, $T_1 = 20^\circ \text{С}$ и $\eta_T = 0,1$. При $c_3 = 1 \text{ коп.}/(\text{кВт} \cdot \text{ч}(\text{э}))$, $c_q = 0,5 \text{ коп.}/(\text{кВт} \cdot \text{ч}(\text{т}))$, $\varphi = 0,8$ и $t_0 = 10 \text{ лет}$ получим предельную капитальную стоимость $C_k = 245 \text{ руб.}/\text{кВт}(\text{т})$ установленной тепловой мощности.

7. Термодинамическое описание необратимых процессов

П.7.1. а) Элементарная работа, совершаемая источником тока по созданию магнитного поля и намагничиванию сердечника за время dt , равна

$$\delta L = \varepsilon I dt, \quad (\text{П.7.1})$$

где I – ток, протекающий через обмотку соленоида; ε – эдс индукции. В соответствии с законом индукции $\varepsilon = nS \frac{dB}{dt}$ (n – число витков в обмотке соленоида; S – площадь сечения сердечника; B – модуль вектора магнитной индукции). Согласно теореме о циркуляции вектора напряженности магнитного поля H , для соленоида имеем: $HI = nI$ (где l – длина соленоида). Учитывая, что величина магнитной индукции связана с напряженностью H магнитного поля и намагниченностью M вещества сердечника соотношением $B = \mu_0 H + M$ (μ_0 – магнитная проницаемость вакуума), и подставляя приведенные выше соотношения для ε , I и B в выражение (П.7.1), получим:

$$\delta L = V \left(\int_0^H d \left(\frac{\mu_0 H^2}{2} \right) + \mu_0 \int_0^M H dM \right), \quad (\text{П.7.2})$$

где $V = lS$ – объем сердечника, находящегося в магнитном поле соленоида.

Первое слагаемое в правой части выражения (П.7.2) соответствует работе по созданию магнитного поля в вакууме, а второе – работе намагничивания сердечника.

б) Если рассматривать цикл перемангничивания, то первое слагаемое в выражении (П.7.2) будет равно нулю и тогда

$$L_0 = \mu_0 V \oint H dM = V \oint H dB.$$

Эта работа равна площади, ограниченной кривой перемангничивания, умноженной на объем сердечника. Из-за необратимых процессов, происходящих при выполнении цикла перемангничивания, она превращается в теплоту.

П.7.2. Работа по зарядке конденсатора может быть определена через работу по переносу элементарного заряда dQ_e между обкладками конденсатора разностью потенциалов u :

$$\delta L = u dQ_e.$$

Разность потенциалов можно выразить через вектор напряженности электрического поля $\vec{E}$ между обкладками и расстояние между обкладками l :

$$u = \int_0^h \vec{E} d\vec{r} = Eh,$$

а величину перенесенного заряда (в расчете на единицу площади сечения S диэлектрика) связать с изменением величины вектора электрического смещения $\vec{D}$: $dQ_e/S = h \cdot D$.

Тогда для работы, совершаемой источником тока по зарядке конденсатора, легко получить:

$$L = V \int \vec{E} d\vec{D} = V \int \epsilon_0 \vec{E} d\vec{E} + V \int \vec{E} d\vec{P}, \quad (\text{П.7.3})$$

где $V = hS$ – объем диэлектрика; $\vec{P}$ – вектор поляризации диэлектрика, связанный с векторами электрического смещения и напряженности соотношением $\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$ (ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума). Первое слагаемое в правой части соотношения (П.7.3) соответствует работе по созданию электрического поля в вакууме. Второе слагаемое соответствует работе по электризации диэлектрика. В расчете на единицу объема она равна:

$$l = \int_0^P \vec{E} d\vec{P}.$$

П.7.3. Модуль упругости твердого тела по определению

$$E = \left(\frac{d\sigma}{d\delta} \right)_{\delta=0}.$$

Отсюда, с учетом заданной связи между σ и δ , получим

$$E = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{\sigma_{\max}}{\delta_{\max}}.$$

Работа внешних сил (в расчете на единицу изменения объема) по растяжению тела до разрушения равна:

$$l = \int_0^{\delta_{\max}} \sigma d\delta = \frac{2}{\pi} \sigma_{\max} \delta_{\max} = \frac{\sigma^2}{E} = \frac{4}{\pi^2} \delta_{\max}^2 E.$$

П.7.4. а) Работа процесса в рассматриваемом элементарном цикле в единицу времени может быть описана следующими соотношениями:

$$d\dot{L} = I d\varepsilon = I \alpha_{AB} dT = (\dot{S}_B - \dot{S}_A) dT = \dot{Q}_2 dT / T = \Pi dT.$$

Отсюда следует, что $\alpha_{AB} = \Pi / T$.

Изменение энтропии за цикл равно нулю, т.е.

$$\oint dS = \oint d\left(\frac{Q_2}{T}\right) + \oint \frac{(dQ_2 - dQ_1)}{T} = \oint I \left(d\left(\frac{\Pi}{T}\right) + \frac{\tau_A - \tau_B}{T} dT \right) = 0.$$

Из равенства нулю подынтегрального выражения можно получить:

$$\tau_A - \tau_B = -T \frac{d}{dT} \left(\frac{\Pi}{T} \right) = -T \frac{d\alpha_{AB}}{dT}.$$

б) Коэффициент Пельтье представляет собой теплоту перехода одного кулона электронного газа между проводниками А и Б, которую можно выразить через изменение энтропии:

$$\Pi = (S_B - S_A) T.$$

Выражая Π через коэффициент термоэдс α_{AB} , получим

$$\alpha_{AB} = S_B - S_A = \alpha_B - \alpha_A,$$

т.е. дифференциальный коэффициент термоэдс можно представить как разность коэффициентов абсолютных термоэдс отдельных проводников, и при этом $S_A - \alpha_A + \alpha_B = S_B$. Тогда коэффициент Томсона можно также выразить через энтропию:

$$\tau = T(d\alpha / dT) = T(dS / dT) = C_e.$$

Таким образом, абсолютный коэффициент термоэдс материала имеет физический смысл энтропии одного кулона электронного газа, а коэффициент Томсона – смысл теплоемкости (C_e).

П.7.5. Окисление одного атома циркония Zr сопровождается эмиссией четырех электронов, при этом в расчете на один атом выделяется теплота $q_r = Q_r / N_A = 610,4 \cdot 10^3 / 6,02 \cdot 10^{23} =$

$= 1,013 \cdot 10^{18}$ Дж/ат. = 6,34 эВ/ат. В результате на единице поверхности создается поток тепла

$$\dot{q}_r = q_r \frac{j_2}{4e} = CT^2 e^{-W/k_B T}, \quad C = \frac{q_r A}{4e},$$

который в стационарном состоянии равен потоку тепла, отводимому от поверхности к пару:

$$\dot{q}_r(T) = \dot{q}_c = \alpha(T - T_0). \quad (\text{П.7.4})$$

Поскольку поток тепла химической реакции возрастает с температурой по экспоненциальному закону, то выше некоторой температуры пара состояние теплового равновесия не может быть достигнуто, и скорость реакции самопроизвольно возрастает во времени, что характерно для теплового взрыва.

Пределу стационарных состояний соответствует общая касательная кривых $\dot{q}_r$ и $\dot{q}_c$:

$$\dot{q}'_r = \alpha. \quad (\text{П.7.5})$$

Из уравнений (П.7.4) и (П.7.5) для критического состояния получим два соотношения:

$$T = \frac{W}{k_B} \left\{ \ln \left[\frac{C}{\alpha} \left(2T + \frac{W}{k_B} \right) \right] \right\}^{-1}, \quad T - T_0 = \frac{T^2}{2T + W/k_B}.$$

Поскольку $W/k_B \gg T$, то для оценки температуры можно воспользоваться приближенным соотношением

$$T_{\text{кр}} \approx (T_0)_{\text{кр}} \approx \frac{W}{k_B} \left[\ln \left(\frac{q_r A W}{4e k_B \alpha} \right) \right]^{-1}.$$

Для заданных параметров $W = 3,9$ эВ, $q_r = 6,34$ эВ/ат. и $\alpha = 100$ Вт/(м²·К) получим $T_{\text{кр}} = 2200$ К.

П.7.6. Необратимое увеличение энтропии при теплообмене с конечной разностью температур $dS_H = dQ(1/T - 1/T')$. Максимальная работа, которая может быть получена от источника тепла с температурой T' , равна $\delta L_{\text{max}} = dQ(1 - T_0/T')$, а от рабочего тела с температурой T — $dL = dQ(1 - T_0/T)$. Таким образом, потеря работы вследствие теплообмена с конечной разностью температур составляет $\delta L_H = dL_{\text{max}} - dL = dQ(1/T - 1/T')T_0 = T_0 \Delta S_H$.

П.7.7. С учетом потерь работы вследствие теплообмена $dP_{\text{пот}} = T_0 dQ(1/T - 1/T')$ (T_0 – температура окружающей среды) суммарные затраты

$$dZ = d\dot{Q} [\rho \delta c_m / k(T' - T) + T_0(1/T - 1/T') t_3 c_3]$$

при фиксированной температуре T' имеют минимум в зависимости от T при

$$T_{\text{опт}} = T' \left[1 + (\rho \delta c_m / (T_0 k t_3 c_3))^{1/2} \right]^{-1},$$

откуда найдем искомый оптимальный перепад температур $\theta_{\text{опт}} = T' - T_{\text{опт}}$.