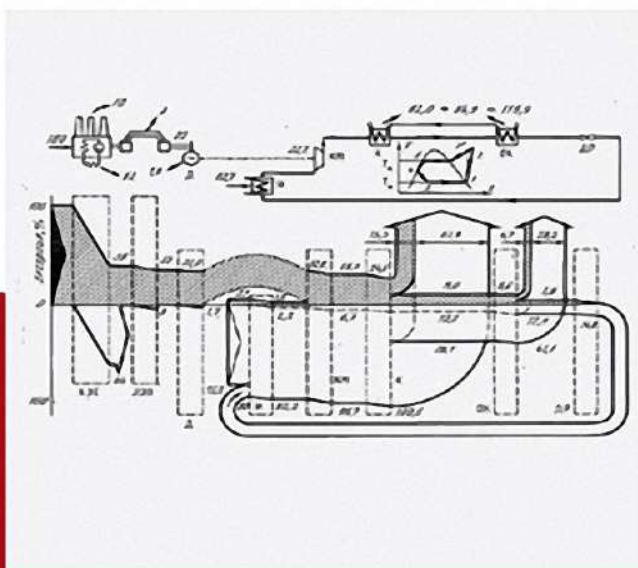


ВЫСШЕЕ ОБРАЗОВАНИЕ

# ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИХ ТЕХНОЛОГИЙ



Л. М. Титова  
А. Х.-Х. Нугманов  
И. Ю. Алексанян



E.LANBOOK.COM

Л. М. ТИТОВА,  
А. Х.-Х. НУГМАНОВ,  
И. Ю. АЛЕКСАНИЯ

# ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИХ ТЕХНОЛОГИЙ

Издание второе, исправленное

**РЕКОМЕНДОВАНО**

*УМО РАЕ по классическому университетскому  
и техническому образованию в качестве  
учебного пособия для студентов вузов,  
обучающихся по направлениям подготовки  
«Энерго- и ресурсосберегающие процессы  
в химической технологии,  
нефтехимии и биотехнологии»,  
«Технологические машины и оборудование»*



САНКТ-ПЕТЕРБУРГ  
МОСКВА  
КРАСНОДАР  
2021

УДК 536.7  
ББК 31.31я73

**Т 45      Титова Л. М.** Теоретические основы энергосберегающих технологий : учебное пособие для вузов / Л. М. Титова, А. Х.-Х. Нугманов, И. Ю. Алексанян. — 2-е изд., испр. — Санкт-Петербург : Лань, 2021. — 216 с. : ил. — Текст : непосредственный.

**ISBN 978-5-8114-6554-5**

Учебное пособие раскрывает вопросы термодинамики и их приложение к решению задач организации и оптимизации энергосберегающих химико-технологических систем и процессов, а также процессов нефте- и газопереработки. Представляет собой комплексную работу, состоящую из трех частей. В первой части изложены основные законы термодинамики, раскрыт понятийный и методологический аппарат этой науки в объеме, достаточном для изучения студентами неэнергетических специальностей. Вторая часть пособия раскрывает вопросы использования термодинамического подхода в оценке энергоэффективности химико-технологических систем. Основное внимание уделено анализу и учету необратимости процессов химических производств и ее влияния на энергоэффективность. В третьей части приведен расчетный практикум для усвоения изложенного материала в предыдущих разделах, содержащий примеры решения типовых задач термодинамики и анализа энергетической эффективности процессов, задачи для самостоятельного решения, методические указания к выполнению практических и расчетно-графических работ по закреплению полученных знаний и приобретению навыков термодинамических расчетов. Каждая расчетная и практическая работа содержит варианты заданий для индивидуального решения, методику выполнения и список контрольных вопросов.

Учебное пособие предназначено для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлениям подготовки бакалавриата и магистратуры «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии», «Технологические машины и оборудование». Может быть использовано студентами других направлений подготовки. Изложенные в пособии теоретический материал и методики термодинамических расчетов также полезны при дипломном проектировании в обосновании рациональной организации и оптимизации энергосберегающей системы, разрабатываемой в проекте.

УДК 536.7  
ББК 31.31я73

**Рецензенты:**

*В. С. КОСАЧЕВ* — доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологического оборудования и систем жизнеобеспечения Кубанского государственного технологического университета;

*С. Д. РУДНЕВ* — доктор технических наук, профессор, профессор кафедры машин и аппаратов технологических систем Института инженерных технологий Кемеровского государственного университета.

Обложка  
*П. И. ПОЛЯКОВА*

© Издательство «Лань», 2021  
© Коллектив авторов, 2021  
© Издательство «Лань»,  
художественное оформление, 2021

## УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

$U$	— внутренняя энергия
$N_A$	— число Авогадро
$E_K$	— кинетическая энергия
$A$	— работа
$Q$	— количество теплоты
$Z$	— энергия переноса массы
$T$	— температура
$P$	— давление
$i$	— число степеней свободы молекулы
$k$	— постоянная Больцмана
$\nu$	— количество вещества
$F$	— модуль силы
$S$	— энтропия
$L$	— перемещение
$\eta$	— коэффициент полезного действия (КПД)
$\eta_{\text{Карно}}$	— КПД цикла Карно
$\mathcal{E}$	— эксергия
$An$	— анергия
$T_0$	— температура окружающей среды
$P_0$	— давление окружающей среды
$\mu$	— химический потенциал
$C_P$	— теплоемкость при постоянном давлении
$C_V$	— теплоемкость при постоянном объеме
$R$	— газовая постоянная
$H$	— энтальпия
$\tau_Q$	— коэффициент работоспособности теплоты (эксергетическая температурная функция или эксергетическая температура)
$D$	— эксергетические потери
$\eta_{\mathcal{E}}$	— эксергетический КПД
$\Phi_{\text{вх}}$	— вводимая в систему энергия
$\Phi_{\text{вых}}$	— превратимая энергия на выходе из системы
$Q_{\text{н}}$	— низшая теплотворная способность топлива
$Q_{\text{в}}$	— высшая теплотворная способность топлива
$B, b$	— расход топлива, общий и удельный
$\Omega_i$	— абсолютный коэффициент эксергетической потери
$\Omega$	— полный коэффициент энергетических потерь
$\Omega_{0i}$	— относительный коэффициент эксергетических потерь $i$ -го узла

Показаны наиболее существенные условные обозначения функций, параметров и величин. Менее значимым (редко встречающимся) обозначениям даны пояснения в тексте.

# ВВЕДЕНИЕ

Учебное пособие предназначено для студентов, специализирующихся в области химических производств, нефте- и газопереработки. Разработка пособия продиктована недостаточностью учебной информации по термодинамике как научной основы современной энергетики и неполнотой описания термодинамических подходов анализа энергоэффективности химико-технологических систем, нефте- и газопереработки. Из анализа известных учебно-методических литературных источников по термодинамике, теплопередаче и теплотехнике следует, что соблюдение требований образовательных стандартов в часы, отводимые на усвоение дисциплин, затруднительно. Несмотря на высокий научный и методический уровень литературы, представленный в ней материал в большинстве своем перегружен подробностями и частностями. Необходимо также отметить, что студенты достаточно подробно изучают некоторые разделы термодинамики по программам таких дисциплин, как «Химическая термодинамика», системы с химическими и физико-химическими превращениями в курсе «Физическая химия», теплопередачу в курсе «Процессы и аппараты химической технологии» и др. Это требует особого метода решения вопросов раскрытия термодинамических подходов в организации и оптимизации энергосберегающих систем в подготовке бакалавров и магистров, определяемых соответствующими стандартами.

Учебное пособие состоит из трех частей. В первой части «Термодинамика — основа современной энергетики» изложены основные законы термодинамики, раскрыт понятийный и методологический аппарат этой науки в объеме, достаточном для изучения студентами неэнергетических специальностей. Цель раздела — обобщить и упорядочить известные термодинамические законы и выводы для формирования понимания связей и механизмов использования термодинамики при анализе эффективности химико-технологических систем.

Вторая часть пособия «Законы термодинамики — инструмент для анализа энергоэффективности процессов химической технологии» раскрывает вопросы использования термодинамического подхода для оценки энергоэффективности химико-технологических систем. Основное внимание уделено анализу и учету необратимости процессов химических производств и их влияния на энергоэффективность.

Третья часть пособия представляет собой расчетный практикум для усвоения изложенного в первых двух разделах материала. Он содержит примеры решения типовых задач термодинамики и анализа энергетической эффективности процессов, задачи для самостоятельного решения, методические указания по выполнению практических и расчетно-графических работ для закрепления полученных знаний и приобретения навыков термодинамических расчетов.

Каждая расчетно-графическая и практическая работа содержит варианты заданий для индивидуального решения, методику выполнения, список контрольных вопросов и перечень рекомендуемой литературы.

Не случайно первая часть этой книги названа «Термодинамика — теоретическая база современной энергетики», так как в ней сделана попытка обоб-

щит и упорядочить известные законы и выводы для обозначения связей и механизмов использования термодинамики при анализе эффективности химико-технологических систем. Надо понимать, что термодинамика как наука на данный момент — это целостная система знаний, состоящая из нескольких подсистем: термодинамического анализа систем и процессов, теплотехники и теплопередачи. Кроме того, значительный интерес для специалистов в области химической технологии представляет *химическая термодинамика* — отдельный раздел в термодинамике со своими специфическими терминологией и законами. Он рассматривает процессы в неоднородных системах, осложненные химическими и фазовыми превращениями, выясняет причины химических преобразований и определяет их направление.

Очевидно, что изучать эти составляющие в изоляции друг от друга нецелесообразно. Они должны рассматриваться в комплексе, как единое целое, и только в этом случае у студента будет сформировано целостное представление о термодинамической сущности исследуемых процессов. В первой части рассмотрим понятия, определения и законы термодинамики, а также общие зависимости между термодинамическими параметрами в отрыве от конкретного приложения к каким-либо процессам. Изученные принципы и математический аппарат формируют методы и подходы к описанию различных по своей природе явлений, так как термодинамика базируется на фундаментальных законах природы, которые объективны и неизменны, не зависят от свойств изучаемого объекта.

Глубина изучения термодинамики в конкретном направлении определяется главной задачей, стоящей перед исследователем, и потому, учитывая вышесказанное, может изменяться в широких пределах.

Прежде чем перейти к более подробному рассмотрению этих вопросов, необходимо подчеркнуть, что традиционно практически все учебные пособия рассматривают вопросы термодинамики с позиций обратимости изучаемых процессов (так называемая равновесная термодинамика), идеализируя их. Но в природе мы имеем дело с процессами необратимыми, поэтому в анализе термодинамических систем и процессов необходимо учитывать временной фактор. Отличие обратимых процессов от необратимых определено в традиционной термодинамической науке посредством понятия «энтропия». Поэтому вторая часть пособия в основном будет посвящена анализу и учету необратимости процессов и ее влиянию на энергоэффективность.

# **ЧАСТЬ ПЕРВАЯ**

## **ТЕРМОДИНАМИКА — ОСНОВА СОВРЕМЕННОЙ ЭНЕРГЕТИКИ**

### **1.1. Предмет термодинамики. Внутренняя энергия. Вычисление работы в термодинамике. Нулевой закон термодинамики. Шкала Кельвина**

Чтобы перейти непосредственно к предмету термодинамики, необходимо вспомнить, что молекулярно-кинетическая теория рассматривает строение вещества (в основном газов) с точки зрения трёх основных приближённо верных положений: все тела состоят из частиц (атомов, молекул и ионов); частицы находятся в непрерывном хаотичном тепловом движении; частицы взаимодействуют друг с другом путём абсолютно упругих столкновений. Применяя эту теорию, можно установить связь между макроскопическими параметрами, характеризующими состояние системы (давление, объём, температура), и микроскопическими параметрами. Этот прием позволяет не только объяснить, почему газ оказывает давление на стенки сосуда, что такое температура и т. д., но и записать уравнение состояния идеального газа. Для вывода этого уравнения потребовалась идеализация, т. е. рассмотрение достаточно простой системы — идеального газа, в которой отсутствует взаимодействие между молекулами, следовательно, не было необходимости учитывать потенциальную энергию их взаимодействия. Это направление довольно успешно развивалось.

Попытка выстроить молекулярно-кинетическую теорию реального газа, жидкости или твёрдого тела оказалась предельно сложной задачей, практически невозможной. Тем не менее существует такой раздел физики, который исходит из совершенно противоположных предпосылок, — термодинамика. Она основана на феноменологическом подходе, согласно которому соответствие между макроскопическими параметрами системы находят без учета строения самой системы.

#### **Предмет термодинамики**

Отметим, что и в настоящий момент принципы объяснения механизма протекания различных процессов с точки зрения термодинамики не потеряли актуальности, подтверждая значимость феноменологического подхода. Такой подход не предполагает явного применения физических или модельных описаний, в частности на атомном и молекулярном уровнях, а ограничивается применением соотношений между абстрактными параметрами, такими как энергия, свободная энергия и ее энтропийная составляющая и т. д., причем термодинамическая теория не опирается на интуитивные гипотезы, в отличие от атомной. При всей простоте и логичности умозаключений термодинамический анализ дает возможность на основе общих принципов выявить физическую сущность поставленных задач, что и обуславливает достоинства феноменологического подхода.

Итак, *термодинамикой* называют раздел физики, который изучает тепловые явления (феномены) без учёта молекулярного строения вещества. Посредством термодинамического подхода изучается состояние системы на макроскопическом уровне, пространственный ареал которой и продолжительность существования являются достаточными для осуществления нормальных измерительных операций. Термодинамика предусматривает использование и оперирование для описания состояния любой системы (от булыжника до живого организма) рядом специально введенных параметров, определение которых не требует знания строения вещества. Это, к примеру, температура, измерив которую, можно описать состояние такой сложной термодинамической системы, как человек.

С изобретением первых тепловых машин термодинамика появилась, скорее, как раздел инженерного дела. Эти устройства были крайне малоэффективны (при большом потреблении топлива совершалась небольшая работа), и человек захотел их усовершенствовать. Первая тепловая машина была придумана в 1712 г. Томасом Ньюкоменом, её называют ещё атмосферной машиной. Затем потребовалось заставить поршень в цилиндре совершать полезную работу не за счёт атмосферного давления, а с помощью давления пара, с чем прекрасно справился в середине 1760-х гг. Джеймс Уатт, создавший первую паровую машину.

До 1712 г. существовали рычаги, наклонные плоскости и т. д., эти механические устройства служили для преобразования одного вида механической энергии в другую, например потенциальной в кинетическую, но изобретения Ньюкомена и Уатта позволили преобразовать энергию, находящуюся в топливе (внутреннюю энергию), в механическую. Устройства, преобразующие внутреннюю энергию топлива в механическую работу, называли тепловыми машинами. Понятие «внутренняя энергия» стало одним из центральных в термодинамике.

### **Внутренняя энергия**

С микроскопической точки зрения внутренняя энергия определяется суммой кинетической энергии  $E_K$  хаотично перемещающихся вокруг центра масс молекул системы и потенциальной энергии контакта между ними, но не с молекулами других систем.

Для идеального газа внутренняя энергия  $U$  складывается из суммы кинетических энергий молекул  $E_K$ , и для её расчёта необходимо знать кинетическую энергию каждой молекулы, которых множество (вспомните порядок числа Авогадро  $N_A$ ). Их скорость изменяется по времени из-за соударения молекул, что делает расчёт практически невозможным. Если рассматривать идеальный газ в состоянии равновесия, то его молекулы должны обладать одинаковой кинетической энергией или средним ее значением, тогда для нахождения  $U$  можно записать следующую зависимость:

$$U = N \cdot \overline{E_K}, \quad (1.1)$$

где  $N$  — число молекул;  $\overline{E_K}$  — средняя кинетическая энергия хаотически движущихся молекул.



Величина  $\overline{E_K}$  согласно молекулярно-кинетической теории может быть рассчитана даже для многоатомных молекул из зависимости

$$\overline{E_K} = \frac{i}{2} kT, \quad (1.2)$$

где  $i$  — число степеней свободы молекулы;  $k$  — постоянная Больцмана ( $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ ), Дж/К;  $T$  — абсолютная температура, К.

Под  $i$  молекулы подразумевают количество независимых параметров или координат, которые определяют пространственное расположение системы. В отдельных задачах молекулу одноатомной газовой фазы представляют как материальную точку с тремя степенями свободы поступательного перемещения без учета энергии вращения. В классической механической теории двухатомная разовая молекула приближенно представляется двумя жестко неразрушимо связанными материальными точками. Такая совокупность точек кроме трех  $i$  поступательного перемещения обладает ещё двумя  $i$  при вращении. Трёхатомная и многоатомная нелинейные молекулы имеют шесть степеней свободы, три из которых вращательного движения. Естественно, что жёсткий межатомный контакт отсутствует, что обуславливает целесообразность учета  $i$  при колебании.

Величину  $N$  в уравнении (1.1) можно рассчитать, если знать массу газа  $m$  и молярную массу  $M$  вещества, из которого он состоит:

$$N = \frac{m}{M} \times N_A. \quad (1.3)$$

Таким образом, учитывая уравнения (1.2) и (1.3) и то, что универсальная газовая постоянная  $R$  связана с числом Авогадро  $N_A$  и постоянной Больцмана  $R = k \cdot N_A$ , зависимость для нахождения  $U$  можно записать в следующем виде:

$$U = \frac{i}{2} \times \frac{m}{M} RT. \quad (1.4)$$

Уравнение (1.4) можно записать и в более компактном виде, зная, что соотношение  $\frac{m}{M}$  есть количество вещества  $\nu$ , выраженное в молях:

$$U = \frac{i}{2} \nu RT. \quad (1.5)$$

Из уравнений (1.4) и (1.5) можно сделать вывод, что внутренняя энергия идеального газа, помимо числа степеней свободы молекулы, зависит от его температуры  $U = f(T)$ . Для остальных систем, т. е. всех систем, кроме идеального газа, при определении  $U$  необходимо учитывать потенциальную энергию взаимодействия, зависящую от расстояния между молекулами вещества, варьировать которое можно только изменением объёма рассматриваемой системы.

Принимая это во внимание, можно утверждать, что внутренняя энергия любой системы находится в зависимости от её температуры и объёма, т. е.  $U = f(T)$ . Здесь может возникнуть вопрос, связанный с давлением в рассматриваемой системе и его взаимосвязью с внутренней энергией. Действительно,  $U$  зависит от давления, но только лишь потому, что внутренняя энергия зависит

от объёма, от которого, в свою очередь, зависит расстояние между молекулами, а значит, и потенциальная энергия их взаимодействия. Таким образом, связь давления с объёмом и температурой существует и выражается через уравнение состояния, но эта связь косвенная.

Иными словами, внутренняя энергия в термодинамическом смысле — энергия системы, которая представляется однозначной функцией ее состояния  $U = f(T)$ , т. е. в каждом состоянии система обладает вполне определённой внутренней энергией, не зависящей от того, как она пришла в это состояние. При этом обычно не учитывают кинетическую энергию в целом для системы и ее внешнюю потенциальную энергию, хотя в ряде вариантов потенциальную энергию представляют как составляющую внутренней энергии. Поэтому термодинамика не затрагивает вопроса микроскопического рассмотрения природы внутренней энергии систем.

Преобразовать внутреннюю энергию системы в механическую можно только путём её изменения. Но как можно изменить внутреннюю энергию системы? Пока известно только два способа:

- совершить над системой работу;
- использовать теплопередачу, т. е. способ изменения внутренней энергии системы без совершения работы.

Существует ли необходимость преобразовывать внутреннюю энергию? Велики ли её запасы? Здесь можно привести пример вычисления  $U$  одного килограмма воздуха ( $M = 29 \cdot 10^{-3}$  кг/моль) при нормальных условиях ( $T = 273$  К,  $P = 10^5$  Па) и дать оценку порядка её величины.

Используя зависимость (1.4) и приняв приближенно, что воздух состоит в основном из двухатомных молекул ( $N_2$ ,  $O_2$ ), поэтому приняв  $i = 5$ , получаем следующее:

$$U = \frac{5}{2} \cdot \frac{1}{29 \cdot 10^{-3}} \cdot 8,31 \cdot 273 \approx 200 \text{ кДж.}$$

Этой энергии достаточно, в частности, для того, чтобы расплавить кусок свинца массой 8 кг.

### Вычисление работы в термодинамике

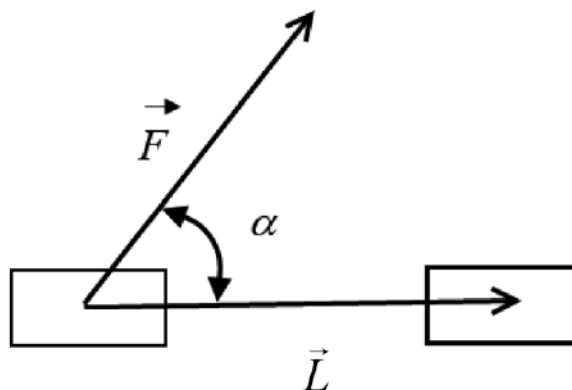
Очевидно, что задача получения максимально возможной работы за счёт внутренней энергии довольно заманчива (к примеру, создать эффективный тепловой двигатель). В этой связи важно знать, как в термодинамике вычисляется работа, понимая, как определяется работа  $A$  постоянной силы  $\vec{F} = \text{const}$  в механике (рис. 1.1):

$$A = FL \cos \alpha,$$

где  $F$  — модуль силы, Н;  $L$  — модуль перемещения тела, м;  $\cos \alpha$  — косинус угла между вектором силы  $\vec{F}$  и вектором перемещения тела  $\vec{L}$ .

В механике рассматриваются движущееся тело и приложенная к нему сила, при этом работа вычисляется как изменение кинетической энергии тела. В термодинамике речь идёт о перемещении частей, составляющих макроскопи-

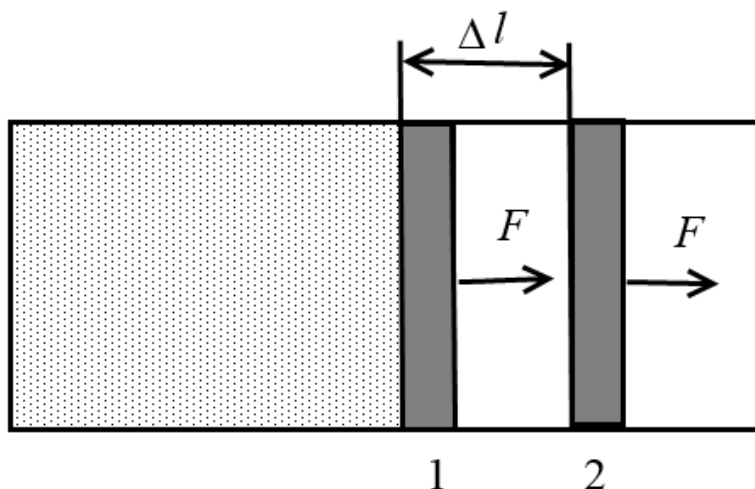
ческое тело, относительно друг друга, вследствие чего меняется его объём, а скорость тела остаётся равной нулю. Поэтому работа в термодинамике хотя и определяется подобно механике, но равна не изменению кинетической энергии макроскопического тела, а изменению его внутренней энергии.



**Рис. 1.1**

*Схема к определению работы в механике*

Так, в цилиндрической емкости с движущимся поршнем имеется газовая среда при температуре  $T_1$  (рис. 1.2). При медленном подогреве газовой фазы до температуры  $T_2$  она будет расширяться при изобарных условиях и поршень передвинется из первого во второе положение на отрезок  $\Delta l$ , при этом усилие газового давления совершит работу над внешними объектами.



**Рис. 1.2**

*Схема к определению работы в термодинамике*

При  $P = \text{const}$  сила давления  $F = P \cdot S$  также неизменна, поэтому ее работу можно вычислить по выражению

$$A = F\Delta l = PS\Delta l = P\Delta V,$$

где  $\Delta V$  — изменение объёма газа;  $S$  — площадь давления поршня.

Если объём газовой фазы при изохорных условиях неизменен, то работа газовой фазы равняется нулю. Возникают вопросы: почему при сжатии или расширении меняется внутренняя энергия тела и почему при сжатии газ нагревается, а при расширении охлаждается? Причиной изменения температуры газа

при сжатии и расширении является тот факт, что при упругих соударениях молекул с движущимся поршнем их кинетическая энергия изменяется.

Например:

- если газ сжимается, то при столкновении движущийся навстречу поршень частично отдаёт молекулам механическую энергию, что ведет к нагреву газовой фазы;
- при расширении газовой фазы после соударения с удаляющимся поршнем скорость молекул снижается, что ведет к снижению температуры газовой фазы.

В процессах сжатия и расширения вследствие изменения среднего расстояния между молекулами изменяется и средняя потенциальная энергия молекулярного контакта, т. е. энергия системы (внутренняя энергия).

Итак, работа внешних сил, действующих на газ:

- при сжатии газа, когда  $\Delta V = V_2 - V_1 < 0$ ,  $A > 0$ , — направления силы и перемещения совпадают;
- при расширении газа, когда  $\Delta V = V_2 - V_1 > 0$ ,  $A < 0$ , — направления силы и перемещения противоположны.

Запишем уравнение Менделеева — Клайперона для этих двух состояний газа:

$$PV_1 = \nu RT_1; \quad PV_2 = \nu RT_2 \quad (1.6)$$

или

$$P(V_2 - V_1) = \nu R(T_2 - T_1). \quad (1.7)$$

Отсюда следует, что при изобарном процессе

$$A = \nu R \Delta T. \quad (1.8)$$

При  $m = M$  (1 моль идеальной газовой фазы) и  $\Delta T = 1$  К имеем  $A = R$ , откуда следует физическая сущность универсальной газовой постоянной  $R$ , равной работе, проделанной одним молем идеальной газовой фазы при ее нагреве на 1 К в изобарных условиях.

Термодинамическую работу можно интерпретировать и графически (рис. 1.3). На графике  $P = f(V)$  при изобарном процессе работа равна площади заштрихованного прямоугольника (рис. 1.3а). Если процесс не изобарный (рис. 1.3б), то кривую  $P = f(V)$  можно представить как ломаную, состоящую из большого количества изохор и изобар. Работа на изохорных участках равна нулю, а суммарная работа на всех изобарных участках равна площади заштрихованной фигуры. При изотермическом процессе ( $T = \text{const}$ ) работа равна площади заштрихованной фигуры, изображённой на рисунке 1.3в.

Здесь следует вновь отметить, что в термодинамике речь идёт о перемещении частей, составляющих макроскопическую систему, относительно друг друга, вследствие чего совершается работа (происходит изменение объёма в системе), а скорость самой системы остаётся равной нулю. При этом скорости молекул изменяются, влияя на изменение температуры системы.

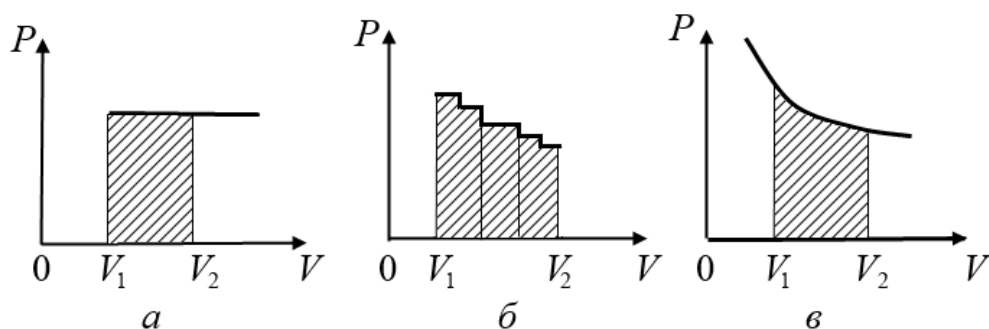


Рис. 1.3

Определение работы в термодинамике с использованием  $P$ – $V$ -диаграммы

### Нулевой закон термодинамики

Изолированная замкнутая система (к примеру, газовая фаза, находящаяся в емкости с не проводящими тепло стенками) независимо от ее исходного состояния переходит в состояние, не меняющееся впоследствии, которое называют состоянием динамического или теплового равновесия. С микроскопической точки зрения частицы продолжают сложно перемещаться, однако при макроскопическом рассмотрении состояние равновесия является самым простым и зависит от ряда факторов, в частности от температуры и удельного объема. Отметим, что в случае, когда состояние равновесия обусловлено температурой и давлением, его называют термодинамически равновесным.

В варианте, когда две изначально изолированные системы  $A$  и  $B$  начинают контактировать, общая система  $A + B$  в результате трансформируется в состояние, где  $A$  и  $B$  находятся в состоянии теплового равновесия по отношению друг к другу.  $A$  и  $B$  в отдельности тоже остаются в тепловом равновесии, причем оно не нарушается при прекращении связи между ними и при дальнейшем её восстановлении. Таким образом, приведение в контакт  $A$  и  $B$ , до этого изолированных, не ведет к каким-либо переменам, и потому можно принять, что они находятся в состоянии теплового равновесия по отношению друг к другу.

То есть в случае, когда  $A$  и  $B$  равновесны (обозначим такое состояние  $A \sim B$ ), как и системы  $B$  и  $C$  ( $B \sim C$ ), то системы  $A$  и  $C$  также равновесны по отношению друг к другу  $A \sim C$ :  $A \sim B, B \sim C \rightarrow A \sim C$ .

Эта эмпирическая зависимость носит название нулевого закона термодинамики.

Понятие «термодинамическое состояние», или «состояние системы», означает, в принципе, состояние тепловое равновесия, однако принимается, что общая система находится в термодинамическом состоянии в том случае, когда разные её составляющие находятся в термодинамических состояниях, однако для системы в целом это не так.

К примеру, в системе, включающей два тела  $A$  и  $B$  с температурами  $T_A$  и  $T_B$ , можно считать, что общая система находится в термодинамическом состоянии, обусловленном этими температурами. Термодинамические состояния для каждой из составляющих системы называют локально равновесными.

## Шкала Кельвина

Используемая шкала температур Кельвина в теплофизической теории определяется термодинамически с условием, что она не зависит от вида термометрической субстанции и её нулевая температурная точка является термодинамически возможным минимумом, в сравнении с которой количественно определяется степень нагрева вещества. Температура — это параметр, положенный в основу нулевого закона термодинамики, который нам уже известен. Термодинамическая система может находиться в различных состояниях теплового равновесия, и в каждом из них температура имеет своё строго определённое значение.

Понятие «температура» возникло в то время, когда считалось, что в более нагретых телах содержится большее количество «теплорода», чем в менее нагретых. Она воспринималась как крепость смеси вещества тела и «теплорода», поэтому за единицу измерения температуры и крепости некоторых напитков применяется *градус*.

Для измерения температуры используются термометрические свойства материалов, которые находятся в функциональной зависимости от неё. На этой основе были разработаны эмпирические температурные шкалы, поэтому измеренная с их помощью температура называется эмпирической. Недостатками этих шкал являются отсутствие их непрерывности, связанное с тем, что в природе нет вещества, которое способно сохранять свои свойства во всём диапазоне возможных температур, и несовпадение значений температур для разных термометрических материалов как между реперными точками (преимущественно точки кипения воды и льдообразования при атмосферном давлении), так и за их пределами.

Газовый термометр, принцип действия которого основан на зависимости давления или объёма идеального газа от температуры, в течение долгого времени был единственным способом воспроизведения абсолютной температуры.

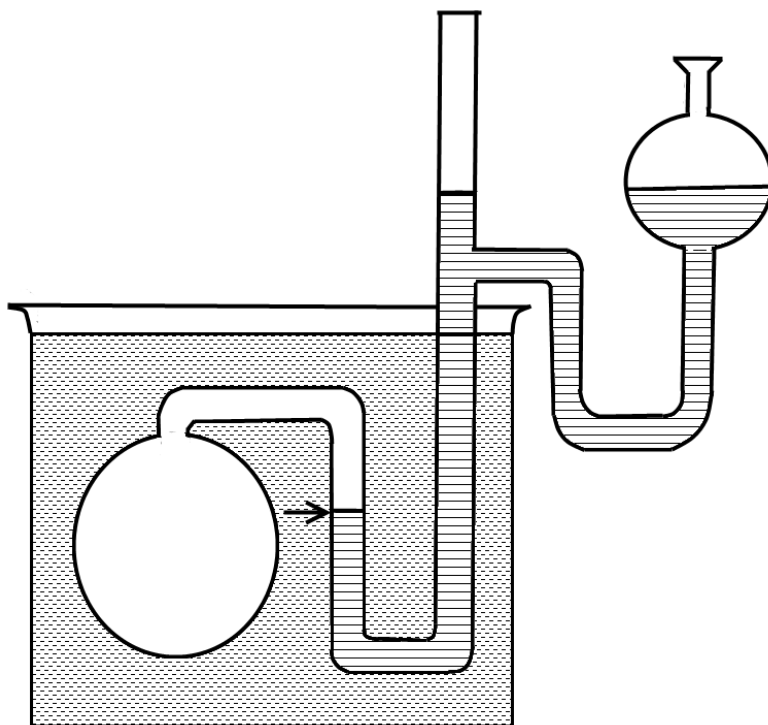
Рассмотрим подробно, как измеряют температуру в случае, когда термометрической субстанцией является газовая фаза, которую нельзя использовать так же, как жидкую. Газ заполняет весь предоставленный ему объём, не образуя поверхности раздела, который равняется объёму емкости, где он содержится. При нагреве газовая фаза расширяется при постоянном давлении в случае, когда у сосуда эластичные стенки, а в случае, если её объём не меняется, при нагреве увеличивается газовое давление, как было установлено ещё французскими физиками Жаком Александром Сезаром Шарлем (1787) и Жозефом Луи Гей-Люссаком (1802). Это открытие легло в основу закономерностей изменения состояния газа.

В устройстве, показанном на рисунке 1.4, на трубке нанесена риска (по стрелке), дающая возможность оценить изменения текущего объёма газовой фазы, давление которой изменяется при варьировании температуры окружающей жидкой среды. Термометрической величиной в данном случае выступает давление при варьировании температуры, которое необходимо для удержания мениска (границы фазового раздела между газом и жидкостью) на уровне риски. Давление обусловлено весом столба жидкой среды в манометрической

$U$ -образной трубке. Не вызывает сомнений, что давление, определяемое по манометру, повышается при наличии в резервуаре кипящей воды среды по сравнению с вариантом, когда в нем находится водоледная смесь. Можно найти температурное соотношение по отношению давлений

$$\frac{T_s}{T_i} = \frac{P_s}{P_i}, \quad (1.9)$$

где индексы  $s$  и  $i$  соответствуют параметрам точки кипения и льдообразования (от первых букв в английском варианте: *steam* — пар — и *ice* — лёд).



**Рис. 1.4**

*Схема газового термометра*

При условии реализации данного выражения для разных газовых сред, к примеру для метана, гелия, аргона и азота, при давлении, отличном от атмосферного, в точке замерзания при  $T = T_i$  имеем ориентировочно значение  $\frac{P_s}{P_i} = \text{idem}$  независимо от типа газовой среды в термометре. Этот факт говорит о том, что температурное соотношение несущественно зависит от типа термометрической среды для вышеперечисленных газов.

При  $P_i \rightarrow 0$  в случае экстраполяции величин к оси ординат для всех газовых фаз предельное значение  $\frac{P_s}{P_i}$  всегда одинаково и равно 1,36609 с точностью до пяти знаков после запятой (рис. 1.5), что говорит о том, что  $\frac{T_s}{T_i}$  не меняется при варьировании химического состава газовой среды.

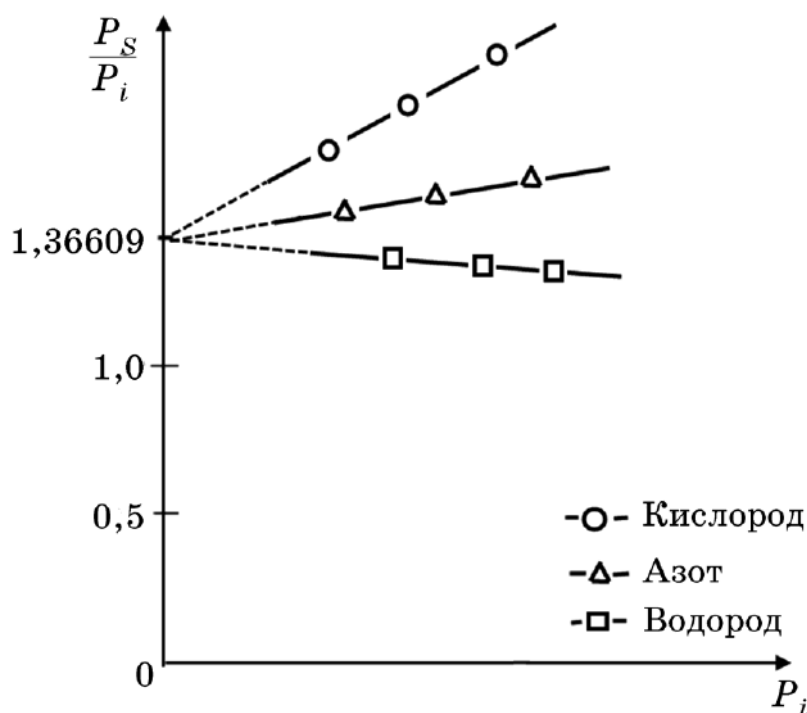


Рис. 1.5

Графическое определение температуры абсолютного нуля

Таким образом, можно определить температурную шкалу при

$$\frac{T_s}{T_i} = \lim_{P_i \rightarrow 0} \frac{P_s}{P_i} = 1,36609. \quad (1.10)$$

По отношению (1.10) полностью определить шкалу невозможно, так как неизвестны сами значения  $T_s$  и  $T_i$ , поэтому вводится условие

$$T_s - T_i = 100.$$

По нему устанавливается идентичное со шкалой Цельсия значение градуса при  $T_s = 100^\circ\text{C}$  и  $T_i = 0^\circ\text{C}$ . Решая систему уравнений (1.10) и (1.11), найдем  $T_s = 373,16\text{ К}$  и  $T_i = 273,16\text{ К}$ .

Для любой выбранной температуры  $T$ , соответствующей  $P$ , имеем

$$\frac{T}{T_i} = \lim_{P_i \rightarrow 0} \frac{P}{P_i} \Rightarrow T = T_i \lim_{P_i \rightarrow 0} \frac{P}{P_i} \Rightarrow T = 273,16 \lim_{P_i \rightarrow 0} \frac{P}{P_i}. \quad (1.11)$$

Итак, для определения температуры по газовой термометрической шкале необходимо знание  $P$  для заданного газового объёма, которое установится при достижении теплового равновесия. Кроме того, необходимо определить  $P_i$  такого же содержания газовой фазы и в том же объёме, находящейся в теплоравновесии с водоледающей смесью.

Газовая шкала является абсолютной вследствие того, что она предопределяет существование абсолютного температурного нуля. Значение температуры по Кельвину получают прибавлением числа 273,15 к температуре по Цельсию.

В 1848 г. английский физик Уильям Томсон предложил определять градус шкалы температур так, чтобы в его диапазоне эффективность идеального теплового агрегата не менялась. В 1854 г. он рекомендовал применять обрат-



ную функцию Карно для получения термодинамической шкалы, не обусловленной характеристиками термометрических тел, но практически реализовать это предложение не удалось.

Генеральная конференция по мерам и весам в 1954 г. утвердила положение о том, что для полномерного определения газовой шкалы целесообразно применять единственную тройную точку воды  $T_{tp}$ , соответствующую температуре существования системы «лёд — водяной пар — вода» при отсутствии воздуха и других побочных растворимых в воде веществ. Её величина принята равной  $273,16^\circ$ . В таком варианте газовая шкала определяется выражениями:

$$\frac{T}{T_{tp}} = \lim_{P_{tp} \rightarrow 0} \frac{P}{P_{tp}} \Rightarrow T = T_{tp} \lim_{P_{tp} \rightarrow 0} \frac{P}{P_{tp}} \Rightarrow T = 273,16 \lim_{P_{tp} \rightarrow 0} \frac{P}{P_{tp}}. \quad (1.12)$$

Новые направления в воспроизведении абсолютной температурной шкалы основаны на использовании уравнения Стефана — Больцмана

$$E_{изл} = \sigma \cdot T^4,$$

где  $E_{изл}$  — мощность излучения, Вт/м<sup>2</sup>;  $\sigma$  — постоянная Стефана — Больцмана, Вт/(м<sup>2</sup>·К<sup>4</sup>);  $T$  — абсолютная температура тела, К; и уравнения Гарри Найквиста

$$u_{ш} = \sqrt{4kTR\Delta f},$$

где  $u_{ш}$  — среднее напряжение теплового шума, В;  $k$  — постоянная Больцмана, Дж/К;  $T$  — абсолютная температура тела, К;  $R$  — сопротивление в проводнике, Ом;  $\Delta f$  — полоса частот, в которой проводятся измерения, Гц.

## 1.2. Количество теплоты. Теплоёмкость.

### Первый закон термодинамики. Теплота и энтальпия

Тепловыми явлениями учёные и философы начали интересоваться в древности, однако кроме общих предположений об этих явлениях, носивших порой самый фантастический характер, ничего высказано не было. Первая кинетическая теория газов обязана своим появлением Даниилу Бернулли — профессору Российской академии наук, где он активно занимался исследованием газов. Своими исследованиями он на сто лет опередил современников, но, к сожалению, его теория оказалась почти забытой. На кинетическую теорию просто не обратили внимания, так как большинство учёных того времени придерживались так называемой теории теплорода.

В теории теплорода тепловой поток рассматривался как жидкость, состоящая из взаимно отталкивающихся частиц, подобно тому, как устроена атмосфера Земли. Каждое материальное тело считалось окружённым теплородом, плотность которого увеличивается с ростом температуры. В то время не знали, что частицы в веществе удерживаются электрическими силами, полагая, что притяжение между частицами имеет гравитационную природу, аналогичную взаимодействию между Солнцем и планетами. Достаточно простая теория теплорода, удовлетворяющая физико-химическим эмпирическим и формалистическим тенденциям того времени, являлась исторически необходимой стадией в развитии физической науки и сыграла определенную позитивную роль, обобщив ши-

рокий спектр накопленных фактов и частных теоретических положений, дав возможность их систематизации в едином аспекте.

Объяснение природы теплоты, отличающееся от теории теплорода, наряду с другими крупными учеными предложил М. В. Ломоносов. Он считал, что природа теплоты состоит в движении молекул тела, назвав их корпускулами. Однако спор о том, что есть теплота — движение или теплород, не был разрешён, так как для торжества кинетической точки зрения требовалось установить механический эквивалент теплоты. Строго количественное соотношение для случая превращения механической работы в теплоту впервые определил немецкий врач Роберт Майер.

Майер доказал, что количество теплоты, необходимое для повышения температуры массовой газовой единицы на один градус в изобарных условиях, всегда превышает количество тепловой энергии, необходимое для такого же повышения температуры массовой единицы вещества при неизменном объёме. Если при нагреве в изохорных условиях происходит только рост внутренней газовой энергии, то при нагреве в изобарных условиях помимо идентичного роста внутренней энергии газа совершается и механическая работа. Причём работа и теплота не определяют состояние системы, а обусловлены процессом её перехода из одного состояния в другое.

### **Количество теплоты**

Известно, что для газа, как и любого вещества, можно повысить или понизить температуру контактным методом, не совершая в явном виде работу. В таком варианте одно тело контактирует с другим, температура которого отличается от собственной. Такой же эффект возможен и без непосредственного контакта в варианте разделения тел с разной температурой какой-либо средой или вакуумной прослойкой. В первом случае это будут нагрев или охлаждение, осуществляемые путём теплопроводности, во втором — излучение.

Согласно формуле (1.2) получаем, что изменение температуры тела всегда связано с изменением энергии. Когда это изменение наблюдается в результате совершения работы, то ее значение и есть изменение энергии, значит, и при контактном способе каким-то образом происходят подвод энергии (при нагреве) или ее отвод (при охлаждении).

Механизм передачи энергии контактным способом заключается в том, что частицы соприкасающихся тел при взаимных столкновениях обмениваются энергией, при этом частицы вещества с большей температурой передают энергию частицам тела с меньшей температурой, что обусловлено передачей энергии при хаотическом движении частиц обоих тел. Это значит, что при их контакте изменение внутренней энергии каждого тела не связано с её затратами на совершение работы.

Механизм передачи теплоты излучением связан с явлением распространения электромагнитных колебаний от нагретых тел, энергия которых при взаимодействии с веществом переходит в теплоту. Любое тело с температурой, отличной от абсолютного нуля, излучает электромагнитные колебания с различными длинами волн и частот, т. е. его излучение характеризуется определённым

ным спектром длин волн. Помимо волновых свойств излучение обладает корпускулярными свойствами, состоящими в том, что излучение и поглощение энергии телами происходят отдельными порциями (квантами или фотонами), имеющими некоторое количество энергии. Наименьшая порция энергии излучения атома  $\varepsilon$  определяется зависимостью

$$\varepsilon = h\nu,$$

где  $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$  — постоянная Планка, Дж·с;  $\nu$  — частота колебаний, Гц.

Здесь уместно вспомнить, что процессы поглощения и излучения лучистой энергии описываются законами квантовой механики, а процессы распространения энергии — законами волновой теории электромагнитных колебаний. Все электромагнитные колебания сведены в так называемую шкалу, которая даёт общее представление о диапазоне электромагнитных волн (рис. 1.6).



Рис. 1.6

#### Шкала электромагнитных волн

Однако в том случае, когда изменение температуры тела (нагрев или охлаждение) реализуется теплопроводностью или излучением, принято утверждать, что осуществляется подвод или отвод теплоты, т. е. его количество является энергией, передаваемой от тела к телу при контакте или излучением. Из анализа рисунка 1.6 следует, что, в сущности, при теплопередаче тоже совершается работа не макроскопическими, упорядоченно перемещающимися телами, а хаотично перемещающимися микрочастицами. Этот процесс играет весьма важную роль в понимании того, что только этим различаются теплота и работа (энергия), которые должны иметь одинаковые единицы измерения.

В системе СИ единицей измерения теплоты является 1 Джоуль (Дж), однако количество теплоты также традиционно измеряют в калориях и килокалориях. Особая единица для количества теплоты была введена в то время, когда теплота считалась особым веществом, способным, подобно некой жидкости, перетекать из одного тела в другое. Сегодня, когда эквивалентность энергии и теплоты очевидна, эта величина утратила свой особый физический смысл, но традиционно сохранилась в физике и используется в быту (калорийность кулинарных блюд).

*Килокалория* — это количество теплоты для нагрева или охлаждения на один Кельвин одного килограмма воды при атмосферном давлении:

$$1 \text{ ккал} = 4186,8 \text{ Дж}.$$

Эквивалентность теплоты и энергии была особенно наглядно продемонстрирована в 1844–1854 гг. английским физиком Джеймсом Джоулем в поставленных им опытах с целью определения связи между работой и количеством тепла. Установка, предложенная Джоулем для осуществления опытов, представлена на рисунке 1.7. Медную емкость 1 с теплоизоляцией и мешалкой 2 заполняют водой. К её стенкам крепятся лопатки 3 для создания сопротивления перемещению воды при вращательном движении мешалки, которое осуществляется через блок 5 при опускании троса с грузом 4 весом  $G$ . При спуске на расстояние  $z$  работа, совершенная грузом и мешалкой, равна снижению потенциальной энергии  $Gz$ . Выделившуюся в емкости тепловую энергию  $Q$  определяют по росту температуры воды.

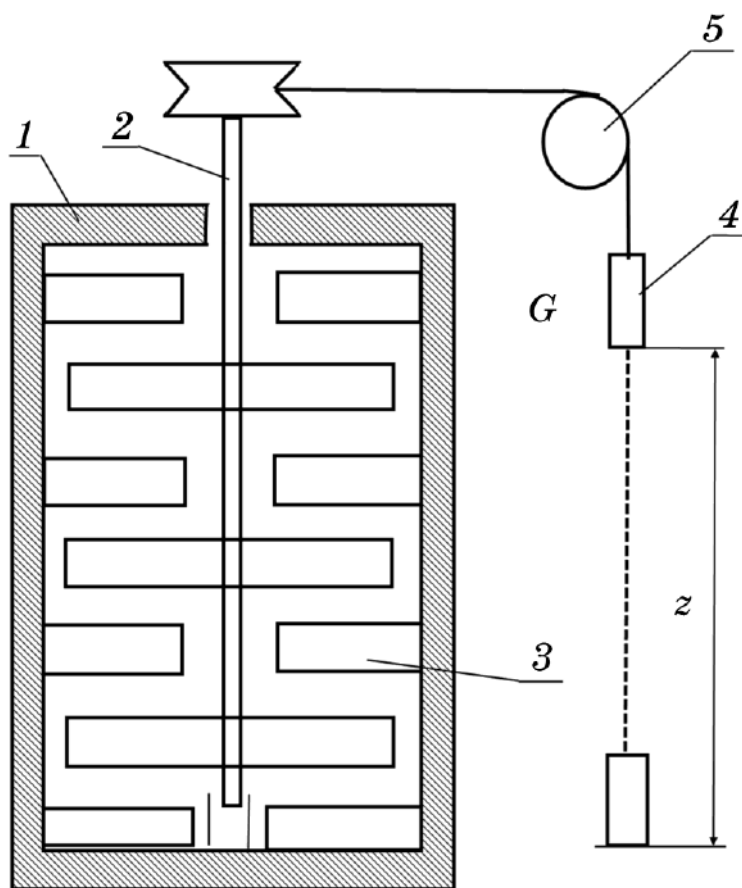


Рис. 1.7

*Опытная установка Джоуля*

Джоуль установил, что совершенная работа  $A$  прямо пропорциональна количеству выделенной тепловой энергии  $Q$ :

$$Q = KA,$$

где  $K$  — коэффициент пропорциональности.

Он также установил, что  $K$  остается прежним при изменении способа получения тепловой энергии, такого как работа, излучение и т. д. Число, определяющее соотношение единиц механической работы и тепловой энергии, названо *механическим эквивалентом тепловой энергии*  $I = 4186,8$  Дж/ккал, а обратная величина — *тепловым эквивалентом работы*  $I^{-1} = 2,39 \cdot 10^{-4}$  ккал/Дж.

## Теплоёмкость

Для характеристики теплофизических свойств тел пользуются особой величиной — теплоёмкостью.

*Теплоёмкостью* тела называется количество тепла, необходимое для изменения температуры тела на один градус. Теплоёмкость, отнесённая к единице массы вещества, называется удельной теплоёмкостью, которая является свойством не тела, а вещества, из которого оно состоит. Теплоёмкость одного моля вещества называют *молярной теплоёмкостью*.

Из определения теплоёмкости тела ясно, что она выражается в Дж/К. Соответственно этому удельная теплоёмкость измеряется в Дж/(кг·К), а молярная — в кал/(моль·К).

Очевидно, что

$$1 \text{ кал}/(\text{г}\cdot\text{К}) = 4186,8 \text{ Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К}) \text{ и } 1 \text{ кал}/(\text{моль}\cdot\text{К}) = 4,1868 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К}).$$

Между удельной теплоёмкостью  $c$  и молярной  $C$  существует зависимость

$$c = \frac{\rho \cdot C}{M},$$

где  $M$  — молярная масса вещества, равная массе одного моля;  $\rho$  — плотность.

Для нагрева одного моля вещества на  $dT$  необходимо затратить количество тепловой энергии:  $\delta Q = CdT$ , откуда

$$C = \frac{\delta Q}{dT}.$$

При нагреве в изохорных условиях ( $V = \text{const}$ ) молярную теплоёмкость называют *изохорической теплоёмкостью* и обозначают  $C_V$ :

$$C_V = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_V. \quad (1.13)$$

Вследствие того, что теплота здесь затрачивается исключительно на изменение внутренней энергии  $dU$ , то

$$C_V = \left( \frac{dU}{dT} \right)_V \rightarrow dU = C_V dT.$$

Согласно закону сохранения энергии подводимое к телу тепло  $\delta Q$  равно изменению внутренней энергии тела  $dU$  плюс работа  $A = P \cdot dV$ , совершаемая телом:

$$\delta Q = C_V dT + PdV. \quad (1.14)$$

Следовательно, тепловая энергия расходуется на температурное изменение  $dT$  (т. е. внутренней энергии) и объёма  $dV$  (совершение внешней механической работы).

Если при нагревании постоянным остаётся давление, то теплоёмкость называется теплоёмкостью при постоянном давлении или *изобарической теплоёмкостью*  $C_P$ :

$$C_P = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_P. \quad (1.15)$$

Опираясь на газовую кинетическую теорию, можно рассчитать молярные теплоёмкости идеального газа. Например, для идеального одноатомного газа, у которого  $i = 3$ , согласно формуле (1.5) внутренняя энергия моля равна

$$U = \frac{3}{2}RT,$$

отсюда следует

$$C_V = \frac{U}{T} = \frac{3}{2}R.$$

Если отнести молярную теплоёмкость к числу молекул в грамм-молекуле (числу Авогадро)  $N_A$ , то получим тот средний вклад, который каждая молекула вносит в теплоёмкость газа:

$$C_V = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} = \frac{3}{2}k.$$

Из этого следует, что при повышении температуры на 1 К энергия каждой молекулы в среднем возрастает на  $3/2k$  Дж.

Теплоёмкость  $C_p$  идеального газа при постоянном давлении больше  $C_V$  при постоянном объёме на величину работы, которую совершает моль газа, расширяясь при нагревании на 1 К. Эта работа равна  $A = P \frac{dV}{dT}$  или  $A = R$  для 1 моль идеального газа и при  $\Delta T = 1$  К, учитывая зависимость (1.8). Таким образом:

$$C_P = C_V + P \left( \frac{dV}{dT} \right)_P = \frac{3}{2}R + R = \frac{5}{2}R. \quad (1.16)$$

Из зависимости (1.16) видно, что теплоёмкость при постоянном давлении превосходит теплоёмкость при постоянном объёме на величину  $R$ :

$$C_P - C_V = R. \quad (1.17)$$

Зависимость (1.17) называется *уравнением Майера*. Оно справедливо только для идеальных газов, однако имеет достаточное для инженерных расчётов приближение для множества газов, поведение которых отлично от идеальных.

Очевидно, что для жидких сред и твёрдых тел разница между  $C_p$  и  $C_V$  должна быть существенно меньше  $R$  ввиду того, что их объёмы не зависят от  $T$ , т. е. при нагреве они совершают ничтожную работу против давления снаружи, и слагаемое  $PdV$  в выражении (1.14) имеет очень малое значение. К примеру, для воды  $C_P - C_V = 0,0023$  Дж/(моль·К), что составляет только 0,003% от  $R$ .

### Первый закон термодинамики (ПЗТ)

Данный закон, в отличие от общего закона сохранения энергии, определяет наличие внутренней энергии, являющейся термодинамическим параметром.

ПЗТ определяет, что при переходе системы из исходного 1 в итоговое состояние 2 получаемая ею от внешней среды сумма работы  $A$ , тепловой энергии  $Q$  и переноса массы  $Z$  обусловлена исключительно состояниями 1 и 2 и не зави-

сит от способа перехода из 1 в 2. Это предопределяет существование величины  $U$ , характеризующей внутреннее состояние и внутреннюю энергию системы, а ее разность в 1 и 2 определяется выражением

$$U_2 - U_1 = A + Q + Z. \quad (1.18)$$

В случае, когда система обладает кинетической или потенциальной энергией, (1.18) заменяют на

$$E_2 - E_1 = A + Q + Z, \quad (1.19)$$

где  $E$  — полная, включая механическую, энергия системы.

ПЗТ является выражением закона сохранения энергии, и его можно представить в виде:

$$E_{\text{полн}} = \text{const},$$

где  $E_{\text{полн}}$  — полная энергия системы, включающая энергию подсистем, участвующих в изучаемом процессе. Выражения (1.18) и (1.19) справедливы для подсистемы, где энергия варьируется в результате энергообмена с другими составляющими системы (внешней средой) посредством разных механизмов взаимосвязи.  $A$ ,  $Q$  и  $Z$  являются количествами энергии, получаемыми через соответствующие связи.

$Z$  поступает к системе при массопереносе из внешней среды. Если система открытая, то наблюдается и энергоперенос, потому что вещество содержит внутреннюю, кинетическую, потенциальную энергию.  $Z$  использована для полноты формулирования ПЗТ.

В случае замкнутого процесса при совпадении исходного и итогового состояний системы его называют циклическим, и для него справедливо равенство  $A + Q + Z = 0$ , т. е. система совершает работу над внешней средой, а от неё приобретает  $Q + Z$ . Например, тепловой двигатель для производства энергии должен выполнять определённый цикл, а значит, каждый раз возвращаться в начальное состояние, т. е. двигатель для совершения работы должен получать энергию извне.

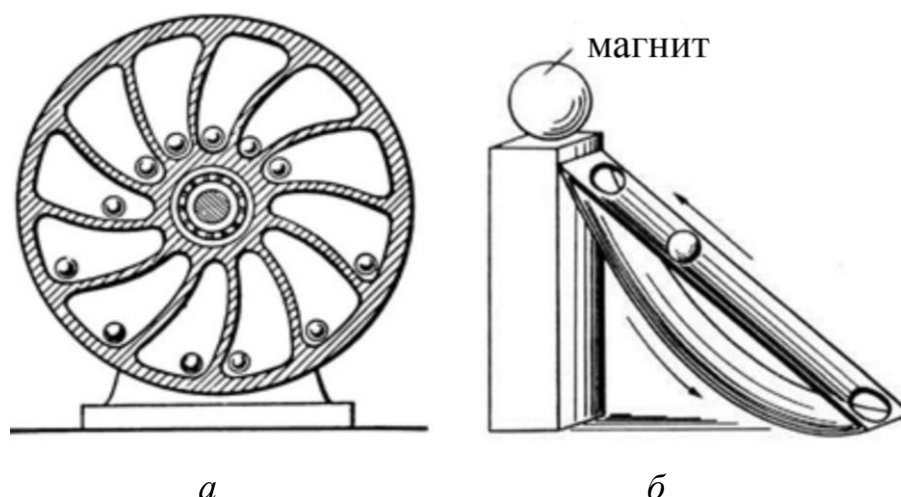
Несмотря на это, многие люди в ходе истории искали и продолжают искать различные конструкции вечных двигателей, например пытаются создать вечный двигатель первого рода — непрерывно действующую машину, которая, будучи запущенной один раз, совершает работу без получения энергии извне. Это устройства механического характера, принцип действия которых основывается на использовании некоторых физических явлений, например гравитационного притяжения, закона Архимеда, капиллярных явлений в жидкостях (рис. 1.8).

Вечный двигатель первого рода должен производить работу над внешней средой, ничего от неё не приобретая. ПЗТ можно принять как принцип невозможности существования вечного двигателя первого рода.

В отличие от  $U$ , параметры  $A$ ,  $Q$  и  $Z$  в (1.18) и (1.19) находятся в зависимости от способа перехода системы из первого состояния в другое. В частности, переход из состояния 1 в состояние 2 может произойти посредством механического воздействия или передачи тепловой энергии, т. е.

- $U_2 - U_1 = A$  (совершить над системой работу);

- $U_2 - U_1 = Q$  (путем теплопередачи при изменении внутренней энергии системы без осуществления работы).



**Рис. 1.8**

*Вечные двигатели первого рода:*

*а* — мнимый вечный двигатель с перекачивающимися шариками; *б* — магнитный вечный двигатель.

Таким образом,  $A$ ,  $Q$  и  $Z$  не являются функциями состояния системы, и их величины нельзя выразить через разницу функций состояния. Однако позитивное формулирование ПЗТ предполагает, что  $A + Q + Z$  будет функцией состояния термодинамической системы.

### Теплота и энтальпия

Прежде чем подходить к вопросу понимания энтальпии, рассмотрим уравнение (1.14) и повторимся, что согласно закону сохранения энергии подводимое к телу тепло  $\delta Q$  равно изменению внутренней энергии тела  $dU$  плюс работа  $A = PdV$ , совершаемая телом, т. е.

$$\delta Q = dU + PdV.$$

При постоянном давлении эту зависимость можно записать в следующем виде:

$$\delta Q = dU + d(PV) = d(U + PV). \quad (1.20)$$

Сумма  $(U + PV)$  встречается столь часто и настолько полезна, что имеет специальное название — энтальпия или тепловая функция системы — и обозначается

$$H = U + PV. \quad (1.21)$$

С учетом (1.21) выражение (1.20) можно записать как

$$\delta Q = dH.$$

Энтальпия играет такую же роль в изобарных процессах, как и внутренняя энергия в изохорных процессах, в частности при изохорном нагреве. Согласно (1.13):



$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V,$$

а при изобарном нагреве согласно (1.15):

$$C_P = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_P$$

или, учитывая (1.20):

$$C_P = \left( \frac{dH}{dT} \right)_P.$$

Эти выражения применимы для любых веществ и идеальных газовых сред, где  $\partial U = C_V dT$  и  $dH = C_P dT$ , а также для любого процесса, как изохорного, так и изобарного.

Изменение энтальпии в любом процессе определяется только начальным и конечным состояниями тела и не зависит от характера процесса. Энтальпия — такое же важное свойство системы, как и внутренняя энергия: она зависит от параметров состояния, природы, физического состояния и количества вещества. Абсолютную величину энтальпии, как и внутренней энергии, определить невозможно. Изменение энтальпии считают положительным, если в ходе процесса энтальпия возрастает, и отрицательным, если она уменьшается.

Таким образом, энтальпия — это термодинамическое свойство вещества, которое указывает на то количество энергии, сохранённое в его молекулярной структуре, которое способно преобразоваться в теплоту. Естественно, что некоторая часть внутренней энергии всегда остаётся в веществе для поддержания его молекулярной структуры, другая составляющая остается недоступной, если её температура стремится к температуре внешней среды. Отсюда следует, что энтальпия — это энергия, доступная для преобразования в тепловую при определённых температурных условиях и давлении.

Энтальпию часто определяют как полную энергию вещества, так как она равна сумме его внутренней энергии в данном состоянии наряду с его способностью выполнить работу (уравнение (1.21)). Но в действительности энтальпия не указывает на полную энергию вещества при температуре выше абсолютного нуля, поэтому вместо того, чтобы определять энтальпию как полную теплоту вещества, необходимо точнее определять её как суммарное количество энтальпии вещества, готовое при определённых условиях преобразоваться в теплоту. Очевидно, что единица измерения энтальпии энергетическая, т. е. Дж, а удельная энтальпия выражается в Дж/кг.

Значение энтальпии вещества определяется значением его температуры, которое выбрано за основу для инженерных расчетов, и оно равняется нулю, или, как уже было отмечено, у вещества отсутствует доступная энергия, которую несложно трансформировать в тепловую. Эта температура у разных веществ различается, к примеру у воды она соответствует температуре тройной точки, равной  $0^\circ\text{C}$ , у азота это температура  $-150^\circ\text{C}$ , а у метановых и этановых хладагентов —  $-40^\circ\text{C}$ .

В случае, когда  $T$  выше данной или вещество переходит в газообразное состояние при ней, величина энтальпии положительна. При  $T$  ниже данной энтальпия отрицательна. Энтальпия применяется в расчетах для оценки разности энергетических уровней двух состояний, и ее возможно использовать при настройке оборудования и определении КПД процесса.

Энтальпия является одной из вспомогательных функций, благодаря использованию которой можно значительно упростить термодинамический расчёт. Так, например, огромное количество процессов подвода теплоты в теплоэнергетике осуществляют при постоянном давлении, поэтому в таблицах термодинамических свойств обычно приводят значения энтальпии.

В качестве примера можно решить следующую задачу: определим удельную внутреннюю энергию водяного пара при следующих параметрах:  $P = 5$  МПа и  $t = 300^\circ\text{C}$ . Для этого понадобятся уравнение (1.21) и табличные значения неизвестных для расчёта его членов.

Сначала воспользуемся таблицей «Термодинамические свойства воды и водяного пара в состоянии насыщения (по давлению)» [1] (рис. 1.9).

$P$	$t_s$	$v'$	$v''$	$H'$	$H''$	$t$	$a'$	$a''$
3000	233,84	0,0012163	0,06662	1008,4	2801,9	1793,5	2,6455	6,1832
3100	235,56	0,0012200	0,06446	1017,0	2801,9	1784,9	2,6623	6,1703
3500	242,54	0,002342	0,05702	1049,8	2801,3	1751,5	2,7253	6,1218
4000	250,33	0,0012521	0,04974	1087,5	2799,4	1711,9	2,7957	6,0670
4500	257,41	0,0012691	0,04402	1122,2	2796,5	1674,3	2,8614	6,0171
5000	263,92	0,0012858	0,03941	1154,6	2792,8	1638,2	2,9209	5,9712

**Рис. 1.9**

*Элемент таблицы «Термодинамические свойства воды и водяного пара в состоянии насыщения (по давлению)»:*

$P$  — давление, кПа;  $t_s$  — температура насыщения,  $^\circ\text{C}$ .

При давлении 5000 кПа температура насыщения составляет  $263,92^\circ\text{C}$ . Следует иметь в виду, что температура насыщения является функцией давления, а насыщенный пар — это пар, образующийся над кипящей жидкостью с температурой, равной температуре кипения и находящийся с жидкостью в термодинамическом равновесии. Это означает, что при заданных условиях водяной пар перегрет.

Теперь воспользуемся таблицей «Термодинамические свойства воды и перегретого пара» (рис. 1.10).

Из рисунка 1.10 определим неизвестные значения удельных энтальпии и объёма:  $h = 2925,4$  кДж/кг,  $v = 0,04532$  м<sup>3</sup>/кг.

Теперь переходим к вычислению удельной внутренней энергии:

$$u = h - Pv = 2925,4 - 5 \cdot 10^3 \cdot 0,04532 = 2698,8 \text{ кДж/кг.}$$

$t$	$P = 3,6 \text{ МПа}$			$P = 4 \text{ МПа}$			$P = 4,5 \text{ МПа}$			$P = 5 \text{ МПа}$		
	$v$	$H$	$S$	$v$	$H$	$S$	$v$	$H$	$S$	$v$	$H$	$S$
0	0,0009985	3,5	0,0001	0,0009982	4,0	0,0002	0,000998	4,5	0,0002	0,0009977	5,1	0,0002
	0,0009986	45,4	0,1507	0,0009984	45,9	0,1506	0,000998	46,4	0,1506	0,0009979	46,9	0,1505
10	0,0010001	87,5	0,2956	0,0009999	87,6	0,2955	0,000999	88,1	0,2954	0,0009995	88,6	0,2952
...	...											
300	0,06843	2978,2	6,4480	0,05885	2961,5	6,3634	0,05136	2943,5	6,2848	0,04532	2925,4	6,2104
310	0,07017	1004,6	6,4937	0,06045	2989,2	6,4116	0,05285	2973,3	6,3356	0,04675	2958,5	6,2643

**Рис. 1.10**

Элемент таблицы «Термодинамические свойства воды и перегретого пара»:

$h$  — удельная энтальпия, кДж/кг;  $v$  — удельный объём, м<sup>3</sup>/кг.

Исходя из вышеизложенного, можно сделать вывод — в любом веществе содержится некоторое количество доступного тепла, которое и называют энтальпией. Добавим, что энтальпия есть величина, характеризующая энергию системы. Она является альтернативой внутренней энергии, и эту величину чаще всего указывают при постоянном давлении, когда система имеет некоторый запас энергии.

### 1.3. Термодинамические процессы. Изохорный процесс. Изобарный процесс. Изотермический процесс. Адиабатный процесс

Если изменять внешние условия, в которых находится термодинамическая система, то изменится и состояние системы, т. е. термодинамические параметры, характеризующие состояние системы, будут иметь в разные моменты времени различные значения. А сама последовательность изменений состояния системы будет *термодинамическим процессом* в том случае, когда является переменным значение хотя бы одного из параметров ( $T$ , удельный объём или  $P$ ). При условии, когда все термодинамические параметры системы взаимозависимы, изменение любого из них обуславливает изменение в идеале хотя бы одного или реально — всех остальных параметров. В общем случае можно сделать заключение о том, что любой процесс с термодинамической точки зрения связан с отклонением от равновесного состояния системы, а когда она находится в равновесии, протекание процесса невозможно.

Равновесное состояние системы — это понятие идеализированное, ведь трудно представить полную изоляцию материального объекта от окружающей его среды, т. е. реально в любой системе протекание процессов с термодинамической точки зрения неизбежно. Причем в ряде систем процессы могут протекать так медленно с практически незаметными изменениями, что данные процессы можно представить в виде чередования равновесных состояний системы. Данные процессы носят название *равновесных* или *квазистатических*.

Существует другой сценарий последовательных изменений в системе, при котором начальное и конечное состояния системы совпадают. Такой термодинамический процесс называют *круговым* или циклом, являющимся моделью процесса превращения тепловой энергии в механическую работу.

Понятия равновесного и циклического процессов позволяют предложить множество теоретических выводов и прикладных термодинамических приёмов.

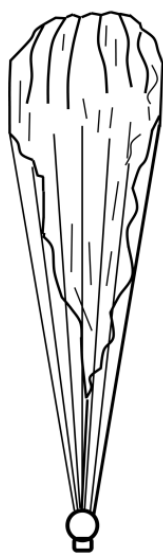
Изучение процесса в термодинамике состоит в определении величины работы, производимой в данном процессе, изменении внутренней энергии и количества тепла, а также в выявлении связи между рядом величин, обуславливающих термодинамическое состояние системы.

## Изохорный процесс

Изменение параметров газа в изохорном процессе описывает закон, носящий имя французского изобретателя и учёного Жака Александра Сезара Шарля (закон *Шарля*), установленный им в 1787 г.:

или в общем случае:

Закон Шарля, который иногда называют вторым законом Гей-Люссака (французский химик и физик Жозеф Луи Гей-Люссак), заключается в том, что при неизменном удельном объёме абсолютные давления газа изменяются прямо пропорционально изменению абсолютных температур (рис. 1.11):

при  $V = \text{const}$ 

**Рис. 1.11**

$a$  — на старте;  $b$  — в верхней точке полета.

Смысловое содержание закона Шарля проще понять, представив герметичный абсолютно жёсткий сосуд, заполненный газом, в котором температура повышается прямо пропорционально росту давления.

Так как в изохорном процессе изменение объёма  $dV$  равно нулю, то можно сделать вывод, что вся подведённая к газу теплота расходуется на изменение его внутренней энергии (никакая работа не совершается).

### Изобарный процесс

В термодинамике процесс, протекающий в изобарных условиях, проходит при неизменном давлении, в частности при воздействии неизменного внешнего усилия на газ при отведении и подведении тепловой энергии в плотный цилиндр с подвижным поршнем.

При изменении температуры газа поршень перемещается в ту или иную сторону, при этом объем газа изменяется в соответствии с законом Гей-Люссака, описавшего его в 1802 г. Закон Гей-Люссака гласит, что при постоянном давлении удельный объём газообразного вещества с постоянной массой изменяется прямо пропорционально изменению абсолютных температур:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad \text{или} \quad \frac{V}{T} = \text{const.} \quad (1.24)$$

Для простоты рассмотрим термодинамическую систему, состоящую из цилиндра с подвижным и невесомым поршнем. Трение между стенками цилиндра и поршнем отсутствует. Под поршнем в цилиндре поместим газ.

При повышении  $T$  газовой среды поршень передвинется в сторону роста газового объема, причем такое объемное изменение прямо пропорционально изменению абсолютной  $T$  при исключении варьирования  $P$ , обусловленного отсутствием трения поршня и гравитационной силы, действующей на него.

Таким образом, варьирование  $T$  в таком процессе обязательно приведёт к изменению внутренней энергии газовой среды, а варьирование объёма обуславливает совершение работы, т. е. в изобарных условиях одна часть теплоты затрачивается на изменение внутренней энергии газовой среды, а другая — на совершение ею работы по преодолению воздействия внешних усилий. В таком варианте соотношение между теплотозатратами и затратами на рост величины внутренней энергии и на совершение работы обусловлено газовой теплоёмкостью.

### Изотермический процесс

Изотермическим называют термодинамический процесс, протекающий при неизменной температуре. Практически его реализовать трудно, так как необходимо соблюсти условие, при котором в процессе сжатия или расширения газ успевал бы обмениваться температурой с окружающей средой, поддерживая постоянной собственную температуру. Описывается этот процесс законом *Бойля — Мариотта*:

$$PV = \text{const}, \quad (1.25)$$

т. е. при постоянной температуре величина давления газа обратно пропорциональна его объёму.

Эту закономерность, представляющую собой одну из основных газовых законов, открыл в 1662 г. английский учёный Роберт Бойль, но независимо от выводов Бойля в 1676 г. она была вторично описана французским физиком Эдме Мариоттом, поэтому этот закон и носит двойное название по фамилиям авторов.

Закон Бойля — Мариотта утверждает, что произведение абсолютного давления газа на его удельный объем в изотермическом процессе есть величина постоянная. Он справедлив для идеальных газов и может применяться для сжатых газов, причём с высокой степенью точности, но для сжатых газовых систем применение этого закона приводит к большим погрешностям.

Чтобы понять его смысл, следует представить термодинамическую систему, состоящую из цилиндра с подвижным поршнем, заполненного в поршневом пространстве газом, при этом система имеет теплоизоляцию, благодаря которой тепло к ней не подводится и не отводится. Если очень медленно перемещать поршень в любом направлении, то объём газа в цилиндре уменьшится или увеличится, при этом изменение объёма приведёт к обратно пропорциональному изменению давления, т. е. при уменьшении объёма в два раза давление возрастёт в два раза и т. п. Очень медленное перемещение поршня в этом случае необходимо для того, чтобы не вызывать изменения температуры газа в процессе сжатия или расширения.

Закон Бойля — Мариотта справедлив для термодинамических систем с идеальным рабочим телом, в которых неизменным параметром является температура, а переменными — давление и объём. Следует отметить, что подвод (или отвод) тепла к термодинамической системе здесь полностью не исключён, только тепловая энергия в этом процессе не должна оказывать влияния на температуру газа (рабочего тела), а использоваться, например, для выполнения работы путём преобразования в другой вид энергии. Такие процессы, при которых полностью исключаются подвод и отвод тепла к термодинамической системе, носят название *адиабатных процессов*.

В изотермических условиях внутренняя энергия газа не изменяется, поскольку его температура постоянна. Чтобы выполнялось условие постоянства температуры газа, от него необходимо отводить некоторое количество теплоты, эквивалентной работе, затраченной на сжатие:

$$\delta Q = dA = PdV.$$

Используя уравнение состояния газа, проделав ряд преобразований и подстановок (представлены ниже), можно сделать вывод, что работа газа при изотермическом процессе определяется выражением

$$A = \nu RT \int_{V_{\text{нач}}}^{V_{\text{кон}}} \frac{dV}{V} = \nu RT \ln \frac{V_{\text{кон}}}{V_{\text{нач}}}. \quad (1.26)$$

Использование зависимости Бойля — Мариотта, связывающей исходные и итоговые значения  $P$  и объёма газовой среды, не ограничено только процессами в изотермических условиях. Она с достаточной точностью применяется и

тогда, когда при протекании термодинамических процессов  $T$  не постоянна, но исходная и итоговая  $T$  газовой среды в процессе равнозначны.

Теперь подробно рассмотрим, как выводится уравнение (1.26).

На рисунке 1.12 показана изотермическая кривая зависимости между давлением и объёмом. При расширении газа он совершает работу, величина которой равна заштрихованной под кривой площади на участке между исходным и итоговым объёмами.

Разобьем кривую с определенным шагом на ряд участков, принимая, что на них давление не меняется. Если суммировать площади прямоугольников, получим приближенное значение общей площади между  $V_{\text{нач}}$  и  $V_{\text{кон}}$  тем точнее, чем меньше шаг. Когда  $dV_i$  становится бесконечно малой, сумма площадей  $P_i dV_i$  будет равняться общей площади.

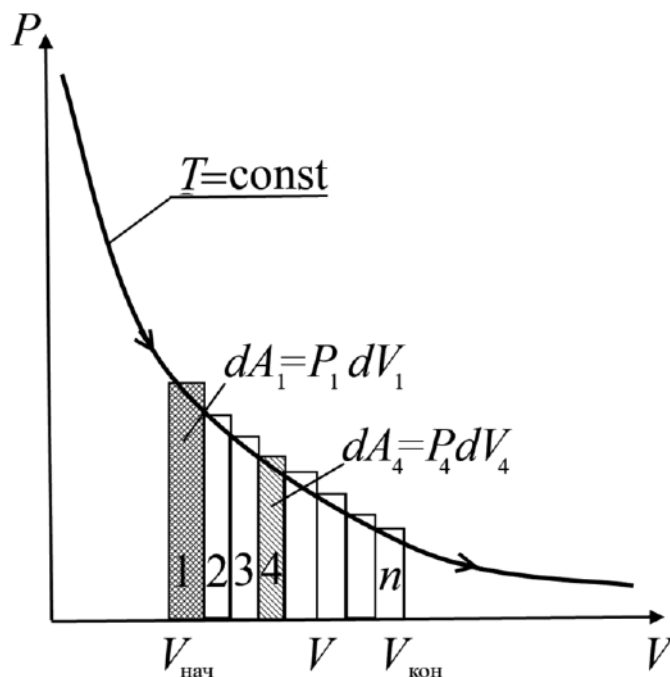


Рис 1.12

*Определение работы газа при изотермическом расширении*

Чтобы получить сумму  $PdV$ , нужно знать  $P$  для каждого  $dV$ . По уравнению состояния идеального газа в любой момент времени  $PV = \nu RT$ , откуда

$$P = \frac{\nu RT}{V}.$$

$$\text{Тогда имеем: } A = \frac{\nu RT_1}{V_1} dV_1 + \frac{\nu RT_2}{V_2} dV_2 + \dots + \frac{\nu RT_n}{V_n} dV_n.$$

Такое выражение справедливо для любого процесса расширения, но в изотермическом случае его можно упростить, заметив, что все  $T_i$  одни и те же. В этом случае имеем

$$A = \nu RT \left( \frac{dV_1}{V_1} + \frac{dV_2}{V_2} + \dots + \frac{dV_n}{V_n} \right) = \nu RT \sum_{i=1}^n \frac{dV_i}{V_i} = \nu RT \int_{V_{\text{нач}}}^{V_{\text{кон}}} \frac{dV}{V}.$$

Интегралы такого типа встречаются довольно часто, поэтому полезно вспомнить соотношение, где  $x$  означает любую переменную:

$$\int_x^{x_2} \frac{dx}{x} = \ln \frac{x_2}{x_1}.$$

Таким образом, получаем зависимость (1.26).

### Адиабатный процесс

В термодинамике под процессом, протекающим в адиабатных условиях, подразумевают процесс при отсутствии теплообмена между рабочим телом с внешней средой. Так же как и изотермические, адиабатные условия создать практически невозможно. Процесс при таких условиях может проводиться с рабочим телом в сосуде, к примеру в цилиндре с поршнем при высококачественной тепловой изоляции, но даже в этом случае определенным, пусть очень малым, количеством тепловой энергии  $\delta Q$  рабочее тело и внешняя среда будут обмениваться. В этом случае возможно создание только приближенной модели процесса в адиабатных условиях. И все же несколько термодинамических процессов в теплотехнических устройствах проходят с такой скоростью, что теплообмен между рабочим телом и внешней средой практически отсутствует, и с определенной погрешностью такие процессы можно считать адиабатными.

Ознакомившись с адиабатным процессом, можно перейти к расчёту по выражению (1.14), являющемуся ПЗТ для одного моля газовой фазы ( $\nu = 1$ ) при условии, что его скорость, фазовый и химический составы постоянны.

Вспомним, что уравнение (1.14)  $\delta Q = C_V dT + PdV$  справедливо для газовой фазы, поведение которой описывается выражением (1.6) и не совершающей другую работу, кроме расширения. Для процессов адиабатного расширения/сжатия при отсутствии теплового эффекта  $\delta Q = 0$  и из (1.14) вытекает

$$PdV = -C_V dT = \delta A. \quad (1.27)$$

Это выражение подобно (1.13), так как для идеальной газовой фазы  $\partial U = C_V \cdot dT$  даже в неизохорных условиях. Но с учётом опытов, которые проводил Джоуль (рис. 1.13), выражение (1.13) имеет вид:  $-\delta A = \partial U = C_V \cdot dT$ . Следует отметить, что в его экспериментах соблюдалось постоянство объёма вследствие несжимаемости жидкости, а величина  $A$  отрицательна, так как работа совершалась над системой.

При значительном изменении  $T$  можно проинтегрировать (1.27), приняв  $C_V$  неизменной:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} PdV = -C_V (T_2 - T_1). \quad (1.28)$$

При этом для расчета работы отсутствует необходимость определения интеграла  $\int_{V_1}^{V_2} PdV$ , учитывая сложность этой операции, обусловленную пере-



менным давлением в процессе. Работа, совершенная при адиабатном расширении, обусловлена только изменением  $T$  и  $C_V$ .

Подставим в (1.27)  $P = \frac{\nu RT}{V}$  или  $P = \frac{RT}{V}$  при  $m = M$  (1 моль идеального газа), тогда

$$\frac{RT}{V} dV = -C_V dT. \quad (1.29)$$

Для интегрирования (1.29) необходимо знание зависимости  $T$  от  $V$ , разделим обе его части на  $T$ , имеем

$$R \frac{dV}{V} = -C_V \frac{dT}{T}. \quad (1.30)$$

Данное выражение похоже на уравнение для определения работы расширения в изотермических условиях (1.26), которое проинтегрировано. Левая часть уравнения (1.30) имеет постоянную  $R$ , а правая — постоянную  $C_V$ , при этом после интегрирования имеем

$$R \ln \frac{V_2}{V_1} = -C_V \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (1.31)$$

Отсюда следует, что для адиабатного изменения состояния идеального газа соотношение итогового и исходного объёмов зависит от соотношения итоговой и исходной  $T$  и не находится в зависимости от  $P$ . Разделим (1.31) на  $C_V$ , учитывая  $n \ln x = \ln x^n$  и  $-\ln x = \ln \frac{1}{x}$ , имеем

$$\ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{R/C_V} = -\ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \frac{T_1}{T_2}. \quad (1.32)$$

Потенцируем (1.32), т. е. освободимся от знаков натурального логарифма, тогда

$$\left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{R/C_V} = \frac{T_1}{T_2}$$

или после простого преобразования

$$T_1 V_1^{R/C_V} = T_2 V_2^{R/C_V}. \quad (1.33)$$

Учитывая произвольность выбора состояний 1 и 2, очевидно, что (1.33) применимо для любых двух состояний при адиабатном процессе. Итак, для идеального газа

$$TV^{R/C_V} = \text{const.} \quad (1.34)$$

Учитывая уравнение связи теплоемкостей при постоянном объеме и при постоянном давлении  $C_P - C_V = R$  (см. п. 1.2) и введя новую величину  $\gamma = C_P/C_V$  — коэффициент Пуассона, из (1.34) получим

$$TV^{R/C_V} = TV^{(C_P - C_V)/C_V} = TV^{\gamma-1} = \text{const};$$

$$TV^{R/C_V} = \frac{PV}{R} V^{\gamma-1} = \frac{P}{R} V^{\gamma} = \text{const}; \quad (1.35)$$

если  $R = \text{const}$ , то  $PV^{\gamma} = \text{const}$ ;

$$PV^{\gamma} = P \left( \frac{RT}{P} \right)^{\gamma} = \text{const}, \text{ если } R = \text{const}, \text{ то } T^{\gamma} P^{1-\gamma} = \text{const}.$$

Эти соотношения (3.15) связывают значения параметров идеального газа в адиабатном процессе.

Выражения, описывающие поведение идеальной газовой фазы в различных процессах, приведены в таблице 1.1.

Предполагается, что при медленном течении процессов газ является однородной средой и имеет одну величину температуры и давления по объему в произвольный момент времени. При несоблюдении этого условия выражение  $PV = \nu RT$  использовать нельзя.

Таблица 1.1

**Соотношения между  $P$ ,  $V$  и  $T$  для идеальной газовой фазы при неизменности одного из параметров**

Процесс	Соотношение
Изохорный ( $dV = 0$ )	$P/T = \text{const}$
Изобарный ( $dP = 0$ )	$V/T = \text{const}$
Изотермический ( $dT = 0$ )	$PV = \text{const}$
Адиабатный ( $\delta Q = 0$ )	$TV^{\gamma-1} = \text{const}$ $PV^{\gamma} = \text{const}$ $T^{\gamma} P^{1-\gamma} = \text{const}$

Условие однородности соблюдается при медленном изменении состояния газа, который преодолевает сопротивление, а значит, совершает работу.

#### **1.4. Термодинамические циклы (Карно, Отто, Дизеля): описание и сравнительная характеристика**

Сегодня, в век научно-технического прогресса, развития компьютерных технологий и сотовой связи, можно утверждать, что мы продолжаем жить и в век двигателя внутреннего сгорания (ДВС). О широкой распространённости ДВС свидетельствует тот факт, что их суммарная установленная мощность в несколько раз превосходит мощность всех стационарных электростанций мира.

Паровая машина по своей сути — двигатель внешнего сгорания, и ее применение, несмотря на значительные усовершенствования, приводит к большим потерям энергии и чрезмерному расходу топлива. Возможность устранения этих недостатков заключалась в сгорании топлива непосредственно в самом цилиндре, а реализацией этой идеи стал ДВС.

Соревнование паровых машин и ДВС появилось в период перехода с твёрдого топлива на газовое, а далее — на жидкое. С 1860 г. при использовании газового внутрицилиндрового горения расход газа был достаточно большим. Первый поршневой ДВС представил в 1860 г. бельгийский инженер Жан Жозеф Этьен Лемуар. Он построил ДВС с водяным охлаждением, представлявший собой переделанную одноцилиндровую горизонтальную паровую машину, функционирующую при смешивании воздуха и светильного газа (смесь горючих газов: водорода, метана, угарного газа и др.) с электрическим искровым зажиганием. В 1862 г. Ж. Лемуар построил первый автомобиль с ДВС, адаптировав его для работы на жидком топливе.

В 1862 г. французский инженер Бо де Роша создал рабочий цикл ДВС с предварительным сжатием вещества и сгоранием в изохорных условиях. В 1870 г. на основе этого цикла немецкий механик Николаус Август Отто разработал газовый четырёхтактный двигатель, который стал прототипом современных карбюраторных двигателей. По своим параметрам двигатель Отто существенно улучшил параметры паровых машин и на протяжении ряда лет применялся как стационарный двигатель.

Начало распространения двигателей с самопроизвольным воспламенением при сжатии относят к концу XIX в. В 1894 г. немецкий инженер Рудольф Кристиан Карл Дизель предложил рабочий цикл таких двигателей. Частично отступив от собственных теоретических положений, в 1897 г. Дизель получил первый опытный образец стационарного компрессорного двигателя.

Высокая экономичность, относительно небольшие габариты и масса, надёжность и автономность обеспечивают ДВС широкое применение в транспортной индустрии и в наши дни.

### Цикл Карно

В начале XIX в. талантливый французский исследователь Сади Карно (1796–1832) описал термодинамику процессов, происходящих в тепловых машинах, работающих на идеальных газовых средах. При этом все процессы в машинах рассматривались им как равновесные (обратимые). *Обратимым* называют процесс, который протекает настолько медленно, что его можно рассматривать как последовательный переход от одного равновесного состояния к другому и т. д., причём весь этот процесс можно провести в обратном направлении без изменения совершённой работы и переданного количества теплоты. Отметим, что все реальные процессы необратимы.

Цель исследований С. Карно заключалась в определении условий, при которых можно получить максимальную работу из теплоты, подведённой к тепловой машине, т. е. наиболее эффективно преобразовать тепловую энергию в механическую.

Эффективность функционирования любой машины оценивается коэффициентом полезного действия (КПД). Первым, кто не интуитивно, а эмпирически и теоретически попытался решить вопрос определения и лимита КПД, был Сади Карно, опубликовавший в 1824 г. трактат «О движущей силе огня», почти не замеченный научным сообществом, но обеспечивший ему признание в истории

науки и техники. Опираясь на изучение работы идеальной тепловой машины, он определил максимум её КПД в реальных условиях. Карно впервые ввел в термодинамику такое архиважное понятие, как «циклический процесс», и проанализировал его. Теперь любой циклический процесс в термодинамике, состоящий из двух адиабатических и двух изотермических процессов, называется *циклом Карно*.

Рассмотрим предложенную Карно последовательность термодинамических процессов, получившую название *идеальный цикл Карно*. Как известно, механическая работа может совершаться термодинамической системой лишь в том случае, когда протекает процесс, сопровождающийся изменением объёма рабочего тела, т. е. изотермический, изобарный или адиабатный. При этом вся тепловая энергия может быть преобразована в работу лишь при изотермическом процессе, так как при изобарном и адиабатном процессах часть теплоты расходуется на изменение внутренней энергии рабочего тела. При изохорном процессе, протекающем при постоянном объёме рабочего тела, превращение теплоты в механическую работу исключается.

В исходном состоянии идеального цикла Карно идеальный газ имеет некоторые параметры:  $P_1$ ,  $V_1$  и  $T_1$ . К газу от внешнего источника, называемого нагревателем, подводится теплота, которую система (тепловая машина) начинает использовать по изотермическому закону Бойля — Мариотта. Как отмечалось выше, при изотермическом процессе переменными являются два основных параметра идеального газа — давление и объём, соотношение между ними обратно пропорционально, а вся подведённая к газу теплота расходуется исключительно на совершение механической работы. В этом процессе внутренняя энергия газа остаётся неизменной и не требует затрат теплоты, полученной от внешнего нагревателя.

По окончании изотермического процесса рабочее тело (идеальный газ) имеет параметры  $P_2$ ,  $V_2$  и  $T_1$ . На рисунке 1.13 цикл Карно представлен схематично на диаграмме  $P$ – $V$ , где он обозначен цифрами 1–2.

Таким образом, выбор первого термодинамического процесса в цикле Карно по изотерме вполне логичен, так как это позволяет максимально использовать полученное от нагревателя тепло для выполнения механической работы.

Поскольку цикл Карно является обратимым и круговым, т. е. все протекающие в нём термодинамические процессы должны возвращать рабочее тело к исходным параметрам, становится очевидным, что в цикле должен присутствовать ещё хотя бы один изотермический процесс. При этом его течение должно сопровождаться охлаждением газа, т. е. передачей тепловой энергии от системы во внешнюю среду, иначе к точке с начальными параметрами не вернуться. Если сразу после первого процесса запустить второй изотермический процесс, то суммарная работа цикла станет минимальной, поскольку площадь графика (заштрихованная область на рис. 1.13), характеризующая выполненную системой механическую работу, будет мала или вообще равна нулю.

Поэтому С. Карно в качестве второго термодинамического процесса для своего цикла применил адиабатный процесс, протекающий без теплообмена системы с внешней средой. При этом работа выполняется за счёт изменения внут-

ренной энергии рабочего тела, которое продолжает расширяться и охлаждаться до температуры  $T_2$ . На диаграмме цикла Карно данный участок заключён между цифрами 2–3.

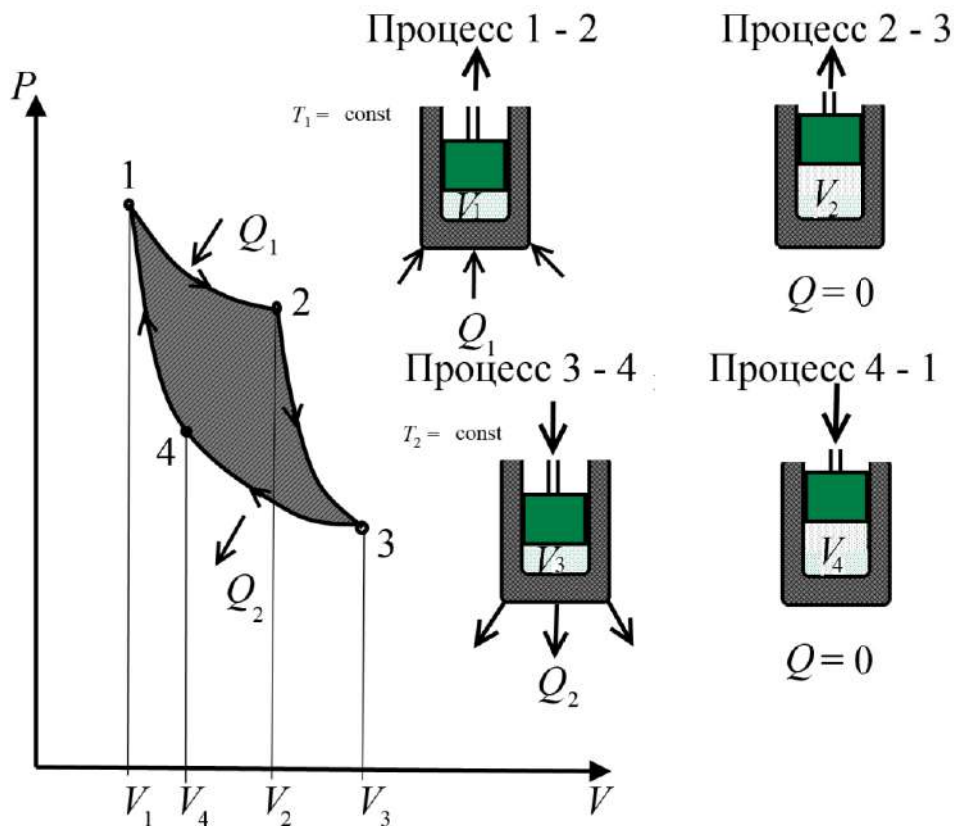


Рис. 1.13  
Цикл Карно

Использование адиабатного процесса вслед за изотермическим позволяет получить от системы некоторую механическую работу уже без подвода теплоты от нагревателя за счёт использования внутренней энергии идеального газа, используемого в системе. Параметры рабочего тела по окончании процесса будут  $P_3$ ,  $V_3$  и  $T_2$ .

Следующим звеном цикла Карно является второй изотермический процесс, который, как уже рассматривалось выше, должен быть отрицательным, т. е. сопровождаться передачей тепловой энергии от рабочего тела во внешнюю среду другому телу, называемому в данном случае холодильником. На диаграмме цикла этот процесс обозначен цифрами 3–4, и его течение сопровождается уменьшением объёма и увеличением давления газа, причем его температура остаётся постоянной за счёт отдачи тепла холодильнику. Параметры рабочего тела по окончании процесса будут  $P_4$ ,  $V_4$  и  $T_2$ .

Заключительным процессом цикла Карно, возвращающим систему в исходное состояние с начальными параметрами  $P_1$ ,  $V_1$  и  $T_1$ , является адиабатный, когда передача тепловой энергии холодильнику прекращается. Во время процесса рабочее тело продолжает уменьшаться в объёме за счёт совершения над ним определенной внешней работы, которая для процесса является отрицательной. Внутренняя энергия газа здесь увеличивается, поскольку часть внешней

работы расходуется на его нагрев. Этот процесс на диаграмме обозначен цифрами 4–1.

Газовое расширение происходит (изотермы 1–2) при  $T_1$ , которая в емкости поддерживается неизменной. В таком варианте на основании закона сохранения энергии (1.20) после интегрирования получаем

$$Q_{12} = dU + A_{12} = C_V (T_1 - T_1) + \int P dV, \\ Q_{12} = 0 + \int_{V_1}^{V_2} P dV = A_{12} \Rightarrow A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} RT_1 \frac{dV}{V} = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (1.36)$$

Из (1.36) следует, что работа газовой среды идентична поглощённому количеству тепловой энергии, так как  $T$  и внутренняя энергия не меняются. Последующая стадия цикла — адиабатное увеличение объема 2–3, в процессе чего газовая фаза не подвергается тепловому воздействию и его  $T$  падает до  $T_2$ . На этой стадии:

$$Q_{23} = (U_3 - U_2) + A_{23} = 0 \Rightarrow A_{23} = -C_V(T_2 - T_1) = C_V(T_1 - T_2). \quad (1.37)$$

Работа газа при адиабатном расширении определяется перемножением изохорной молярной теплоёмкости  $C_V$  на  $(T_1 - T_2)$ .

Следующая стадия цикла — изотермическое сжатие 3–4. Результат подобен (1.36):

$$Q_{34} = A_{34} = RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}. \quad (1.38)$$

Здесь также  $A_{34}$  является работой системы, но она имеет отрицательное значение, так как уменьшается объём системы. Расчет даёт нужные знаки, так как  $V_4 < V_3$ , а логарифм  $\frac{V_4}{V_3}$  меньше единицы и отрицателен.

Заключительная стадия цикла — адиабатное сжатие 4–1. По аналогии с (1.37) имеем

$$Q_{41} = (U_1 - U_4) + A_{41} = 0 \Rightarrow A_{41} = -C_V(T_1 - T_2). \quad (1.39)$$

В данном случае совершенная работа системы вновь отрицательна при положительных в правой части разнице температур  $(T_1 - T_2)$  и  $C_V$ . Общая работа системы за цикл является суммой работ на каждом шаге:

$$A_{\text{рез}} = A_{12} + A_{23} + A_{34} + A_{41}. \quad (1.40)$$

Из (1.37) и (1.39) следует, что работы на участках  $A_{23}$  и  $A_{41}$  при адиабатных условиях равнозначны и знаково противоположны, поэтому их сумма равняется нулю. Это свидетельствует о том, что  $A_{\text{рез}}$  определяется суммированием работ в зонах  $A_{12}$  и  $A_{34}$ . Учитывая (1.36), (1.38) и (1.40), имеем

$$A_{\text{рез}} = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}. \quad (1.41)$$

Интересно отношение совершенной работы  $A_{\text{рез}}$ , произведенной машиной, к количеству тепловой энергии, поступившей от высокотемпературного нагре-

вателя, т. е. энергозатраты при переработке топлива  $Q_{12}$ . Это отношение получило название КПД цикла Карно, которое обозначено как  $\eta_{\text{карно}}$ . Из соотношения (1.36) понятно, что  $Q_{12} = A_{12}$ , поэтому для  $\eta_{\text{карно}}$  (обозначив  $Q_{12} = Q_1$ ) имеем зависимость

$$\frac{A_{\text{рез}}}{Q_1} = \eta_{\text{карно}} = \frac{RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}}{RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}}. \quad (1.42)$$

Вспомним выражение (1.31) для адиабатного процесса:

$$R \ln \frac{V_2}{V_1} = -C_V \ln \frac{T_2}{T_1} = C_V \ln \frac{T_1}{T_2},$$

из которого следует, что соотношение исходного и итогового объёмов идеальной газовой фазы при адиабатном расширении обусловлено исключительно температурным соотношением  $T_1$  и  $T_2$  для обеих стадий:

- для стадии 2–3 уравнение (1.31) имеет вид

$$R \ln \frac{V_2}{V_3} = -C_V \ln \frac{T_1}{T_2} = C_V \ln \frac{T_2}{T_1};$$

- для участка 1–4 уравнение (1.31) имеет вид

$$R \ln \frac{V_1}{V_4} = -C_V \ln \frac{T_1}{T_2} = C_V \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

Отсюда получаем

$$\frac{V_2}{V_3} = \frac{V_1}{V_4} \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}. \quad (1.43)$$

Учитывая, что  $\ln \frac{V_4}{V_3} = -\ln \frac{V_3}{V_4}$ , а также равенство (1.43), соотношение (1.42) имеет следующий вид:

$$\eta_{\text{карно}} = \frac{RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (1.44)$$

Соотношение работы машины, функционирующей между высоко- и низкотемпературной емкостью, и количество тепловой энергии, поглощённой из высокотемпературной емкости  $\frac{A_{\text{рез}}}{Q_1}$ , равнозначно соотношению температурной разности емкостей  $(T_1 - T_2)$  и  $T_1$  высокотемпературной емкости.

Таким образом, максимум термического КПД тепловой машины  $\eta_T$  определяется соотношением

$$\eta_{\text{Карно}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}, \quad (1.45)$$

где  $T_1$  и  $T_2$  — температуры рабочего тела (газа) соответственно в начале и в конце цикла. Эта простая формула позволяет сделать два основных вывода:

- о пути повышения КПД тепловых машин, который обусловлен температурной разностью между нагревателем и холодильником;
- о том, что не существует тепловой машины, чей КПД будет равен единице, т. е. 100%.

Действительно, дробь  $\frac{T_2}{T_1}$  может быть равна нулю лишь в том случае, ес-

ли её числитель равен нулю либо знаменатель равен бесконечности. Очевидно, что и то и другое нереализуемо, поскольку практически невозможно охладить материальное тело до температуры абсолютного нуля, начальную температуру рабочего тела сделать бесконечной.

Анализ полученной Карно круговой диаграммы цикла показывает, что системой выполнена механическая работа, величина которой характеризуется площадью, заключённой между кривой, ограниченной точками 1–2–3, и кривой, ограниченной точками 3–4–1. Тогда вся выполненная системой работа будет равна сумме работ, выполненных в течение каждого из четырёх последовательных термодинамических процессов, перечисленных выше.

Таким образом, работа, выполненная рабочим телом в течение прямого и обратного адиабатных процессов, равна по величине, но имеет разные знаки, положительный в прямом процессе, отрицательный — в обратном, т. е. сумма этих работ равна нулю. Что касается работы, выполненной в течение прямого изотермического процесса, то она по величине больше, чем работа, совершённая во время обратного изотермического процесса. Графически это поясняется различной площадью, заключённой между абсциссой и, соответственно, первой и второй изотермами. Чем выше расположена первая изотерма на диаграмме относительно второй обратной изотермы, тем большую работу совершит рабочее тело. Следовательно, выполненная системой полезная работа будет тем больше, чем больше разница между температурой нагревателя и температурой холодильника, т. е. чем больше перепад температур между  $T_1$  и  $T_2$ .

Вывод Карно о том, что невозможно обеспечить самопроизвольный теплотенос от тела с низкой к телу с высокой температурой, представляет, в сущности, первую формулировку второго термодинамического начала. Отсюда следует, что:

- тепловая машина не может иметь больший КПД, чем у цикла Карно;
- ни при каких условиях машина не может совершать работу без теплоотдачи в теплоприемник.

Цикл Карно является эталоном, к которому стремятся инженеры, проектирующие тепловые машины. В условиях реальных температур, верхний предел которых определяется прочностью материалов, а нижний соответствует температуре окружающей среды, термический КПД цикла Карно может дости-



гать величины 0,7–0,8. Любой реальный тепловой двигатель будет тем совершеннее, чем ближе его КПД к расчётному КПД цикла Карно, протекающему в тех же температурных границах.

Необходимо отметить, что формула (1.45) выведена для частного цикла Карно, но при этом опирается на нулевой термодинамический закон (существование  $T$ ) и закон сохранения энергии, кроме того, это выражение увязано и со вторым термодинамическим началом и справедливо при допущениях и ограничениях:

- в машине рабочим телом является идеальная газовая фаза;
- каждая стадия цикла обратима.

Второе ограничение предполагает исключение механического трения и бесконечно медленный перенос тепловой энергии и малую разность  $T$ . К тому же такой цикл может проходить в любом направлении. В случае продвижения по часовой стрелке на  $P$ – $V$ -диаграмме (рис. 1.13) совершается работа с поглощением теплоты в низкотемпературном сосуде. При обратном движении работа совершается, а теплота поглощается при меньшей и отдаётся при большей температуре.

Соотношение (1.45) представим в виде

$$\frac{A_{\text{рез}}}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (1.46)$$

Неравенство (1.46) обуславливает то, что КПД произвольного теплового обмена между двумя веществами не может быть больше, чем разница их температур, отнесенная к  $T$  более нагретых вещества или тела, что положено в основу одной из формулировок второго термодинамического начала.

Известна формулировка второго термодинамического начала Кельвина — Планка [28], утверждающая, что не может существовать циклический процесс, результатом которого будет только теплотопоглощение из нагревателя и проведение работы, т. е. необходима еще и теплоотдача холодильнику.

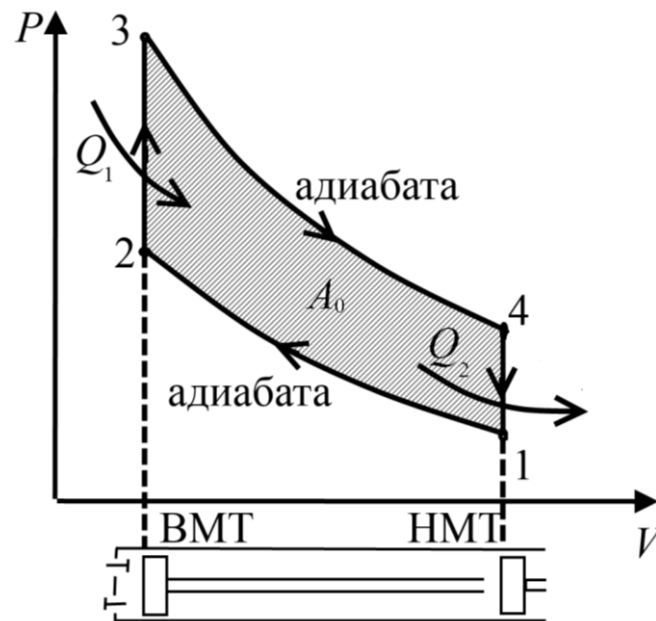
Итак, выражение (1.45) является формулировкой второго термодинамического начала, которая косвенно базируется на нулевом и первом началах.

### Теоретический цикл Отто

Комбинация известных термодинамических процессов дает возможность получения ряда циклов работы тепловых двигателей. К примеру, два адиабатных и два изохорных процесса на  $P$ – $V$ -диаграмме (рис. 1.14) формируют цикл Отто бензинового ДВС. Цикл Отто является теоретическим циклом двигателей с предварительной подготовкой горючей смеси, подачей её в цилиндр, сжатием и принудительным воспламенением.

Идеальный цикл теплового ДВС с принудительным воспламенением горючей смеси был описан и предложен ещё в 1862 г. французским инженером Альфонсом Бо Де Роша (1815–1891) до создания Николаусом Отто своего знаменитого двигателя, первый образец которого был изготовлен в 1876 г. Поэтому заслуга Николауса Августа Отто (1832–1891), немецкого инженера и изобретателя-самоучки, заключается лишь в осуществлении указанного цикла на

практике. Первый четырёхтактный ДВС является прототипом сотен миллионов двигателей, построенных с тех пор.



**Рис. 1.14**

*Теоретический цикл Отто*

Цикл Отто предусматривает четыре стадии (такта):

- впуска при опускании поршня и втягивании в цилиндр горючей смеси через открытый клапан впуска;
- сжатия при поднятии поршня и сжимании горючей смеси при закрытых впускном и выпускном клапанах;
- совершения работы, где газ с высоким давлением, образующийся при горении от искры при завершении стадии сжатия, воздействует на поршень, продвигая его вниз и проводя работу над коленчатым валом;
- выхлопа, где поршень выбрасывает продукты сгорания через открытый клапан выпуска.

При высокой скорости сжатия на второй стадии процесс можно принять адиабатным с увеличением  $T$  и  $P$  горючей смеси.

Проведем анализ цикла Отто, начиная с первой точки  $P$ - $V$ -диаграммы (рис. 1.15). В момент нахождения поршня в нижней мёртвой точке (НМТ) стадии выпуска  $V$  равняется  $V_1$ . В процессе сжатия при подъеме поршня газовое состояние меняется от первой до второй точки, где  $V = V_2$ . Так как скорость поршня высокая, время теплообмена между газовой фазой и стенками цилиндра весьма мало, поэтому процесс сжатия можно принять адиабатным. Во второй точке смесь от искры загорается и горит с такой скоростью, что перемещение поршня в это время можно не учитывать. При сгорании происходит теплоприток в изохорных условиях, что и приводит к увеличению  $P$  и  $T$  от второй до третьей точки.

В сущности, теплоприток является результатом химической реакции, но при анализе удобнее провести замену участка горения эквивалентным теплообменом между газовой фазой и внешним теплоисточником. Далее поршень во

время рабочего хода движется вниз, при этом газовая фаза расширяется (снова практически адиабатно) по отрезку 3–4. В реальности в четвертой точке наблюдается открытие выпускного клапанного механизма при продвижении поршня вверх и вытеснении продуктов сгорания. Впоследствии происходят подведение свежей дозы смеси и замыкание цикла в первой точке. Представим основные этапы цикла Отто:

- адиабатное сжатие — 1–2;
- изохорный теплоподвод — 2–3;
- адиабатное увеличение объема — 3–4;
- изохорный теплоотвод — 4–1.

Применяя такую же методику, как и в случае цикла Карно, определим идеальный КПД цикла Отто. Согласно (1.27) при адиабатном изменении объема 1 моль газовой фазы делает работу:  $A = -C_V(T_2 - T_1)$ . Следовательно, в показанном на рисунке 1.14 цикле Отто:

- $A_{12} = -C_V(T_2 - T_1)$ ;
- $A_{23} = 0$  (объем постоянен);
- $A_{41} = -C_V(T_4 - T_3)$ ;
- $A_{34} = 0$  (объем постоянен).

Тогда результирующая работа в цикле Отто равна

$$A_{\text{рез}} = -C_V(T_2 - T_1 + T_4 - T_3). \quad (1.47)$$

Определим КПД как соотношение полезной (результирующей) работы  $A_{\text{рез}}$  к теплотратам  $Q_{23}$  при сгорании топлива на стадии 2–3. Учитывая (1.13), для случая 2–3, когда нагревание происходит в условиях изохорического процесса, т. е. теплота здесь затрачивается исключительно на изменение внутренней энергии  $dU$ ,  $\delta Q = dU$ , имеем выражение

$$dU = C_V dT = \delta Q.$$

После интегрирования от начальной до конечной температуры на изохорном участке 2–3 получаем

$$Q_{23} = C_V(T_3 - T_2). \quad (1.48)$$

Объединив уравнения (1.47) и (1.48) и выполнив некоторые математические преобразования, получим

$$\frac{A_{\text{рез}}}{Q_{23}} = \frac{T_3 - T_2 + T_1 - T_4}{T_3 - T_2} = 1 - \frac{T_1 - T_4}{T_2 - T_3}. \quad (1.49)$$

В п. 1.3 было записано известное в термодинамике соотношение (см. формулу (1.35) и табл. 1.1) для адиабатического процесса:  $TV^{R/C_V} = \text{const}$ . Следовательно, можно записать:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{R/C_V} = \frac{T_3}{T_4} \Rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_3}{T_4} \Rightarrow \frac{T_2}{T_3} = \frac{T_1}{T_4}.$$

Вычтем единицу из обеих частей уравнения:

$$\frac{T_2}{T_3} - 1 = \frac{T_1}{T_4} - 1 \Rightarrow \frac{T_2 - T_3}{T_3} = \frac{T_1 - T_4}{T_4} \Rightarrow \frac{T_1 - T_4}{T_2 - T_3} = \frac{T_4}{T_3}.$$

Объединив этот результат с уравнением (1.49), получим

$$\frac{A_{\text{рез}}}{Q_{23}} = 1 - \frac{T_4}{T_3} = 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{R/C_V}. \quad (1.50)$$

Соотношение  $V_2$  и  $V_1$  цилиндра в НМТ и его верхнем положении (ВМТ) является степенью сжатия  $\alpha$ . Тогда (1.50) можно представить следующим образом:

$$\frac{A_{\text{рез}}}{Q_{23}} = 1 - \left( \frac{1}{\alpha} \right)^{R/C_V}. \quad (1.51)$$

Откуда вытекает, что КПД двигателя, работающего по циклу Отто, при увеличении  $\alpha$  растет. При  $\alpha \rightarrow \infty$  КПД теоретически мог бы достичь 100%, но для этого нужен цилиндр бесконечной высоты, причем давление в таком варианте невозможно удержать.

Проведем сравнение КПД циклов Карно и Отто. В цикле Карно согласно формуле (1.46):

$$\frac{A_{\text{рез}}}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

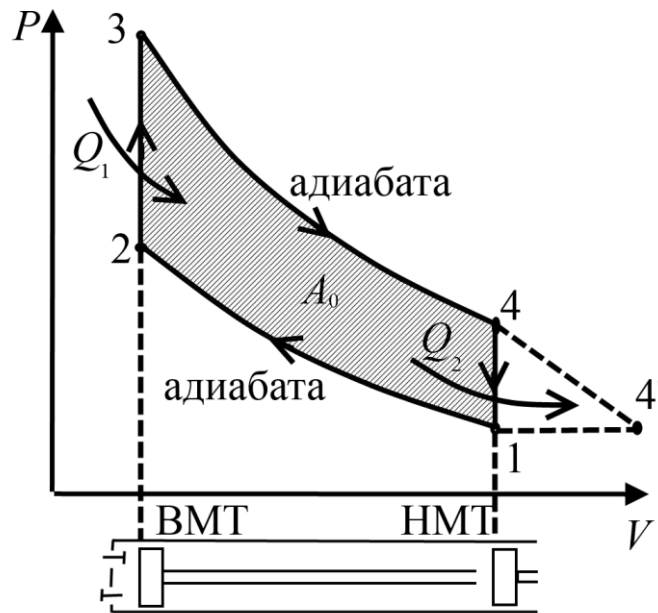
В данном выражении справа представлен максимум КПД произвольного процесса между веществами или телами с  $T_1$  и  $T_2$ . В варианте цикла Отто КПД с учетом (1.51) равен

$$\frac{A_{\text{рез}}}{Q_{23}} = 1 - \frac{T_4}{T_3}.$$

Итак, КПД цикла Карно превышает КПД цикла Отто на разность  $\frac{T_4}{T_3} - \frac{T_2}{T_1}$ ,

потому что в машине Карно поглощение тепловой энергии наблюдается при наибольшей  $T$ , а ее отдача — при наименьшей  $T$ . При этом у цикла Отто поглощение наблюдается на участке от  $T_2$  до  $T_3$ , а отдача — на участке от  $T_4$  до  $T_1$ .

В реальности у цикла Отто все теплоотнятие наблюдается при  $T_4$ , потому что в таком варианте все продукты сгорания выходят через клапан выпуска. При  $T_4$   $P$  газа превышает атмосферное и, как следствие, при дальнейшем увеличении объема может произвести дополнительную работу, значение которой соответствует площади фигуры между пунктирными линиями на  $P$ – $V$ -диаграмме (рис. 1.15), соединяющими точки 4, 4' и 1.



**Рис. 1.15**

*Реальный цикл Отто*

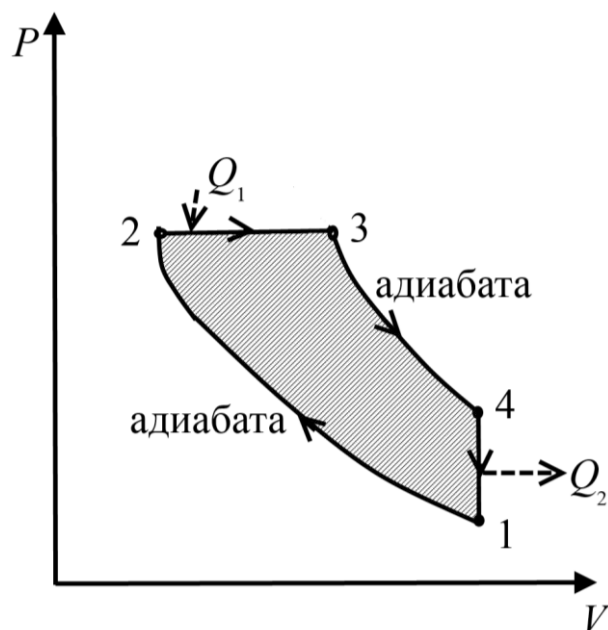
Эту работу достаточно эффективно проводят в турбинных нагнетателях или компрессорах, где выхлопные газы подвергаются расширению турбиной, приводящей компрессор в действие с ростом газового внутрицилиндрового давления на этапе впуска в первой точке. В таком варианте сгорает большее количество горючего за цикл, что ведет к росту мощности и КПД двигателя.

### **Теоретический цикл Дизеля**

После Н. Отто через 25 лет Рудольф Дизель запатентовал двигатель, работающий по циклу «сжатие — воспламенение», который позволяет сжигать низкосортную нефть с большой  $T$  кипения и увеличивать работу, приходящуюся на единицу количества горючего.

В двигателях Р. Дизеля и Н. Отто присутствуют разные способы воспламенения. В двигателе Отто воздушно-бензиновая среда сжимается и воспламеняется от электроискры. В изобретении Дизеля воздух подвергается адиабатному сжатию при его степени примерно в два раза больше, чем в двигателе Отто.  $T$  сжатого воздуха по окончании этого этапа увеличивается до такой степени, чтобы при впрыске топлива самовоспламенялось. Для этапов впрыска, смешения и горения топливной смеси нужен сравнительно длительный отрезок времени, при этом в рабочем ходе поршень передвигается вниз при расширении газов. Передача теплоты осуществляется изобарно, а не изохорно, как в двигателе Отто (рис. 1.16).

Цикл Дизеля стартует в первой НМТ положения поршня. От первой до второй точки проходит сжатие в адиабатных, а топливный впрыск и горение — в изобарных условиях (участок 2–3). Рабочий ход протекает и при адиабатном увеличении объема от 3-й до 4-й точки. Следующая стадия у четырехтактных двигателей Дизеля и Отто одинаковая. В стадии выхлопа поршень вытесняет отработанные газы, а в стадии впуска подается свежий воздух при замыкании цикла в первой точке.

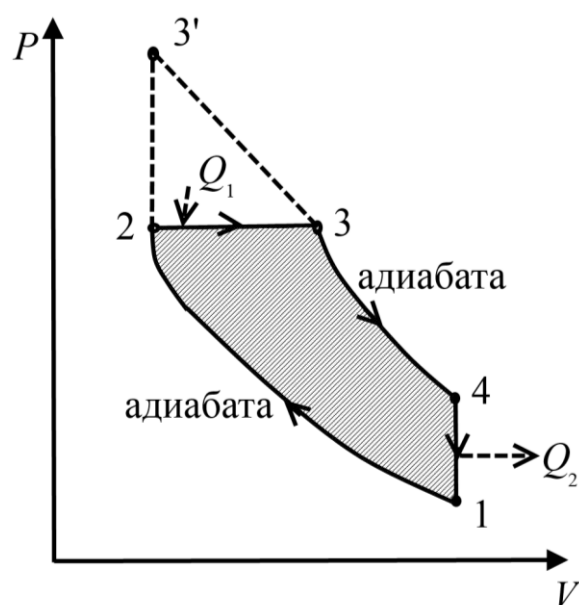


**Рис. 1.16**

*Теоретический цикл Дизеля*

В циклах Дизеля и Отто имеется возможность приобрести дополнительную работу за счёт пропуска выброшенного через турбину газа, который расширяется при снижении давления от величины в 4-й точке до атмосферного. В устройстве Дизеля эта дополнительная стадия используется чаще, чем у Отто, поскольку для Дизеля КПД имеет более существенное значение.

В циклах Отто и Дизеля стадии сжатия от первой до второй точки равнозначны, где горение и перенос тепловой энергии проходят изохорно (пунктирная линия от 2 до 3' на рис. 1.17). Далее адиабатный процесс расширения до 4-й точки ведет к увеличению площади фигуры на  $P$ – $V$ -диаграмме. В течение цикла возрастает работа, и при одинаковой степени сжатия двигатель Отто имеет более высокий КПД.



**Рис. 1.17**

*Цикл Дизеля с дополнительной стадией*

В чём же преимущества двигателя Дизеля? В нём имеется возможность существенного роста степени сжатия и КПД. При условии, что двигатель Отто будет действовать при такой степени сжатия, смесь воспламенится задолго до его окончания. У Дизеля впрыск топливной смеси осуществляется после этапа воздушного сжатия в верхней его точке, что не дает возможности преждевременного воспламенения.

Любопытно сравнить эти циклы по пику  $P$  (рис. 1.18). Цикл Отто представлен линиями  $abcd$ , а Дизеля —  $ab^1cd$ . Видно, что площадь у цикла Дизеля больше площади у цикла Отто, что и позволяет увеличить КПД.

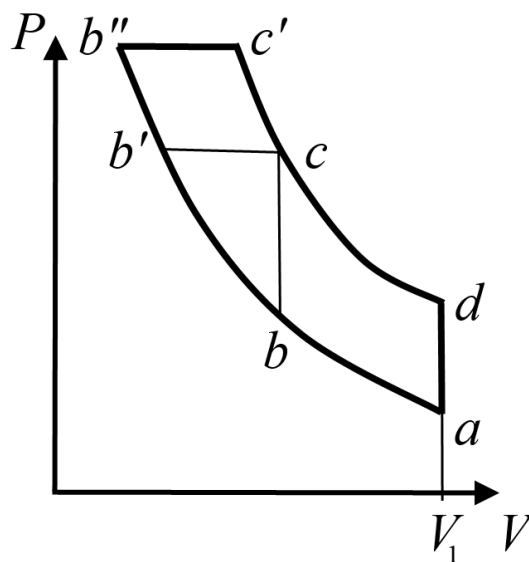


Рис. 1.18

Сравнение циклов Отто и Дизеля на  $P$ - $V$ -диаграмме

По ПЗТ подвод теплоты  $\delta Q$  равен  $dU$  в сумме с работой  $A = PdV$ , совершаемой рабочим телом. Таким образом:

$$Q_{bb^1c} = (U_c - U_b) + A_{bb^1c} = Q_{bc(dV=0)} + A_{bb^1c}.$$

Иными словами, разность между количеством тепловой энергии, затраченной на теплоперенос в изобарных условиях цикла Дизеля, и её количеством, поглощаемым в изохорных условиях при цикле Отто, равна разнице значений проводимой работы:  $A_{ab^1cd} - A_{abcd} = A_{bb^1c}$ .

При равнозначных пиках давления КПД цикла Дизеля больше, чем Отто, так как

$$\eta_{\text{диз}} = \frac{A_{ab^1cd}}{Q_{bb^1c}} = \frac{A_{abcd} + A_{bb^1c}}{Q_{bc(dV=0)} + A_{bb^1c}} > \frac{A_{abcd}}{Q_{bc(dV=0)}} = \eta_{\text{Отто}}.$$

Двигатели Дизеля рассчитаны на существенно большие пиковые давления.

Другое преимущество дизельных двигателей заключается в том, что их цикл всегда стартует при одинаковом давлении. При изменении нагрузки варьируется количество горючего, подаваемого в сжатый воздух. В двигателе Отто количество горючего и давление впуска регулируют дросселем. Со снижением

нагрузки КПД двигателя Отто существенно падает, тогда как в дизельном двигателе и при неполной нагрузке КПД остаётся высоким.

## **1.5. Параметры и взаимодействия. Энтропия.**

### **Вычисление изменения энтропии в некоторых случаях.**

#### **Свойства энтропии**

Как известно, человечество всегда стремилось к тому, чтобы переложить как можно больше работы на «плечи» машин и механизмов, используя как можно меньше ресурсов. Упоминания о вечном двигателе впервые обнаружены в арабских рукописях XVI в. С тех пор было предложено немало конструкций для потенциально вечного двигателя. Вскоре, после множества неудачных экспериментов, учёные поняли некоторые закономерности природы, которые впоследствии определили основы термодинамики.

Первое начало термодинамики утверждает, что для выполнения работы термодинамической системе потребуется либо внутренняя энергия системы, либо внешняя энергия из дополнительных источников. Это утверждение является термодинамическим законом сохранения энергии и запрещает существование вечного двигателя первого рода — системы, совершающей работу без затрат энергии. Механизм одного из таких двигателей основывался на внутренней энергии тела, которая могла перейти в работу. К примеру, это может происходить за счёт расширения газа. Но человечеству неизвестны тела либо системы, которые могут бесконечно расширяться, а значит, рано или поздно их внутренняя энергия закончится и двигатель остановится.

Несколько позже появился так называемый вечный двигатель второго рода, чья работа не опровергала закона сохранения энергии и основывалась на механизме передачи тепла, требуемого для работы окружающими телами. Например, охлаждая океан, можно было бы получить внушительный запас тепла. Однако в 1865 г. немецкий учёный, математик и физик Рудольф Клаузиус определил второе начало термодинамики, которое гласит, что повторяющийся процесс не может существовать, если в результате произойдёт только теплопередача от менее к более нагретому телу. Позднее он ввёл понятие *энтропии* — некоторой функции, изменение которой равно отношению количества переданного тепла к температуре. После чего альтернативой второму началу термодинамики стал закон неубывания энтропии, из которого следует, что в замкнутой системе энтропия не уменьшается.

Так как энтропия существует в различных областях деятельности человека, её определение является несколько расплывчатым. Однако на простейших примерах можно понять суть этой величины. К тому же в результате возникновения понятия «энтропия» появилось множество других утверждений и физических определений, которые позволили подробнее описать законы природы.

#### **Параметры и взаимодействия**

В термодинамике существуют две часто упоминающиеся группы понятий, такие как «параметры» и «взаимодействия».



Параметры ( $T$ ,  $P$ ,  $V$  и масса) — это числовые значения, полученные в результате измерений.

Наиболее важным свойством термодинамического параметра является то, что его итоговая величина не находится в зависимости от пути перехода системы в текущее из исходного состояния. Математически это говорит о том, что при произвольном способе интегрирования в заданном диапазоне всегда имеем единственный результат. Для  $T$  это положение можно представить в виде

$$\int_1^2 dT = \Delta T = T_2 - T_1, \quad (1.52)$$

где  $\int_1^2 dT$  определяется суммированием бесконечно малых приращений  $dT$  в диапазоне от  $T_1$  до  $T_2$ .

$dT$  отвечает настолько малому приращению, что (1.52) справедливо независимо от способа изменения состояния при изменении от  $T_1$  до  $T_2$ .  $dT$ , применяемую для обозначения бесконечно малых приращений, называют *точным* или *полным дифференциалом*. Подобные дифференцируемые параметры отвечают понятию «термодинамические».

Это пояснение логично вследствие того, что имеются величины, варьирование которых зависит от пути достижения их заданного значения, в частности термического взаимодействия или посредством работы, которые термодинамически допущены к системе с определенной массой. При термодинамическом переходе количество поглощённой тепловой энергии или проделанной работы зависит от способа перехода или последовательности промежуточных состояний. Проведем анализ трех путей перехода системы (1 моль идеального газа) из состояния  $a$  с  $P_1$ ,  $V_1$  в  $d$  с  $P_2$ ,  $V_2$  (рис. 1.19). В каждом случае проделанная работа определяется по выражению

$$A = \delta A = \int_{V_1}^{V_2} P dV. \quad (1.53)$$

Формула (1.53) применяется для расчета площади между объемной осью и кривой, описывающей путь перехода системы из  $a$  в  $d$ . На пути  $abd$  давление изначально снижается в изохорных условиях, а далее  $V$  возрастает в изобарных условиях, т. е. площадь под кривой или работа равна  $P_2(V_2 - V_1)$ . На пути  $acd$  работа имеет большую величину  $P_1(V_2 - V_1)$ . На изотермической кривой  $ad$  работа имеет промежуточную величину. В последнем варианте согласно таблице 1.1 она определяется как  $RT \ln \frac{V_2}{V_1}$ , где  $RT$  равна  $P_1 V_1$  или  $P_2 V_2$  вследствие того, что в произвольный момент времени  $PV = \nu RT$ .

Так как значение работы обусловлено способом преобразования системы, для её приращения применяют обозначение  $\delta A$ , заменяя  $dA$ . В отличие от  $dT$ , величина  $\delta A$  не будет точным или полным дифференциалом. Хотя она и равна

$PdV$ , такое определение не будет исчерпывающим, поскольку (1.53) невозможно вычислить без предположения о характере зависимости  $P$  от  $V$ , что эквивалентно определению пути в плоскости  $P$ – $V$  (рис. 1.19).  $\int PdV$  часто называют криволинейным интегралом или интегралом по пути, учитывая, что его определение возможно только на заданном пути, обуславливающем зависимость  $P$  от  $V$ . Зависящие от пути величины подчас весьма значимы. В частности, для судовладельцев важен выбор курса и расстояния, которое пройдет его судно, а для арендатора — только факт его попадания в пункт назначения. По аналогии в термодинамике играет роль способ расчета значения тепловой энергии и работы. Ожидаемую информацию об изменениях системы можно получить, опираясь на величину разности значений целевого параметра в итоговом и исходном состояниях без учета конкретного пути перехода.

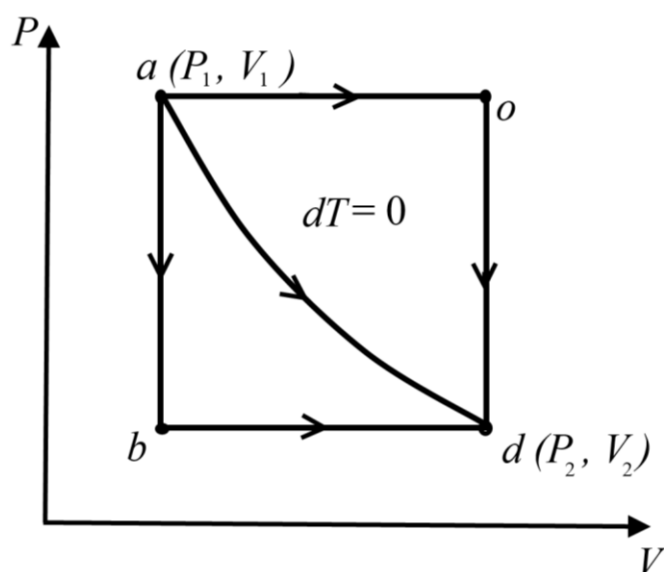


Рис. 1.19

*Иллюстрация зависимости величины работы, совершаемой в процессе, от способа (пути) его осуществления*

К примеру, решая задачу расчета работы, совершенной газом при его переходе из исходного ( $T_1, P_1, V_1$ ) в итоговое состояние ( $T_2, P_2, V_2$ ), необходимо иметь информацию о зависимости  $P$  от  $V$  на протяжении процесса, т. е. о способе интегрирования для ее вычисления по выражению (1.53). В случае, когда необходимо рассчитать только величину совершенной работы, можно исходить из (1.18), т. е. в таком варианте величина  $A$  есть разность энергетических значений в итоговом и исходном состояниях  $U_2 - U_1$  с учетом количества поглощенной тепловой энергии  $Q$ :  $A = U_2 - U_1 + Q$ . Данное равенство справедливо при произвольном пути, но конкретные величины  $A$  и  $Q$  зависят от пути перехода. Часть работы обусловлена  $\Delta U$ , значение которого не зависит от способа перехода.

Вспомним, что согласно закону сохранения энергии (1.14) изменение внутренней энергии тела  $dU$  равно разнице между количеством теплоты, поглощённой телом  $\delta Q$ , и совершаемой им работы  $\delta A$ :

$$dU = \delta Q - \delta A. \quad (1.54)$$

Уравнение (1.54), являясь дифференциальной формой первого начала термодинамики, предопределяет существование энергии  $U$  как разницы между термическим и механическим взаимодействиями. При переходе системы из одного в другое состояние  $U$  изменяется одинаково независимо от способа перехода, поэтому конечное приращение определяется следующим образом:

$$U_2 - U_1 = \int_1^2 dU = \int_1^2 \delta Q - \int_1^2 \delta A$$

или

$$\Delta U = Q - A. \quad (1.55)$$

Энергия  $U$ , являясь функцией состояния термодинамической системы, представляет собой запас энергии, изменяющийся в процессе теплообмена и совершения работы. Определение его абсолютных значений сопряжено со значительными трудностями, знания их в большинстве случаев не требуется, а следовательно, принято считать внутреннюю энергию равной нулю при температуре абсолютного нуля и абсолютном давлении, также равном нулю.

### Знакомство с энтропией

Термодинамические термины «параметры» и «взаимодействия» заслуживает особого внимания благодаря уникальной взаимосвязи между ними. Для понимания важности этого обратимся к уравнению (1.54), которое определяет существенный для термодинамики параметр системы (функцию состояния) — энергию, величина изменения которой  $dU$  является полным дифференциалом, равным разности двух неполных дифференциалов  $\delta Q$  и  $\delta A$ , которые представляют собой два вида термодинамических взаимодействий: тепловое и механическое.

Пусть механическое взаимодействие между внешней средой и 1 г идеальной газовой фазы выражается уравнением (1.53):  $\delta A = PdV$ , для интегрирования которого надо иметь зависимость  $P$  от  $V$ , или путь, иллюстрирующий изменения состояния системы на  $P$ – $V$ -диаграмме.

Если разделить обе части соотношения (1.53) на величину  $P$ , то получим

$$\frac{\delta A}{P} = dV,$$

или после интегрирования:

$$\int_1^2 \frac{\delta A}{P} = \int_1^2 dV = V_2 - V_1 = \Delta V. \quad (1.56)$$

В таком варианте результат не обусловлен способом перехода, так как при произвольной траектории из состояния 1 в состояние 2 интеграл  $\int_1^2 \frac{\delta A}{P}$  всегда равен  $\Delta V$ . Это говорит о том, что при делении на  $P$  неполный дифференциал

$\delta A$  преобразуется в полный  $\frac{\delta A}{P} = dV$ .  $\frac{\delta A}{P}$  является точным дифференциалом параметра системы — объёма  $V$ .

Теперь предположим, что уравнение (1.53) было поделено не на  $P$ , а на  $T$ , тогда, учитывая уравнение  $PV = \nu RT$ , имеем

$$\frac{\delta A}{T} = \frac{P}{T} dV = R \frac{dV}{V}.$$

Интегрирование полученного уравнения даёт

$$\int_1^2 \frac{\delta A}{T} = R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (1.57)$$

Очевидно, что и этот результат тоже не зависит от пути  $\int_1^2 \frac{\delta A}{T}$ , полностью обусловлен только исходной и итоговой величинами  $V$ , т. е. отношение малого взаимодействия к  $T$  трансформирует неполный дифференциал  $\delta A$  в полный  $\frac{\delta A}{T}$ , равный  $R \frac{dV}{V}$ . Множители типа  $\frac{1}{P}$  или  $\frac{1}{T}$ , трансформирующие неполный дифференциал в полный, носят название *интегрирующих*.

Результаты вычислений по (1.56) и (1.57) сами по себе мало интересны с термодинамической точки зрения, но если провести те же процедуры с  $\delta Q$ , ситуация кардинально меняется. Согласно ПЗТ:

$$\delta Q = dU + \delta A.$$

Для простых систем, где отсутствуют гравитационные, кинетические, магнитные, химические, электрические и другие эффекты и возможно совершение только механической работы типа  $\delta A = PdV$ , будем иметь

$$\delta Q = dU + PdV. \quad (1.58)$$

Согласно (1.14) и учитывая тот факт, что для идеального газа справедливо уравнение состояния  $PV = \nu RT$ , равенство (1.58) принимает следующий вид:

$$\delta Q = C_V dT + RT \frac{dV}{V}. \quad (1.59)$$

Если необходимо определить итоговое изменение состояния системы, то выражение (1.59) надо проинтегрировать. В случае интегрирования второго слагаемого необходима информация о виде взаимосвязи между  $T$  и  $V$ . Полное тепловзаимодействие  $\delta Q$  находится в зависимости от конкретного способа перехода. Поделим (1.59) на  $T$ :

$$\frac{\delta Q}{T} = C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}.$$

Поскольку  $C_V$  и  $R$  являются постоянными величинами, данное выражение легко поддается интегрированию для любой перемены состояния:

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (1.60)$$

Величина правой части (1.60) полностью обусловлена исходным и итоговым значениями  $T$  и  $V$ , т. е.  $\int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$  равнозначен и не определяется способом перехода из исходного с  $T_1$  и  $V_1$  в итоговое состояние с  $T_2$  и  $V_2$ . Это предопределяет необходимость соблюдения условия, при котором  $\frac{\delta Q}{T}$  будет точным дифференциалом произвольной величины, являющейся параметром или функцией состояния системы.

Из (1.60) следует, что точное интегрирование необходимо проводить по замкнутому циклу.

Для такой процедуры или способа перехода имеем  $T_2 = T_1$  и  $V_2 = V_1$ , что приводит к обнулению правой части (1.60):  $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$ .

Обращение в ноль интеграла по замкнутому циклу полностью обуславливает то, что подынтегральное выражение будет полным дифференциалом, что подчас дает возможность показать — такой интеграл равен нулю, при этом явное выражение результата интегрирования неизвестно.

Первым, кто понял характер  $\frac{\delta Q}{T}$  и его роль в термодинамике, был Р. Клаузиус [15]. Он ввел в термодинамическую науку параметр, или функцию состояния,  $S$  — *энтропию* (от *греч.* entropia — поворот, превращение). Причем

$$\frac{\delta Q}{T} = dS. \quad (1.61)$$

Иными словами,  $\frac{\delta Q}{T}$  приравнивают малому приросту энтропии.  $\delta Q$  относят к  $T$  системы, т. е. делается предположение, что вся система имеет однозначную  $T$ . В другом случае непонятно, какое значение  $T$  необходимо использовать. К тому же, допуская, что  $P = RT/V$  в (1.59), можно полагать по аналогии, что присутствуют соответствующие  $P$  и  $V$ .

Тогда можно предположить, что система в фиксированный момент времени будет находиться в термодинамическом и механическом равновесии и какое-либо отклонение от него суммируется из последовательности равновесных состояний, причем любое из них бесконечно мало отклоняется от предыдущего. Данный механизм поведения системы преимущественно осуществляется в обратимых процессах, где сама система и внешняя по отношению к ней среда могут вернуться в исходное состояние при обратном ходе протекания процесса. В таком варианте не принимают во внимание поведение окружающей систему среды, поскольку для ввода энтропии надо соблюсти лишь одно условие — система должна иметь однозначную неизменную по всему объему  $T$ .

Соотношение (1.61) применимо при произвольном  $\delta Q$ , отдаваемом или поглощаемом системой, при условии определённости и неизменности  $T$ . Нагревание можно провести и необратимо, в частности при наличии существенной разницы  $T$  системы и окружающей ее среды. Таким образом, выражения (1.59)–(1.61) применимы для произвольной системы, подобной идеальной газовой среде в термодинамическом и механическом равновесии с однозначными  $P$ ,  $T$ ,  $V$ .

Изложенное выше дает возможность полагать, что у идеальной газовой среды существует энтропия. Выражение (1.61) применимо для системы с однозначной  $T$ , а её состояние может изменяться лишь при термовзаимодействии. В самом общем варианте все существенно усложняется, поскольку энтропия есть и в системах, в которых условие  $PV = \nu RT$  не выполняется.

Подставив (1.61) в (1.58), после математического преобразования имеем

$$dU = TdS - PdV. \quad (1.62)$$

Формула (1.62) является формулировкой ПЗТ для простых систем.  $dU$ ,  $dS$  и  $dV$  в (1.62) являются полными дифференциалами, поэтому математические процедуры для разных процессов становятся строго определёнными в большей степени по сравнению с применением неполных и не явно определённых  $\delta Q$  и  $\delta A$ .

Выражение (1.62) справедливо только тогда, когда  $T$  и  $P$  системы являются однородными, иначе не будет возможности приписать ей определённые  $T$  и  $P$ , однако в термодинамике неравновесных процессов анализируют и более общий вариант так называемой системы локально равновесной, где все параметры медленно меняются в пространстве и во времени. Для проведения интегрирования (1.62) надо иметь зависимость  $T$  от  $S$  и  $P$  от  $V$ .

Итак, имея энтропию как параметр, можно записать ПЗТ только через сами параметры и их изменения. Для простых систем, совершающих только механическую работу по увеличению объема, выражение имеет вид (1.62), где  $U$  — внутренняя энергия системы.

### Вычисление изменения энтропии в некоторых случаях

#### Пример 1

Вычислим изменение энтропии  $\Delta S$ , когда лёд массой 2 кг с температурой  $10^\circ\text{C}$  нагрели и превратили в пар, как представлено на рисунке 1.20.

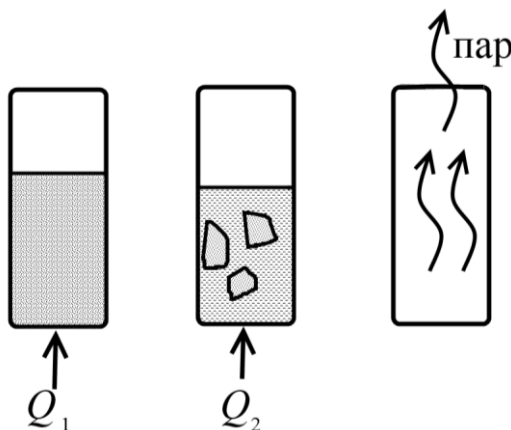


Рис. 1.20

Изменение агрегатного состояния системы

Введем обозначения:

- масса льда —  $m = 2$  кг;
- температура льда —  $T_1 = 263$  К;
- температура воды —  $T_2 = 273$  К;
- температура кипения воды —  $T_3 = 373$  К;
- теплоёмкость льда —  $C_1 = 2100$  Дж/(кг·К);
- теплоёмкость воды —  $C_2 = 4200$  Дж/(кг·К);
- теплота плавления —  $r_1 = 3,35 \cdot 10^5$  Дж/кг;
- теплота парообразования —  $r_2 = 2,26 \cdot 10^5$  Дж/кг.

Найти  $\Delta S$ .

Изменение энтропии определяется по формуле (1.61):

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = S_2 - S_1.$$

Общее изменение энтропии равно сумме  $\sum \Delta S_i$ , где  $\Delta S_i$  — изменения энтропии, происходящие на отдельных этапах процесса:

$$\Delta S = \sum_{i=1}^n \Delta S_i.$$

Изменение энтропии  $\Delta S_1$  происходит при нагреве льда от исходной  $T_1 = 263$  К до  $T_1 = 273$  К плавления:

$$\Delta S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q_1}{T}.$$

Учитывая, что  $\delta Q_1 = mC_1 dT$ , то  $\Delta S_1 = mC_1 \ln \frac{T_2}{T_1}$ .

Изменение энтропии  $\Delta S_2$  происходит при плавлении льда с постоянной температурой в течение процесса. В этом случае  $\delta Q_2 = mr_1$ , тогда  $\Delta S_2 = \frac{mr_1}{T_2}$ .

Изменение энтропии  $\Delta S_3$  происходит при нагревании воды от температуры  $T_2$  до температуры кипения  $T_3 = 373$  К. Тогда  $\Delta S_3$  вычисляется аналогично  $\Delta S_1$ :  $\Delta S_3 = mC_2 \ln \frac{T_3}{T_2}$ .

Изменение энтропии  $\Delta S_4$  происходит при испарении воды, в этом случае  $\delta Q_4 = mr_2$ , тогда  $\Delta S_4 = \frac{mr_2}{T_3}$ .

Общее изменение энтропии составляет

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 = m \left( C_1 \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{r_1}{T_2} + C_2 \ln \frac{T_3}{T_2} + \frac{r_2}{T_3} \right);$$

$$\Delta S = 2 \left( 2100 \ln \frac{273}{263} + \frac{3,35 \cdot 10^5}{273} + 4200 \ln \frac{373}{273} + \frac{2,26 \cdot 10^6}{373} \right) \approx 6,3 \cdot 10^4.$$

В результате общее изменение энтропии равно  $\Delta S = 6,3 \cdot 10^4$  Дж/К.

### Пример 2

Теперь вычислим изменение энтропии  $\Delta S$ , когда резиновый шнур с жёсткостью  $k = 3 \cdot 10^3$  Н/м под нагрузкой удлинился на 20 см, принимая операцию его растяжения изотермической при  $T = 27^\circ\text{C}$ , как представлено на рисунке 1.21.

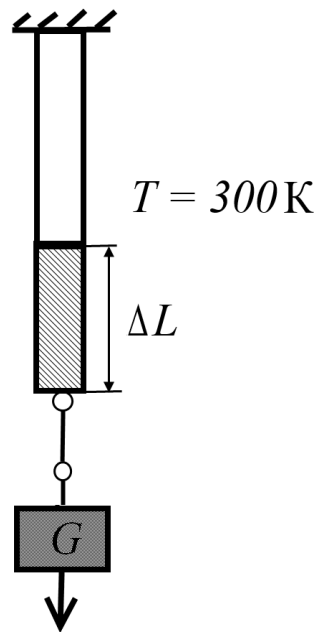


Рис. 1.21

Расчетная схема

Введем обозначения:

- температура —  $T = 300$  К;
- величина удлинения —  $\Delta L = 20$  см.

Найти  $\Delta S$ .

Согласно первому началу термодинамики (1.54) количество теплоты есть

$$\delta Q = dU + \delta A.$$

Учитывая, что при изотермическом процессе  $\delta Q = TdS$ , получим

$$TdS = dU + \delta A.$$

Процесс растяжения шнура происходит при постоянной температуре, а значит, изменения внутренней энергии не происходит, т. е.  $dU = 0$ . Работа  $\delta A$  равна изменению потенциальной энергии резинового шнура, т. е. половине произведения жёсткости тела на квадрат его деформации:

$$\delta A = E_{\text{ПОТ}} = \frac{k \cdot \Delta L^2}{2}.$$



Таким образом, уравнение для вычисления  $\Delta S$  будет иметь следующий вид:

$$\Delta S = \frac{\delta A}{T} = \frac{k \cdot \Delta L^2}{2T}.$$

$$\text{Вычислим: } \Delta S = \frac{3 \cdot 10^3 \cdot 0,2^2}{2 \cdot 300} = 0,2 \text{ Дж/К.}$$

### Свойства энтропии

Равнозначные исходные и итоговые состояния различных процессов могут быть связаны траекториями, по которым совершается лишь механическая работа. Из условия, что термовзаимодействие приводит к росту энтропии, следует вывод о том, что к такому же значению приведет механическое взаимодействие.

Ввиду того, что механическая работа обуславливает увеличение энергии системы, повышение ее  $T$  (таяние, льдообразование или кипение и конденсация) зависит от изменения внутренней энергии, как при работе, так и при термовзаимодействии. Таким образом, можно сделать вывод о том, что энтропия может возрасти как при работе, так и при термовзаимодействии, но снизить её путем механической работы нельзя. Не существует процессов, при протекании которых внутренняя энергия системы уменьшается лишь при механическом взаимодействии, которому сопутствует возрастание  $V$ .

Согласно ПЗТ для простых систем, проводящих работу только за счёт роста  $V$ , (1.62) можно представить в виде

$$dS = \frac{dU}{T} - \frac{P}{T} dV. \quad (1.63)$$

Для процессов, протекающих в изохорных условиях, последнее слагаемое обнуляется:

$$dS = \frac{dU}{T} = \frac{C_V dT}{T}. \quad (1.64)$$

Для процессов в изобарных условиях (1.63) имеет вид

$$dS = \frac{d(U + PV)}{T} = \frac{dH}{T} = \frac{C_p dT}{T}. \quad (1.65)$$

Энтальпия  $H$  играет в изобарных процессах такую же роль, как и внутренняя энергия  $U$  в изохорных процессах.

Проинтегрировав (1.64) и (1.65) при изотермических условиях, имеем для изохорных условий

$$\Delta S = \frac{\Delta U}{T} \quad (1.66)$$

и для изобарных

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}. \quad (1.67)$$

Если  $T$  варьируется, то используем приведенные выше уравнения для изохорных условий:

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1}, \quad (1.68)$$

и изобарных:

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}, \quad (1.69)$$

Все представленные соотношения для расчета изменения энтропии можно выразить лишь через варьируемые значения других факторов в процессе перехода системы из исходного в итоговое состояние. Зная их исходные и итоговые величины, получаем возможность определения изменения энтропии для произвольного процесса между этими состояниями. Такой расчет можно осу-

ществить и для процессов, где определить  $\frac{\delta Q}{T}$  нельзя, к примеру, не имея возможности описать систему определённой температурой, или при отсутствии термического взаимодействия (случай с растягиванием шнура)  $\delta Q = 0$ .

Детально механизм течения любого процесса допустимо не принимать во внимание, и изменение энтропии рассчитывается только на основе информации об исходном и конечном состояниях системы. Это определяет понятие «независимости от пути» [13] — на значение параметров системы не оказывает влияния способ ее перехода в данное состояние. При условии отсутствия информации о взаимосвязи энтропии с иными факторами нетрудно найти способ перехода, когда есть возможность расчета  $\frac{\delta Q}{T}$ , а изменение энтропии можно рас-

считать как  $\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = S_2 - S_1$ . Однако такое происходит, когда система в любой момент времени сохраняет постоянную температуру.

## **1.6. Второй закон термодинамики. Свободная энергия. Математическое выражение второго закона термодинамики. Принцип возрастания энтропии**

Стремительное развитие теплотехники предопределило открытие закона сохранения и превращения энергии. Значительный вклад в разработку теории тепловых явлений внесли Рудольф Клаузиус и Вильям Томсон. Первая статья Клаузиуса «О движущей силе теплоты» появилась в 1850 г. [28]. Разбирая работу Сади Карно (вслед за Томсоном) и отказываясь от его концепции неунничтожаемости теплоты, ученый обосновывает, что надо сохранить основную часть положения Карно в виде второго начала, которое формулирует следующим образом: «Тепловая энергия не может самопроизвольно переходить от более холодного к более тёплому телу». Смысл выражения Р. Клаузиус неоднократно разъяснял, например в «Статьях по механической теории тепла» [15].

Как известно, теплота в ряде процессов может перейти от холодного тела к тёплому, например такой переход существует в холодильной машине. Из положений Р. Клаузиуса следует, что такой процесс целесообразно представлять «как компенсирование теплоперехода от более холодного тела к более тёплому», он предложил оригинальную трактовку этого принципа: «переход теплоты от более холодного тела к более тёплому не может существовать без компенсации».

Это предположение, высказанное им в качестве принципа, тогда встретило много возражений, но были и сторонники. Например, большую роль в борьбе за утверждение нового принципа сыграл английский физик Уильям Томсон [28].

### **Второй закон термодинамики**

Второй закон термодинамики устанавливает существующую в природе направленность макроскопических процессов и определяет, при каких условиях и в какой мере один вид энергии способен превращаться в другой. Согласно этому закону, все самопроизвольные процессы в природе происходят всегда в определённом направлении и не могут без затраты энергии осуществляться в обратном направлении. Тем самым второй закон, или второе начало термодинамики, утверждает принцип необратимости естественных процессов в окружающем мире. Обобщение опытных данных многовековой практики свидетельствует о том, что все самопроизвольные процессы идут в направлении от более высокого потенциала к более низкому: теплота переходит от тел с высшей температурой к телу с низшей температурой; жидкость движется с верхнего уровня на нижний; расширение тел происходит от более высокого давления к более низкому и т. д. Естественная направленность природных процессов издавна использовалась человеком для получения механической и тепловой энергии (теплицы, водяные и ветряные мельницы и др.).

Протекание самопроизвольных процессов, а следовательно, и получение полезной энергии возможны лишь до тех пор, пока в системе не наступит равновесное состояние (выравнивание температур тел, уровней жидкости, давлений и т. д.). Таким образом, состояние равновесия для термодинамической системы будет максимально вероятным. Термодинамическое состояние равновесия системы не означает прекращения обмена энергией между телами. Это равновесие является динамическим, при котором каждое тело отдаёт ровно столько энергии, сколько получает от других тел.

Процессы, противоположные самопроизвольным, называются *несамопроизвольными*. Их протекание возможно лишь при наличии внешней компенсации в форме теплоты или работы. Так, для повышения давления газа необходимо затратить работу извне на привод компрессора; для подъёма воды на более высокий уровень нужно затратить работу на привод насоса; для передачи теплоты от тела с более низкой температурой к телу с более высокой температурой в холодильной установке необходимо совершить работу внешним усилием. Качественно тепловая энергия и работа отличаются по способу энергопередачи при необходимости определения условий взаимного превращения тепло-

вой и механической энергии. Именно с обоснованием этих условий для тепловых машин, произведённым Сади Карно, связывают открытие второго закона термодинамики. В природе и в технике процессы превращения механической энергии в тепловую происходят непрерывно (при трении, ударе, торможении) и относятся к категории самопроизвольных, поэтому работа превращается в теплоту полностью, без всякой внешней компенсации. Механическая энергия в форме работы может идти на пополнение запаса любого вида энергии.

Процессы превращения тепловой энергии в механическую относятся к категории несамопроизвольных, так как для своего осуществления требуют определённых условий, а именно — наличия температурного перепада. Это означает, что в системе должны быть тело, отдающее тепловую энергию (источник теплоты), и тело, получающее тепловую энергию (приёмник теплоты с более низкой температурой).

Механическая энергия может вырабатываться за счёт работы расширения рабочего тела, являющегося посредником при передаче тепловой энергии в форме теплоты от источника к приёмнику.

Таким образом, термодинамическая система, в которой осуществляется преобразование тепловой энергии в механическую, состоит по меньшей мере из трёх тел: источника теплоты, рабочего тела и приёмника теплоты. Но тепловая энергия источника принципиально не может быть полностью преобразована в механическую энергию, часть её в качестве компенсации за осуществление этого процесса передаётся приёмнику. Тем самым второе начало термодинамики устанавливает качественную *неравноценность* тепловой и механической энергии.

В технике превращение тепловой энергии в механическую или электрическую осуществляется с использованием прямого термодинамического цикла в теплосиловых установках (тепловые двигатели). Подобные процессы происходят и в природе, если имеется перепад температур. Так, за счёт теплоты солнечного излучения производят механическую работу потоки воздуха (ветер) и вода (круговорот воды в природе).

Второй закон устанавливает также принцип действия холодильных установок. Несамопроизвольный процесс передачи теплоты от тела с низкой температурой к телу с более высокой температурой оказывается возможным лишь при условии затраты энергии извне (чаще всего в форме работы). Компенсацией за осуществление этого процесса является самопроизвольное превращение механической энергии в тепловую.

Многообразие процессов, происходящих в природе и технике, не позволяет дать краткую всеобъемлющую формулировку второго начала термодинамики. Исторически сложилось, что по мере утверждения этого закона учёные предлагали различные формулировки, постулирующие его частные положения. Из множества таких формулировок основными являются следующие:

- для преобразования тепловой энергии в механическую необходим температурный перепад (С. Карно);
- тепловая энергия источника не может быть полностью превращена в механическую энергию (У. Томсон);

- вечный двигатель второго рода, позволяющий получать механическую энергию за счёт тепловой энергии источника без перепада температур, невозможен (В. Оствальд);
- тепловая энергия не может передаваться от холодного тела к горячему телу самопроизвольно, без затраты энергии извне (Р. Клаузиус);
- все самопроизвольные процессы направлены в сторону наиболее вероятных, т. е. равновесных состояний (Л. Больцман);
- все естественные процессы необратимы (М. Планк).

### Свободная энергия

В цикле Карно рабочее тело работает в первой половине цикла (рис. 3.4) изначально при изотермическом, а далее при адиабатном увеличении объема. В адиабатных условиях работа, учитывая (1.37), проводится за счёт внутренней энергии и равняется ее убыли:

$$\delta A = -dU.$$

В изотермических условиях, вследствие постоянства температуры, часть  $U$ , обуславливающую хаотичное движение молекул, нельзя преобразовать в механическую работу. Потому целесообразно различать общую энергию тела или системы и её составляющую, которую можно использовать для совершения работы.

Представим систему — заполненный газовой средой цилиндр сдвигающимся поршнем (рис. 1.22), который находится в регулируемых термостатических условиях. Подвод (или отвод) тепла к термодинамической системе полностью не исключён, т. е. тепловая энергия не оказывает влияния на температуру газа (рабочего тела), а используется только для выполнения работы путём преобразования в другой вид энергии.

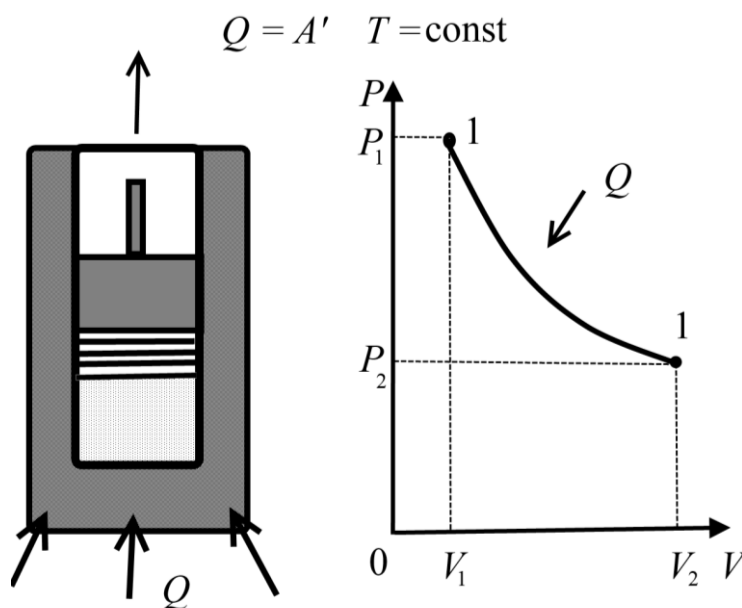


Рис. 1.22

*Термодинамическая система в регулируемых термостатических условиях и графическое изображение процесса*

Если очень медленно перемещать поршень, то объём газа в цилиндре будет уменьшаться или увеличиваться, при этом изменение объёма приведёт к обратно пропорциональному изменению давления. Очень медленное перемещение поршня в этом случае необходимо для того, чтобы не допустить изменения температуры газа в процессе сжатия или расширения.

В изотермических условиях  $U$  газовой среды постоянна, поскольку её температура постоянна. Чтобы выполнялось условие постоянства температуры газа при его расширении, к нему необходимо подвести некоторое количество теплоты, эквивалентное совершенной работе, затраченной против внешних сил:

$$\delta Q = dA = PdV.$$

Следовательно, расширяясь изотермически, газ может произвести механическую работу на перемещение поршня. Значит, система, состоящая из термостата и газа, обладает некоторым запасом энергии, часть которой можно трансформировать в механическую работу. При этом система, подпитываясь теплотой извне, не может бесконечно совершать работу. Очевидно, что пределом является эквивалентная работе некоторая величина запаса энергии, предоставляемая системой на преобразование в механическую работу.

В термодинамике составляющую энергии системы, которую можно трансформировать в механическую работу, называют *свободной*. Система не может совершить работу, превышающую значение её свободной энергии  $F$ .

В механике энергия макроскопических тел или их системы складывается из потенциальной и кинетической, которые возможно трансформировать в механическую, а молекулярную внутреннюю энергию  $U$  в этом случае нельзя полностью трансформировать в работу. В изотермических условиях необходимо учитывать, что  $U$  характеризует состояние системы в адиабатных условиях по выражению (1.37). Свободная энергия  $F$  необходима для характеристики в аспекте «работоспособности» системы в изотермических условиях при варьировании  $V$ .

Чтобы каждому состоянию системы сопоставить определённое количество свободной энергии, надо ввести систему отсчёта и какое-либо состояние взять за её начало, по аналогии с расчетом потенциальной энергии в механике. Это допустимо, так как важна не величина свободной энергии системы, а её изменение, которое обуславливает совершенную при изменении  $V$  тела работу в условиях квазистатического процесса.

Введя обозначение для свободной энергии —  $F$ , имеем, что работа  $\delta A$  системы при обратимом процессе в изотермических условиях будет равна

$$\delta A = -dF. \quad (1.70)$$

В случае увеличения  $V$  в изотермических условиях (значение работы положительно) знак «минус» будет свидетельствовать о том, что  $F$  снижается, а при уменьшении  $V$  (работа отрицательна)  $F$  увеличивается под действием внешних сжимающих усилий. К примеру, согласно 1.26 для идеальной газовой

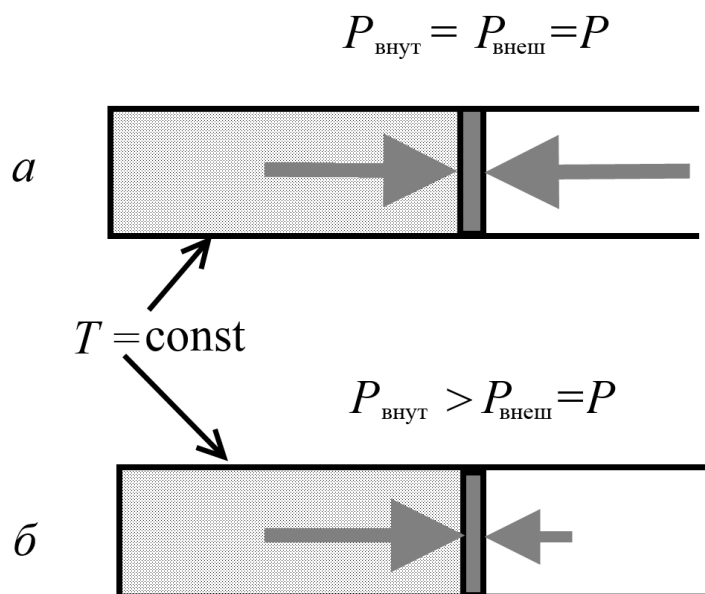
фазы при росте  $V$  в изотермических условиях от объёма  $V_1$  до  $V_2$  работа выражается уравнением (для одного моля)

$$A = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Правая часть этого уравнения соответствует снижению  $F$  одного моля газа при указанных условиях. Это означает, что при определенной  $T$  свободная энергия определенного количества газа тем больше, чем меньше занимаемый ею  $V$ , т. е. чем сильнее газ был сжат.

Как известно,  $U$  идеальной газовой фазы не связана с объёмом, так как температура остаётся постоянной при любом занимаемом объёме, но сжатый газ имеет большую  $F$  потому, что при росте  $V$  в изотермических условиях может проделать большую работу.

Если процесс изотермического изменения объёма протекает необратимо, т. е. сжатие или расширение происходят, например, за счёт изменения внешнего давления над поршнем (в случае равновесия давление газа внутри сосуда равно внешнему давлению (рис. 1.23а)), то проделанная при росте  $V$  работа будет меньше, чем в квазистатических условиях.



**Рис. 1.23**

*Работа в термодинамическом процессе  
в обратимых (а) и необратимых (б) условиях*

Если за счёт изменения внешнего давления над поршнем газ стал расширяться (самопроизвольно) и поршень стал перемещаться вправо (рис. 1.23б), то внешнее давление  $P_2$  меньше внутреннего давления  $P_1$  и, следовательно,

$$P_2 dV < P_1 dV.$$

Соответственно, при самопроизвольном сжатии газа внешнее давление  $P_2$  больше  $P_1$ . Так как величины работы  $-P_2 dV$ , совершаемой над газом, и внутренней работы  $-P_1 dV$ , совершаемой газом, в этом случае будут отрицательны, то

$$-P_2 dV < -P_1 dV.$$

Тогда в случае необратимых самопроизвольных процессов величина изменения свободной энергии газа в поршне  $dF$  будет больше, чем совершённая работа на её изменение, поскольку совершаемая при расширении (сжатии) работа компенсируется дополнительным притоком (оттоком) теплоты  $\delta Q$  (если нужно сохранить температуру постоянной), т. е. для самопроизвольного расширения

$$P_2 dV + \delta Q = P_1 dV;$$

для самопроизвольного сжатия

$$-P_2 dV + \delta Q = -P_1 dV.$$

Таким образом, равенство (1.70) целесообразнее представлять в виде

$$\delta A \leq dF. \quad (1.71)$$

Здесь знаки неравенства и равенства соответствуют необратимому и обратимому процессам соответственно.

Имеют место варианты, когда изменение  $F$  не приводит к совершению работы. К примеру, если идеальная газовая фаза расширяется в пустом пространстве, т. е. нет сопротивления ее расширению и работа в таком случае не совершается ( $P_2 = 0$ ), то  $T$  и  $U$  остаются постоянными. Но  $F \rightarrow 0$ , так как работа газа в пустоте также стремится к нулю. Это обусловлено тем, что расширение газовой фазы в пустоту хотя и проходит в изотермических условиях, но не является необратимым, так как в этом случае  $P_2 dV = 0$ , соответственно,  $\delta Q = 0$ .

Необходимо обосновать, что  $F$  есть функция состояния системы, т. е. при изотермических и обратимых условиях перехода тела из одного состояния в другое  $\Delta F$  для этих состояний не зависит от способа перехода.

Предположим, что тело (идеальный газ) имеет возможность перехода из первого во второе состояние двумя способами в изотермических условиях. В первом варианте перехода совершена работа  $A_1$ , во втором —  $A_2$ . Механическое взаимодействие внешней среды и системы определяется выражением (1.53):  $\delta A = PdV$ .

Для его интегрирования необходимо знать зависимость  $P$  от  $V$  или способ перехода в графическом виде на  $P$ – $V$ -диаграмме.

Для идеального газа справедливо уравнение состояния  $PV = \nu RT$ , и равенство (1.53) принимает вид:  $\delta A = RT \frac{dV}{V}$ . Для перехода из состояния 1 в состояние 2 одним способом:

$$\int_1^2 \delta A = RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (1.72)$$

В изотермических обратимых условиях кругового процесса  $T = \text{const}$  и  $\ln \frac{V_2}{V_1} = -\ln \frac{V_1}{V_2}$ . Тогда правая часть уравнения (1.72) обращается в нуль, т. е.

$$\oint \delta A = RT \ln \frac{V_2}{V_1} + RT \ln \frac{V_1}{V_2} = A_1 - A_2 = 0.$$



Это доказывает, что работа, совершаемая системой, обусловлена исключительно ее исходным и итоговым состояниями, т. е.  $F$  является функцией состояния.

Запишем выражение (1.62), которое является формулировкой ПЗТ для простых систем, только через параметры системы:

$$dU = TdS - PdV.$$

Из равенства (1.62) следует, что

$$-\delta A = dU - TdS = d(U - TS)$$

или

$$\delta A = -d(U - TS).$$

Последнее равенство показывает, что работа  $\delta A$  при изотермическом процессе согласно (1.70) соответствует изменению  $(U - TS)$ , которое и является  $F$ :

$$F = U - TS. \quad (1.73)$$

Итак,  $F$  — это часть внутренней энергии системы  $U$  за вычетом  $TS$ .  $TS$  — это часть  $U$ , которую нельзя трансформировать в работу, и она тем значительнее, чем больше значение энтропии.  $TS$  называют связанной энергией. Величина  $T\Delta S$  представляет собой изменение связанной энергии, равное изменению «работоспособности» тепловой энергии.

### Математическое выражение второго закона термодинамики

Математическое выражение второго закона может быть получено в результате анализа свойств обратимых и необратимых процессов.

Для обратимого цикла Карно получена зависимость (1.45), из которой следует, что  $\frac{T_2}{T_1} = \frac{Q_2}{Q_1}$ . На основании свойств пропорции

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0.$$

Учитывая алгебраические знаки для  $Q_1(+)$  и  $Q_2(-)$ , получим

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \text{ или } \sum \frac{Q}{T} = 0. \quad (1.74)$$

Отношение теплоты процесса к температуре, при которой эта теплота подводится или отводится, называется *приведённой теплотой*.

Для обратимого цикла Карно сумма приведённых теплот равна нулю. Это положение справедливо и для любого другого обратимого цикла. Представим произвольный обратимый цикл  $e-f-g-h$  (рис. 1.24), который должен осуществляться под воздействием бесконечно большого числа источников теплоты по линии расширения  $e-f-g$  и приёмников теплоты по линии сжатия  $g-h-e$ . Если в пределах контура этого цикла на бесконечно малом расстоянии друг от друга провести адиабаты  $a-b$ ,  $c-d$ ,  $m-n$  и т. д., то весь цикл окажется разбитым на элементарные циклы:  $a-c-d-b$ ,  $c-m-n-d$  и др.

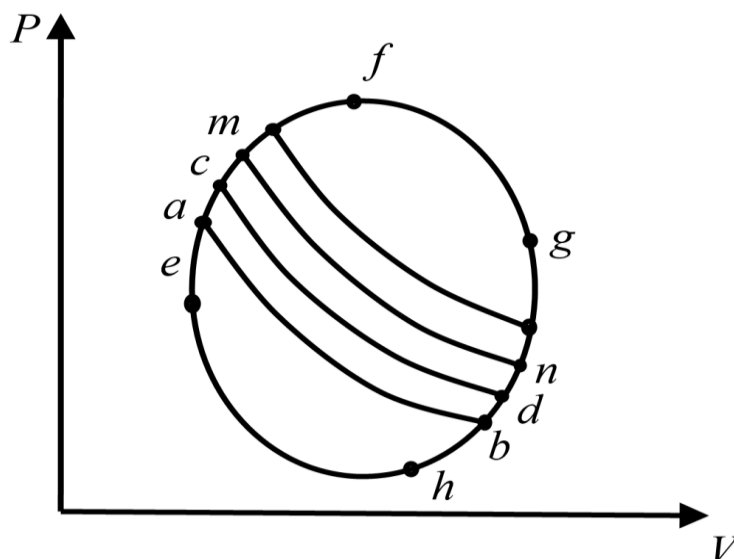


Рис. 1.24

*Произвольный термодинамический круговой процесс*

Элементарные участки  $a - c$ ,  $c - m$ ,  $b - d$ ,  $d - n$  контура в пределе можно считать изотермами, а каждый элементарный цикл — элементарным циклом Карно. Учитывая, что адиабатные процессы протекают без теплообмена, суммарная теплота всех элементарных циклов Карно будет равна интегралу по замкнутому контуру  $e - f - g - h$ , т. е. теплоте обратного цикла  $e - f - g - h$ . Следовательно, для этого цикла можно записать  $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$ ,  $P_2 dV + P_1 dV$ .

Математически это означает, что подынтегральная величина является полным дифференциалом некоторой новой функции состояния  $S$ . Тем самым на основании второго закона термодинамики доказано существование энтропии (функции состояния), введенной в п. 1.5.

Уравнение для определения энтропии (1.61) считают математическим выражением второго закона термодинамики для произвольных обратимых процессов. При интегрировании этого уравнения получим

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = S_2 - S_1. \quad (1.75)$$

Легко заметить, что выражение  $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$ , полученное для обратимых циклов, является частным случаем более общего уравнения (1.75).

В качестве примера необратимого процесса можно привести торможение тела под воздействием сил трения, когда скорость снижается до нуля при остановке. В таком варианте механическая энергия перемещения тела тратится на рост энергии хаотичного перемещения частиц тела и внешней среды. Наблюдается *энергетическая диссипация*, т. е. частичная трансформация энергии упорядоченных форм в энергию неупорядоченных процессов хаотичного перемещения частиц тела и внешней среды. Для продолжения движения необходимо проведение компенсирующего процесса охлаждения тела и среды.

На рисунке 1.25 изображён один из необратимых циклов тепловой машины. Из него следует, что площадь, ограниченная  $ABCD$ , уменьшилась вследствие энергетических потерь, т. е. снизились величина полезной работы цикла и, следовательно, КПД.

Для обратимого цикла Карно справедливо равенство

$$\eta_{\text{карно}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

Для необратимого цикла с учётом потерь справедливо неравенство

$$\eta_{\text{карно необр}} = 1 - \frac{T_2 - \Delta T}{T_1 - \Delta T} < 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

КПД любой реальной тепловой машины из-за трения и тепловых потерь значительно ниже КПД цикла Карно, т. е.  $\eta_{\text{карно}} > \eta_{\text{карно необр}}$ . Это заключение справедливо независимо от причины необратимости циклического процесса.

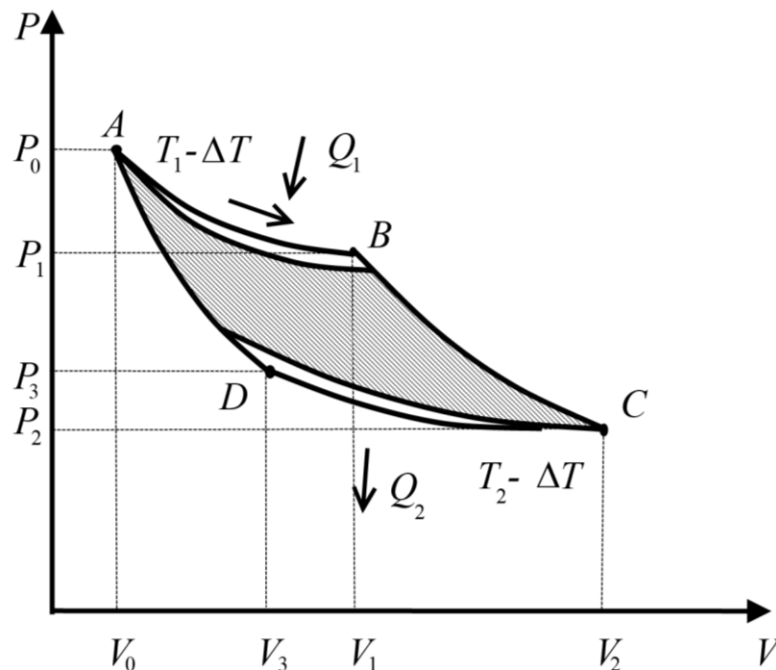


Рис. 1.25

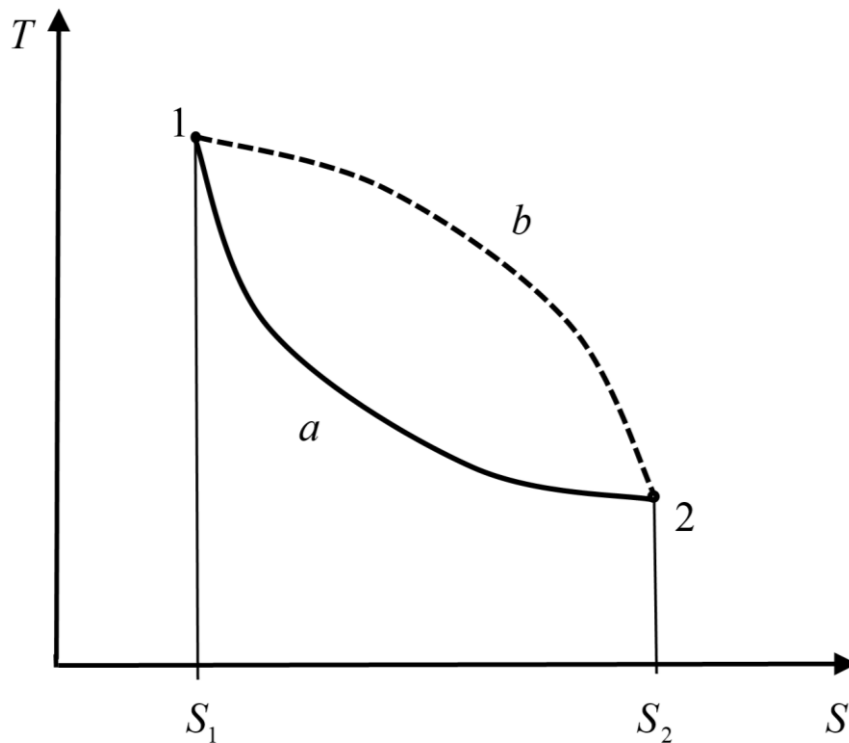
Цикл Карно в обратимых и необратимых условиях

По аналогии с обратным циклом легко доказать, что для любого произвольного необратимого цикла  $\oint \frac{\delta Q}{T} < 0$ . При совместной записи этих двух замкнутых по кругу интегралов получим *объединённый интеграл Клаузиуса*, представляющий собой математическое выражение второго начала термодинамики для циклов:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0. \quad (1.76)$$

Здесь знак « $\Rightarrow$ » справедлив для обратимых циклов, а знак « $<$ » — для необратимых.

Наиболее общее уравнение второго закона может быть получено при рассмотрении свойств произвольного необратимого процесса, который, как известно, нельзя провести в противоположном направлении через все уже известные промежуточные состояния. На рисунке 1.26 показан на тепловой диаграмме  $T$ – $S$  такой произвольный необратимый цикл  $1-b-2-a$ , состоящий из двух процессов: необратимого  $1-b-2$  и обратимого  $2-a-1$ .



**Рис. 1.26**

*Произвольный необратимый процесс*

На основании (1.76) и свойств интегралов можно записать

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \left[ \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_2^1 \frac{\delta Q}{T} \right] < 0.$$

Для обратимого процесса  $2-a-1$  справедливо равенство

$$\int_2^1 \frac{\delta Q}{T} = S_1 - S_2.$$

Подставив последнее выражение в предшествующее ему неравенство, для необратимого процесса получим

$$S_2 - S_1 > \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}, \quad (1.77)$$

или в дифференциальной форме:

$$dS > \frac{\delta Q}{T}. \quad (1.78)$$

Объединённое уравнение второго начала термодинамики для произвольных процессов принято записывать в виде

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}, \quad (1.79)$$

где знак « $\geq$ » относится к обратимым процессам, а знак « $>$ » — к необратимым.

После интегрирования (1.79) получим

$$S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}. \quad (1.80)$$

### Принцип возрастания энтропии

Как отмечено выше, не существует полностью обратимых реальных процессов, однако с достаточной для инженерных расчетов опытной точностью к ним можно отнести множество процессов. Известны и варианты только односторонних процессов, которые невозможно провести в обратном направлении. Например, самопроизвольное расширение газа, который занимает весь предоставленный ему объем, и невозможность его самопроизвольного сжатия без участия внешних усилий; самопроизвольная передача тепловой энергии от более нагретого вещества к более холодному и возможность обратного перехода только при внешней компенсации в виде тепловой энергии или работы. В случае трения кинетическая энергия макроперемещения неизменно переходит во внутреннюю энергию, но исключена возможность самопроизвольного процесса в обратном направлении.

Необратимость большинства явлений в принципе обусловлена тем, что в них так или иначе происходит хотя бы один односторонний процесс. В реальности нельзя исключить ни самопроизвольное увеличение объема, ни трение или рассеяние тепловой энергии. Выясним, а не существует ли общий признак у односторонних процессов?

В случае теплообмена между двумя телами одно тело передаёт другому теплоту  $\delta Q$ , так как  $T_1 > T_2$ . Полагаем, что на этом участке  $T_1, T_2 = \text{const}$ .

При  $T_1 > T_2$  изменение энтропии  $dS > 0$ , т. е. при обмене тепловой энергией в системе энтропия повышается.

Рассмотрим еще один пример. Внутри емкости с газовой средой присутствует интенсивное механическое перемещение посредством воздуходувки (вентилятора). В таком варианте  $V$  постоянен, но  $T$  повышается. Таким образом, по истечении определенного промежутка времени изменится внутренняя энергия системы и с учетом (1.60) энтропия увеличится, а ее приращение будет равно

$$dS = \int_1^2 dS = C_V \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (1.81)$$

Также, к примеру, при росте объема в вакууме при постоянной  $T$  приращение энтропии одного моля идеального газа с учетом (1.60) будет равно

$$dS = \int_1^2 dS = R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (1.82)$$

Иными словами, можно заключить, что в любом однонаправленном процессе наблюдается прирост энтропии системы и общим признаком таких процессов следует считать отсутствие убыли энтропии.

В любом необратимом процессе присутствуют однонаправленные процессы с энтропийным приращением, которое будет больше по сравнению с приращением в обратимом переходном процессе.

Примем, что  $\Delta Q$  есть тепловая энергия, поглощенная веществом при  $T$  в определенном необратимом процессе. Так как в обратимых условиях  $dS = \frac{\Delta Q}{T}$ , то очевидно, что в реальном процессе

$$dS > \frac{\Delta Q}{T}. \quad (1.83)$$

При наличии полной тепловой изоляции системы  $\Delta Q = 0$  и  $\Delta S > 0$ , т. е. в такой системе могут происходить только процессы с ростом энтропии. При замене в выражении (1.83) знака «>» на « $\geq$ » оно превращается в *закон возрастания энтропии* для обратимых и необратимых явлений:

$$dS \geq \frac{\Delta Q}{T}. \quad (1.84)$$

Данное соотношение выражает суть второго термодинамического начала, которое в случае замкнутых систем при их полной термической изоляции гласит, что в них наблюдаются только постоянство энтропии или её приращение.

Для универсальности использования в практических целях объединим два термодинамических начала в одном выражении

$$dS \geq \frac{dU + PdV}{T}. \quad (1.85)$$

Принцип возрастания энтропии применим к замкнутой системе, а в случае, когда она связана с внешней средой и является открытой, энтропия, очевидно, может снижаться.

## **1.7. Политропный процесс. Удобство диаграммы $S$ – $T$ . Статистическое рассмотрение энтропии (принцип Больцмана). Ограничение второго закона**

В 1877 г. Людвиг Больцман обосновал связь энтропии с вероятностью состояния системы. Позднее Макс Планк математически описал такую связь в следующем виде:  $S = k \ln W$ , где  $S$  — энтропия термодинамического состояния системы;  $k$  — постоянная Больцмана;  $W$  — статистический вес состояния, равный количеству возможных микросостояний (способов), посредством которых можно скомпоновать макроскопическое состояние системы. Значение постоянной Больцмана, название которой предложил Макс Планк, в Международной системе единиц СИ  $k = 1,3806 \cdot 10^{-23}$  Дж/К.

Больцман впервые предложил кинетическую интерпретацию понятия энтропии. Он убедительно показал, что  $\ln W$  обладает всеми параметрами энтро-

пии Клаузиуса, а  $k \ln W$  является функцией, тождественной (в физическом аспекте) его энтропии. А. Эйнштейн (1879–1955) назвал это утверждение *принципом Больцмана*, который лег в основу статистической механики и характеризует системы, опираясь на статистическое поведение их составляющих.

### Политропный процесс

Процессом с термодинамической точки зрения является изменение состояния системы, при котором хотя бы один её параметр ( $T$ ,  $V$ ,  $P$ ) является переменным. В рассмотренных ранее процессах остаётся неизменным один из параметров состояния ( $dT = 0$ ,  $dV = 0$  или  $dP = 0$ ) или отсутствует теплообмен с окружающей средой.

В политропном процессе, как и в адиабатном, изменяются все параметры, но возможны подвод или отвод теплоты согласно определённому закону. Уравнение политропного процесса имеет вид

$$PV^n = \text{const}, \quad (1.86)$$

где  $n$  — показатель политропы, имеющий для различных вариантов политропных процессов любые значения в интервале от  $-\infty$  до  $+\infty$ .

Понятие политропного процесса обобщает все рассмотренные ранее термодинамические процессы. Докажем, что изохорный, изобарный, изотермический и адиабатный процессы являются частным случаем политропного.

В случае, если  $n = 0$ , политропный процесс представляет собой изобарный процесс. Действительно, если  $n = 0$ , то  $V^0 = 1$  и выражение (1.86) примет вид  $P = \text{const}$ .

Уравнение (1.86) можно представить в виде

$$PV^n = \text{const} \Rightarrow V^n = \frac{\text{const}}{P} \Rightarrow V = \sqrt[n]{\frac{\text{const}}{P}} = \frac{\text{const}}{P^{1/n}} \Rightarrow P^{1/n} V = \text{const}.$$

При  $n = \pm\infty$  имеем  $\frac{1}{n} = \frac{1}{\infty} = 0$  и  $P^0 = 1$ . Следовательно, при  $n = \pm\infty$  уравнение политропы превращается в уравнение изохорного процесса  $V = \text{const}$ .

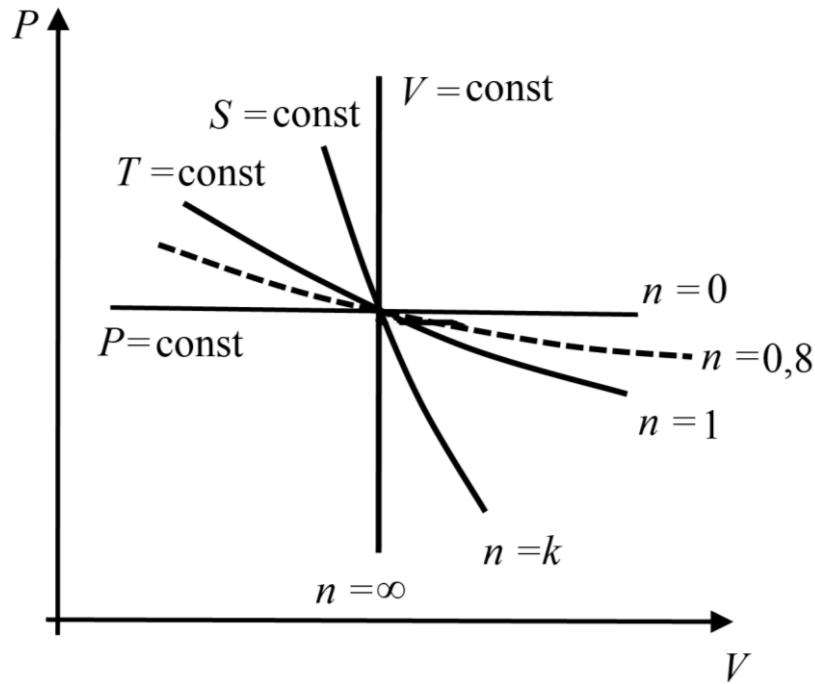
В случае, если  $n = \gamma$ , где  $\gamma = C_P/C_V$  (коэффициент Пуассона), то уравнение (1.86) превращается в уравнение адиабатного процесса:  $PV^\gamma = \text{const}$ . В том случае, когда  $n = 1$ , уравнение политропы принимает вид  $PV = \text{const}$  или  $T = \text{const}$ , что соответствует уравнению изотермического процесса.

Таким образом, названные четыре процесса являются частным случаем политропного.

Графическое изображение политропного процесса в  $P$ – $V$ -диаграмме имеет вид кривой, которая называется политропой. На рисунке 1.27 изображены некоторые политропные процессы, включая изохорный, изобарный, изотермический и адиабатный.

Уравнение политропного процесса аналогично уравнению адиабатного процесса (см. табл. 1.1). Следовательно, соотношение параметров для политропы можно получить, заменив в уравнениях адиабатного процесса показатель степени  $\gamma$  на  $n$ :

$$TV^{n-1} = \text{const}; PV^n = \text{const}; T^n P^{1-n} = \text{const}. \quad (1.87)$$



**Рис. 1.27**

*Политропные процессы на P–V-диаграмме*

Изменение внутренней энергии в политропном процессе можно выразить формулой для произвольной массы  $m$  вещества:

$$U_2 - U_1 = C_V m (T_2 - T_1).$$

Работу газа при политропном процессе можно определить из выражения (1.27), которое запишем, выразив давление  $P$  и используя уравнение политропы (1.86). Из уравнения (1.86) найдём

$$P_1 V_1^n = P V^n \Rightarrow P(V) = \frac{P_1 V_1^n}{V^n}.$$

Подставим найденное выражение для давления в выражение для работы:

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} P(V) dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{P_1 V_1^n}{V^n} dV = \frac{P_1 V_1^n}{1-n} (V_2^{1-n} - V_1^{1-n})$$

или представим его в другом виде, более известном:

$$\begin{aligned} A_{12} &= P_1 V_1^n \int_{V_1}^{V_2} V^{-n} dV = P_1 V_1^n \left[ \frac{V^{1-n}}{1-n} \right]_{V_1}^{V_2} = \frac{P_1 V_1^n V_2^{1-n}}{1-n} - \frac{P_1 V_1^n V_1^{1-n}}{1-n} = \\ &= \frac{P_1 V_1^n V_2^{1-n}}{1-n} - \frac{P_1 V_1^{n+1-n}}{1-n} = \frac{P_1 V_1 V_1^{n-1} V_2^{1-n}}{1-n} - \frac{P_1 V_1}{1-n} = \frac{P_1 V_1}{1-n} (V_1^{n-1} V_2^{1-n} - 1) = \\ &= \frac{P_1 V_1}{1-n} \left( \frac{V_2^{1-n}}{V_1^{1-n}} - 1 \right) = \frac{P_1 V_1}{1-n} \left[ \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} - 1 \right] = \frac{P_1 V_1}{n-1} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} \right] \end{aligned}$$



или

$$A_{12} = \frac{P_1 V_1}{n-1} \left[ 1 - \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} \right] \text{ и } A_{12} = \frac{RT_1}{n-1} \left( 1 - \frac{T_2}{T_1} \right) = \frac{R}{n-1} (T_1 - T_2).$$

Если подставить в уравнение первого закона термодинамики выражения для работы и изменения внутренней энергии, получим формулу для определения количества теплоты в политропном процессе:

$$\delta Q = C_V m (T_2 - T_1) + \frac{R}{n-1} (T_1 - T_2).$$

Подставив в это выражение уравнение Майера ( $R = C_P - C_V = C_V(\gamma - 1)$ ), после преобразования получим

$$\begin{aligned} \delta Q &= C_V m (T_2 - T_1) - \frac{C_V m (\gamma - 1)}{n-1} (T_2 - T_1) = C_V m (T_2 - T_1) \left( 1 - \frac{\gamma - 1}{n-1} \right) = \\ &= C_V m (T_2 - T_1) \left( \frac{n-1}{n-1} - \frac{\gamma - 1}{n-1} \right) = C_V m (T_2 - T_1) \left( \frac{n-\gamma}{n-1} \right). \end{aligned} \quad (1.88)$$

Из полученного уравнения (1.88) можно сделать вывод, что соотношение  $C_V \left( \frac{n-\gamma}{n-1} \right)$  является теплоёмкостью политропного процесса  $C_n$ , т. е.

$$C_n = C_V \left( \frac{n-\gamma}{n-1} \right). \quad (1.89)$$

Тогда с учётом (1.89) количество теплоты в политропном процессе будет определяться из соотношения  $\delta Q = C_n m (T_2 - T_1)$ .

### Удобство диаграммы $S$ – $T$

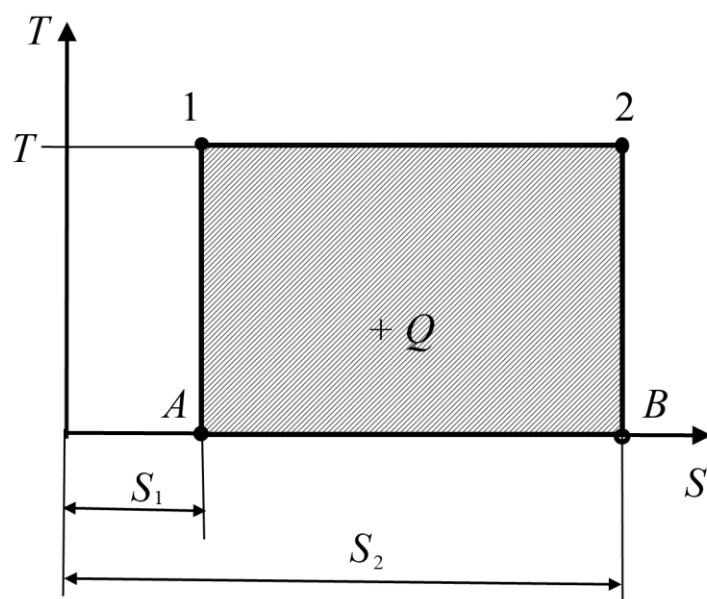
Понятие «энтропия» позволяет ввести очень удобную для исследования термодинамических процессов и циклов диаграмму состояний, в которой по оси абсцисс откладывают значения энтропии, а по оси ординат — абсолютную температуру, при этом условно принимают энтропию равной нулю в каком-либо состоянии тела.

В  $S$ – $T$ -диаграмме состояние рабочего тела изображается точками, термодинамические процессы — линиями, а теплота, участвующая в процессе, — площадью под линией процесса.

Действительно, в процессе подвода теплоты 1–2 при постоянной температуре (рис. 1.28) имеем

$$S_2 - S_1 = \frac{\delta Q}{T} \rightarrow \delta Q = T (S_2 - S_1).$$

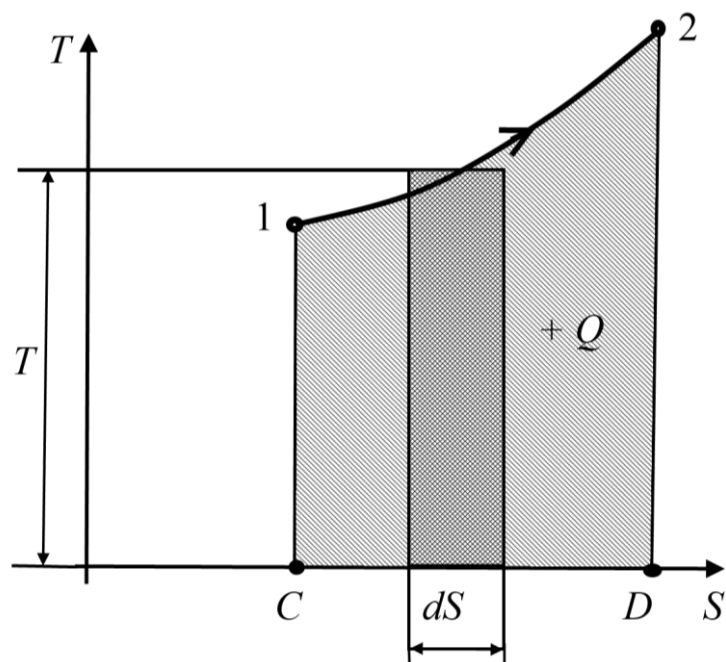
На диаграмме отрезок 1– $a$  равен  $T$ , а отрезок  $a$ – $b$  — разности энтропий  $S_2 - S_1$ . Следовательно, произведение длин этих отрезков, равное площади прямоугольника 1–2– $b$ – $a$ , определяет теплоту процесса 1–2.



**Рис. 1.28**

*Изображение термодинамического процесса на диаграмме  $S$ – $T$*

В процессе с переменной температурой передаваемую теплоту можно графически определить как площадь фигуры под линией процесса 1–2 (рис. 1.29). Докажем это. Разобьём процесс 1–2 на бесконечно большое число бесконечно малых процессов, считая, что для каждого элементарного процесса температура постоянна. Тогда элементарное количество теплоты  $\delta Q$ , равное  $TdS$ , численно равно площади прямоугольника, имеющего стороны  $T$  и  $dS$ . Очевидно, что вся теплота процесса численно равна площади 1–2– $d$  под кривой процесса.



**Рис. 1.29**

*Определение передаваемой в процессе теплоты на диаграмме  $S$ – $T$*

Если в  $P$ – $V$ -диаграмме графически можно определить полезную или затраченную работу, то в  $S$ – $T$ -диаграмме можно графически определить теплоту, участвующую в процессе. Диаграмма  $S$ – $T$  носит название *тепловой диаграммы*.

В  $S$ – $T$ -диаграмме графически можно изобразить все изученные ранее термодинамические процессы (рис. 1.30): изотермические ( $n = 1$ ) — горизонтальными линиями, адиабатические ( $n = \gamma$ ) — вертикальными линиями, изохоры и изобары изображаются линиями, которые описываются уравнениями:

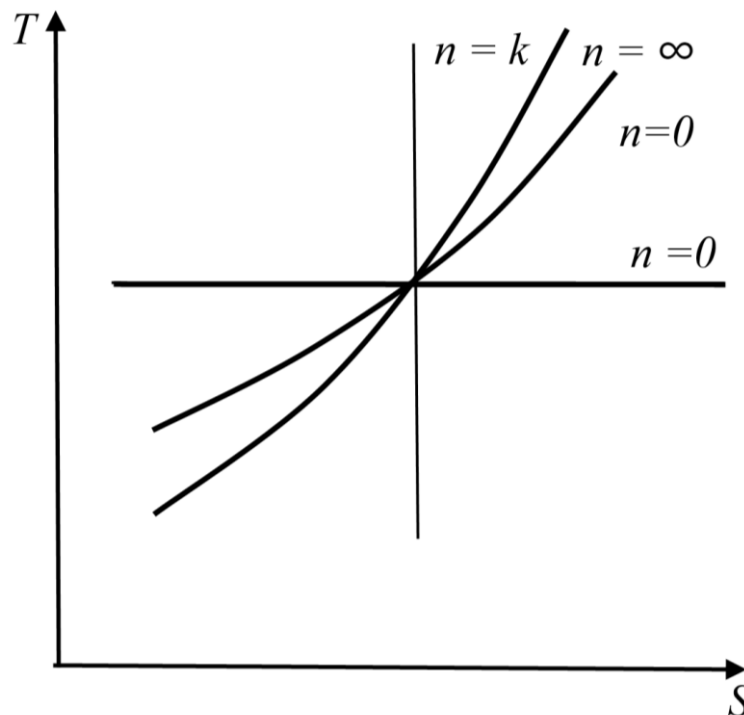
$$dS = \left[ \frac{\delta Q}{T} \right]_{V=\text{const}} ; \quad dS = \left[ \frac{\delta Q}{T} \right]_{P=\text{const}} .$$

Например, для 1 кг идеального газа изменение энтропии при изменении температуры от  $T_1$  до  $T_2$  составит:

$$[S_2 - S_1]_{V=\text{const}} = \int_1^2 \left[ \frac{\delta Q}{T} \right]_{V=\text{const}} = \int_1^2 C_V \frac{dT}{T} = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} ;$$

$$[S_2 - S_1]_{P=\text{const}} = \int_1^2 \left[ \frac{\delta Q}{T} \right]_{P=\text{const}} = \int_1^2 C_P \frac{dT}{T} = C_P \ln \frac{T_2}{T_1} .$$

Так как  $C_P > C_V$  и  $C_P - C_V = R$ , то изобары в  $S$ – $T$ -диаграмме более пологи, чем изохоры.



**Рис. 1.30**

*Изображение изопроцессов на  $S$ – $T$ -диаграмме*

Прямой обратимый цикл Карно изображается в  $S$ – $T$ -диаграмме прямоугольником 1–2–3–4 (рис. 1.31), все процессы в котором направлены по часовой стрелке. Точка 1 характеризует начальное состояние газа.

Как отмечалось, цикл Карно состоит из двух изотерм и двух адиабат, тогда 1–2 — изотермическое расширение, 2–3 — адиабатное расширение, 3–4 —

изотермическое сжатие, 4–1 — возвращение рабочего тела в первоначальное состояние в процессе адиабатного сжатия.

Количество теплоты, подводимой в процессе 1–2 к рабочему телу и определяемое по формуле  $Q_1 = T_1(S_2 - S_1)$ , на диаграмме изображается площадью прямоугольника 1–2–b–a, количество теплоты, отводимой от рабочего тела, т. е.  $Q_2 = T_2(S_2 - S_1)$ , — площадью 3–4–a–b. Тогда полезная работа цикла Карно определяется как  $A_n = Q_1 - |Q_2|$  с учетом того, что выполненная системой полезная работа будет тем больше, чем больше разница между температурой нагревателя и температурой холодильника ( $T_1 - T_2$ ). Эта работа графически определяется площадью прямоугольника 1–2–3–4 на рисунке 1.31.

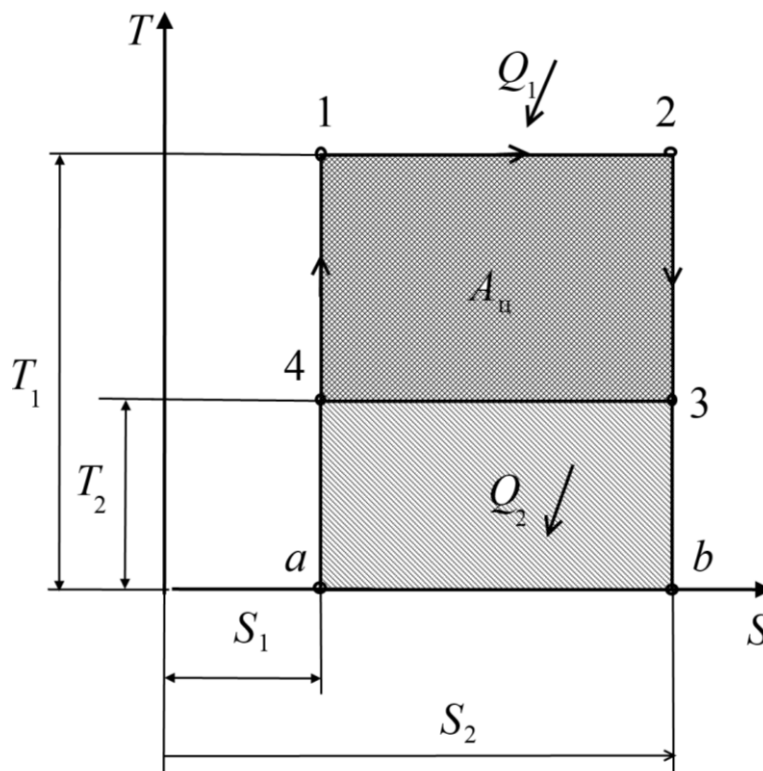


Рис. 1.31

Определение работы цикла Карно

Термический КПД цикла может быть вычислен по формуле (1.42):

$$\eta_{\text{карно}} = \frac{A_n}{Q_1} = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = \frac{T_1(S_2 - S_1) - T_2(S_2 - S_1)}{T_1(S_2 - S_1)} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Как можем убедиться, полученный результат совпадает с формулой (1.42).

Диаграмма  $S$ – $T$  удобна тем, что в ней наглядно изображаются теплота, подводимая или отводимая в процессах, и работа, полученная или затраченная в результате совершения циклов.

### Статистическое рассмотрение энтропии (принцип Больцмана)

Рассмотрим физический смысл энтропии, опираясь на принцип её возрастания и применив выражение (1.82) для процесса в изотермических условиях, где  $U$  постоянна, а все изменения параметров системы определяются изменением  $V$ .

Рассмотрим взаимосвязь газового объёма в состоянии равновесия и количества пространственных микросостояний газовых частиц. Количество микросостояний можно вычислить по алгоритму:

1) разобьём  $V$  на элементарные кубики со стороной  $d \approx 10^{-10}$  м (порядка эффективного диаметра молекулы), объём которых равен  $d^3$ ;

2) в первом состоянии газовая фаза имеет  $V_1$ , т. е. количество кубиков  $N_1 = \frac{V_1}{d^3}$ ;

3) по аналогии для второго состояния при  $V_2$  имеем  $N_2 = \frac{V_2}{d^3}$ . Изменение положения молекул определяет новое *микросостояние*, но не ведёт к перемене *макросостояния*. Другими словами, при одинаковом количестве молекул  $N_1$ , но перемещении их относительно друг друга микросостояние изменится, а макросостояние системы останется тем же.

Количество различных микросостояний при данном макросостоянии можно вычислить, зная количество способов расположения частиц среды по элементарным объемам  $d^3$ . Его можно определить, применив основные закономерности и понятия элементарной комбинаторики, классической целью которой является решение задачи определения количества размещений с условием отсутствия повторяемости. На вопрос, каким числом способов  $A_n^m$  можно осуществить выбор и разместить по  $m$  местам  $m$  из  $n$  объектов, ответ можно записать в виде

$$A_n^m = \frac{n!}{(n-m)!}.$$

Приведём пример и поясним формулу. Газета содержит 12 страниц, и необходимо на них разместить четыре фото. На одной странице не должно быть более одного фото. Каким числом способов можно это осуществить? Получаем количество размещений без повторений из 12 по 4 элемента:

$$A_{12}^4 = \frac{12!}{(12-4)!} = 9 \cdot 10 \cdot 11 \cdot 12 = 11\,880.$$

Итак, 4 фото на 12 страницах будет возможно разместить 11 880 способами.

Теперь рассмотрим 1 моль идеальной газовой фазы. Количество микросостояний системы при занимаемом ею объеме  $V_1$  обозначим как  $W_1$  и вычислим, рассчитав число размещений  $N_1$  молекул количеством  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$  (число Авогадро):

$$W_1 = \frac{N_1!}{(N_1 - N_A)!}.$$

Рассчитаем  $W_2$  системы с объемом  $V_2$ :

$$W_2 = \frac{N_2!}{(N_2 - N_A)!}.$$

$W_i$  при реализации  $i$ -го макросостояния называется его *термодинамической вероятностью*  $W \geq 1$ .

Определим отношение  $W_2/W_1$ :

$$\frac{W_2}{W_1} = \frac{N_2!(N_1 - N_A)!}{N_1!(N_2 - N_A)!}.$$

Для идеальных газов количество свободных мест значительно превышает число молекул, т. е.  $N_1 \gg N_A$  и  $N_2 \gg N_A$ . С учетом выражений для  $N_1$  и  $N_2$  через соответствующие  $V$  рассчитаем

$$\frac{W_2}{W_1} \approx \left(\frac{N_2}{N_1}\right)^{N_A} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{N_A}.$$

Откуда находим

$$\frac{V_2}{V_1} = \left(\frac{W_2}{W_1}\right)^{1/N_A}.$$

Полученное выражение подставим в (1.82) и получим

$$dS = R \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{R}{N_A} \ln \frac{W_2}{W_1}.$$

С учетом того, что  $R = k \cdot N_A$ :

$$S_2 - S_1 = k \ln W_2 - k \ln W_1.$$

Для  $i$ -го состояния:

$$S_i = k \ln W_i. \quad (1.90)$$

Выражение (1.90) получило название *формулы Больцмана*. Оно служит для определения функции беспорядка и может применяться не только для идеальных газовых фаз, но и раскрывает физическую сущность энтропии. Чем больше система упорядочена, тем меньше количество микросостояний, посредством которых осуществляется ее макросостояние, и, как следствие, меньше энтропия системы.

Повышение энтропии в изолированной системе, в которой проходят необратимые процессы, обуславливает стремление системы к максимально вероятному состоянию равновесия. Энтропия считается мерой беспорядка в системе, т. е. при повышении беспорядка растет и энтропия.

При термодинамическом равновесии наблюдается равномерное молекулярное объемное распределение, причем все пространственные направления равноправны, что увеличивает беспорядок. Термодинамическая вероятность и энтропия в состоянии равновесия системы максимальны.

Неравновесная система после завершения действия источника неравновесного состояния впоследствии трансформируется в наиболее вероятное состояние равновесия при росте энтропии, и, как следствие, изменение энтропии обуславливает направление самопроизвольного процесса.

Одной из основополагающих закономерностей второго начала термодинамики является необратимость макроскопических процессов при их конечной скорости — принцип, определяющий направление самопроизвольных процессов.

### Ограничение второго закона

Многовековая практика использования тепловых машин проходит под знаком борьбы с рассеиванием тепла. Коэффициент полезного действия машины, определяемый соотношением количества совершённой полезной работы к количеству поглощённой энтропии в виде топлива, не может подняться выше известного предельного значения. Даже самые новейшие разработки последнего времени ненамного повысили эту величину. И работоспособность всех мыслимых машин будущего будет жестоко контролироваться вторым законом термодинамики.

Понадобилось сто лет развития термодинамики, чтобы бельгийский физик И. Р. Пригожин (1946) установил связь энтропии с биологическими системами [18, 19]. Возникновение энтропии в биологической системе связано с большим числом необратимых процессов за счёт обмена веществ, сопровождающегося типичными необратимыми процессами массообмена, теплообмена, химическими реакциями. Все эти процессы требуют источников энергии, которую поставляет среда. Для растений это непосредственно солнечные лучи. Для животного мира это тоже лучистая энергия, но уже выступающая через посредника — растение.

Масштабные влияния энтропии действительно впечатляют. Какими большими порциями расходуется энергия при геологических процессах! Все виды неорганической жизни земной коры — извержения вулканов, землетрясения, геологические сдвиги — требуют много энергии. Любое значимое землетрясение затрачивает столько энергии, сколько вырабатывается средней электростанцией за 100 лет.

Астрофизические исследования показывают, что при взрыве ядра галактики рассеивается энергия, соответствующая массе многих тысяч солнц. Сколько же требуется энергии, чтобы заставить двигаться поток вещества, вес которого равен весу пяти миллионов солнц, со скоростью в несколько десятков миллионов километров в час, как это произошло при взрыве одной из новых сверхзвёзд? К чему может привести такое непомерное расточительство работоспособной энергии?

Вселенная обладает в каждый момент определённой величиной энтропии. Подчиняясь принципу постоянного возрастания, энтропия когда-нибудь приблизится к своему максимальному значению. Наступит «тепловая смерть Вселенной». В научной литературе встречаются предположения об исчезновении Вселенной, в частности английский физик Эддингтон утверждал, что частицы материи, одна за другой, отдают свою энергию и переходят в небытие.

Природа как будто умышленно растрчивает свою энергию, и складывается впечатление, что второе начало термодинамики может быть неверно. На самом деле закон просто имеет ограничение, так как подвластен законам случая. Людвиг Больцман сделал сенсационное открытие: второй закон термодинамики относится к *статистическим*, а это значит, что возрастание энтропии

контролируется законом больших чисел и, следовательно, принцип энтропии нельзя полностью применить к отдельным микрообъектам (атомам, молекулам, электронам), а также к большим системам, если за ними вести наблюдение в течение неограниченного времени.

Статистическое рассмотрение энтропии показывает, что нет категорических оснований утверждать, что энтропия возрастает или остаётся постоянной. Принцип существования и роста энтропии применительно ко Вселенной стал формироваться более верно и осторожно, как *вполне вероятно*, что энтропия возрастёт. Теперь можно констатировать, что способность теплоты к рассеиванию везде и всюду также имеет свойство ограниченности.

Так как возрастание энтропии указывает на направление развития физических процессов, а энтропия имеет вероятностное толкование, то направление физических процессов может объясняться статистическими закономерностями. Если вероятность роста энтропии невелика, то статистический характер закона хорошо проявляется и понятен. Если же вероятность очень большая, то вероятностный закон легко принять за строгий. Именно эта ошибка и произошла при распространении принципа возрастания энтропии на всю Вселенную.

Статистическая физика не называет процессы космического порядка, приводящие к уменьшению энтропии во Вселенной, но её указания привели к поиску таких процессов. Сумма полученных представлений о необратимых процессах позволяет конкретизировать способы изучения свойств термодинамической необратимости.

Исследование ведётся по двум направлениям: макроскопическому и микроскопическому. Макроскопическое опирается на семью законов сохранения (основным считается закон сохранения энергии) и на принцип возрастания энтропии. Этот подход не требует знаний молекулярной структуры вещества.

Микроскопическое рассмотрение необратимости связано с идеями и аппаратом статистической физики. Она интересуется законами молекулярных движений и пользуется методом теории вероятностей и случайных процессов. В первом направлении найдена величина *энтропия*, во втором — выявлен случайный, вероятностный характер её возрастания, намечены возможные границы применения принципа энтропии к развитию необратимых процессов, рассеивающих работоспособную энергию.

Современная термодинамика описывает системы, находящиеся близко к состоянию равновесия, и представляет собой науку, устанавливающую связь в способах стремления всех систем Вселенной к равновесию. Термодинамическая необратимость процессов увеличивает количество теплоты во Вселенной, а теплота стремится к равномерному распределению.

## **1.8. Преобразования Лежандра. Характеристические функции. Термодинамические потенциалы. Химический потенциал. Третий закон термодинамики**

В XX в. теория энтропии обогатилась ещё одним фундаментальным физическим принципом. В 1906 г. немецкий физик Вальтер Фридрих Герман Нернст сформулировал третий закон (начало) термодинамики, не зависящий от



ранее открытых двух законов. Он позволил ввести в науку ряд абсолютных значений, к примеру абсолютную величину энтропии.

Согласно второму началу термодинамики энтропия определяется с точностью до константы интегрирования, что обуславливает решение задач, требующих лишь знания изменения энтропии без определения абсолютной величины энтропии.

В 1912 г., опираясь на открытую им тепловую закономерность, Нернст привел обоснование недостижимости абсолютного нуля и выдвинул гипотезу о том, что по мере приближения  $T$  к абсолютному нулю появляется тенденция к исчезновению у веществ физической активности. Третье термодинамическое начало играет важную роль в физике низких температур и твёрдого тела.

Рассуждения Нернста можно интерпретировать так. Энтропия системы может быть выражена в интегральной форме как

$$S = \int \frac{\delta Q}{T} + S_0,$$

где  $\delta Q$  — тепловая энергия, приобретенная или потерянная системой в течение процесса;  $T$  — абсолютная температура;  $S_0$  — константа интегрирования, не зависящая от  $T$ .

Нернст понял, что при  $T$ , близких к абсолютному нулю, энтропия практически не меняется и стремится к постоянной величине  $S_0$ , которая не зависит от параметров состояния системы.  $S_0$  можно принять за *нулевое значение энтропии*.

Из третьего термодинамического закона следует стремление теплоёмкости к нулю при  $T \rightarrow 0$ .

### Преобразования Лежандра

Основой для математического термодинамического анализа служит обобщенное выражение первого и второго термодинамических законов или *фундаментальная зависимость Гиббса* для обратимых процессов:

$$dU = TdS - PdV - \sum \Pi_i dx_i, \quad (1.91)$$

где  $\sum \Pi_i dx_i$  — суммарная немеханическая работа;  $\Pi_i$  — потенциал взаимодействия;  $x_i$  — координата состояния.

Для оценки теплообмена между термодинамическими системами, системой и внешней средой известно уравнение

$$\delta E_i = \Pi_i dx_i, \quad (1.92)$$

где  $E_i$  — типы энерговзаимодействия (работа любого вида или тепловая энергия);  $\Pi_i$  — потенциал взаимодействия;  $x_i$  — координата состояния при данном взаимодействии.

В таблице 1.2 для понимания формулы (1.92) представлены некоторые формы энергетического взаимодействия.

Пример различных форм энергетического взаимодействия

Вид взаимодействия	Соотношение
Механическая работа	$\delta A = PdV$ ( $P$ — давление, $V$ — объём)
Теплота	$\delta Q = TdS$ ( $T$ — температура, $S$ — энтропия)
Химическая работа	$\delta A_{\text{хим}} = \mu dC$ ( $\mu$ — химический потенциал, $C$ — концентрация)
Электрическая работа	$\delta A_{\text{электр}} = Edq_{\text{эл}}$ ( $E$ — напряжённость электрического поля, $q_{\text{эл}}$ — количество перенесённого электричества)
Магнитная работа	$\delta A_{\text{магн}} = HdM_{\text{магн}}$ ( $H$ — напряжённость магнитного поля, $M_{\text{магн}}$ — магнитный момент)

В формуле (1.91) переменные  $S$ ,  $V$  и все  $x_i$  являются независимыми, но энтропия не подлежит непосредственному измерению, а  $V$ , напротив, нетрудно измерить для газовых фаз. Потому появляется целесообразность перехода от одних параметров к другим. Это возможно с помощью *преобразования Лежандра* — замены функции и переменной, при которой старая производная принимается за новую переменную, а старая переменная — за новую производную. Рассмотрим многопеременную функцию  $F_1(x, y, z)$ , полный дифференциал которой определяется как

$$dF_1 = Xdx + Ydy + Zdz,$$

где  $X = \left( \frac{\partial F_1}{\partial x} \right)_{y,z}$ ;  $Y = \left( \frac{\partial F_1}{\partial y} \right)_{x,z}$ ;  $Z = \left( \frac{\partial F_1}{\partial z} \right)_{x,y}$ ,

где  $X, Y, Z$  — функции  $x, y, z$ . (1.93)

Вводим новую функциональную зависимость  $F_2 = F_1 - xX$ , полный дифференциал которой:

$$dF_2 = dF_1 - Xdx - xdX. \quad (1.94)$$

Подставив в (1.94)  $dF_1$  из (1.93), имеем

$$dF_2 = -xdX + Ydy + Zdz.$$

В результате преобразования произведен переход от  $x, y, z$  к  $X, y, z$ , т. е. переменная  $x$  теперь зависима, а  $X$  — нет. Кроме того, имеем новую функцию  $F_2$ . Итак, чтобы заменить зависимую переменную на независимую, необходимо применить уравнение

$$Xdx = d(Xx) - xdX. \quad (1.95)$$

Фундаментальное термодинамическое положение для простых систем как для обратимых процессов согласно (1.86) имеет вид

$$dU \leq TdS - PdV.$$

Знак неравенства соответствует необратимым, а равенства — обратимым процессам. Используя  $PdV = d(PV) - VdP$ , имеем

$$dU \leq TdS - d(PV) + VdP$$

или

$$d(U + PV) \leq TdS + VdP. \quad (1.96)$$

В результате произошел переход к независимым  $S$  и  $P$ , и под знаком дифференциала в левой части (1.96) имеем функцию — энтальпию системы или тепловую функцию  $H = U + PV$ , так как  $\delta Q = dH$ .

Применив подстановку Лежандра для  $TdS$  вида  $TdS = d(TS) - SdT$ , имеем

$$dU \leq d(TS) - SdT - PdV$$

или

$$d(U - TS) \leq -SdT - PdV. \quad (1.97)$$

Вернемся к формуле (1.73), где  $F = U - TS$  — свободная энергия, или энергия Гельмгольца. Как уже отмечалось в п. 1.6, свободная энергия  $F$  является составляющей энергии, которая приводит к работе, и увеличивается при росте энтропии. Потому её называют *связанной*. Величина  $T\Delta S$  представляет собой изменение связанной энергии, которое равно изменению «работоспособности» тепловой энергии.

Итак, (1.97) преобразуется в  $dF \leq -SdT - PdV$ , т. е. появилась новая функция состояния при независимых  $T$  и  $V$ .

Проведя преобразование по Лежандру  $TdS$  и  $PdV$  в  $dU \leq TdS - PdV$ , имеем

$$dU \leq d(TS) - SdT - d(PV) + VdP.$$

Отсюда

$$d(U - TS + PV) \leq -SdT + VdP. \quad (1.98)$$

$U - TS + PV$ , обозначенную  $G$ , принято называть *энергией Гиббса*. Тогда (1.98) принимает вид

$$dG \leq -SdT + VdP,$$

где  $G$  будет функцией независимых  $T$  и  $P$ .

### Характеристические функции

Преобразование Лежандра дало возможность представлять фундаментальное термодинамическое выражение (1.62) в виде трех новых характеристических зависимостей от независимых переменных  $P$ ,  $S$ ,  $V$ ,  $T$ . В практике наиболее приемлемы функции  $F$  и  $G$  в связи с тем, что их полные дифференциалы определяются основными характеристиками системы, которые измеряются ( $P$ ,  $V$ ,  $T$ ).

*Характеристическими* называют функции состояния, посредством производных которых в явной форме можно представить основные термодинамические свойства системы. Кроме того, характеристичность они приобретают при наличии только определенных независимых (естественных или стандартных) переменных. При других переменных функция не является характеристической.

В случае, когда энергетическая функция Гиббса  $G$  зависит от независимых  $P$  и  $T$ , она будет характеристической. Для обратимых процессов при со-

вершении только работы увеличения  $V$  полный дифференциал  $G$  представляется в виде

$$dG \leq -SdT + VdP,$$

т. е.  $G = f(T, P)$  при  $T = \text{const}$  и  $P = \text{const}$ ,  $-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$  и  $V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$ .

В ином аспекте справедливо будет выражение

$$G = U - TS + PV = F + PV = H - TS,$$

откуда следует:

$$F = G - PV = G - P\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T, \quad H = G + TS = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P.$$

При изобарном нагреве с учетом (1.13) и (1.15):

$$\begin{aligned} C_P &= \left(\frac{dH}{dT}\right)_P = \left(\frac{d(G + TS)}{dT}\right)_P = \left(\frac{dG}{dT}\right)_P + \left(\frac{d(TS)}{dT}\right)_P = \\ &= \left(\frac{dG}{dT}\right)_P + S\left(\frac{dT}{dT}\right)_P + T\left(\frac{dS}{dT}\right)_P; \\ C_P &= \left(\frac{dG}{dT}\right)_P + S + T\left(\frac{dS}{dT}\right)_P = \left(\frac{dG}{dT}\right)_P - \left(\frac{dG}{dT}\right)_P - T\left(\frac{d^2G}{dT^2}\right)_P \Rightarrow \\ &\Rightarrow C_P = -T\left(\frac{d^2G}{dT^2}\right)_P. \end{aligned}$$

Итак, когда  $G$  определена независимыми  $T$  и  $P$ , она является характеристической: основные термодинамические свойства системы можно представить в явной форме посредством  $G$  и её производных по стандартным переменным.

$U, H, S, F, G$  носят название характеристических, причем  $F$  и  $G$  получены из функций  $U, H, S$  и их дифференциалы будут полными.

Варьирование  $U, H, F, G$  при заданных условиях соответствует работе, ввиду чего их часто называют *термодинамическими потенциалами*, посредством которых определяют условия и критерии устойчивости равновесия.

### Термодинамические потенциалы

Все расчётные термодинамические процедуры базируются на применении функций состояния — *термодинамических потенциалов* (ТП). Любому ряду независимых переменных соответствует определенный ТП, варьирование которых в течение любого процесса обуславливает либо проделанную работу, либо приобретаемую системой тепловую энергию.

При анализе ТП воспользуемся выражением (1.79) в виде  $TdS \geq \delta Q$ .

Как уже отмечалось, знаки равенства и неравенства определяют либо обратимость, либо необратимость процесса.

Приращение любого ТП — полный дифференциал функции, которой он определяется. Дифференциал  $F(x, y)$  определяется с учетом (1.93) уравнением

$$dF = X(\pi, \eta)d\pi + Y(\pi, \eta)d\eta.$$

Если после преобразований для прироста произвольной  $F$  получено уравнение типа

$$dF = X(\pi, \eta)d\pi + Y(\pi, \eta)d\eta, \quad (1.99)$$

можно считать, что  $F$  есть функция  $\pi$  и  $\eta$ , при этом  $X(\pi, \eta)$  и  $Y(\pi, \eta)$  являются частными производными  $F(\pi, \eta)$ :

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \pi}\right)_{\eta} = X(\pi, \eta), \quad \left(\frac{\partial F}{\partial \eta}\right)_{\pi} = Y(\pi, \eta). \quad (1.100)$$

Одним из ТП является  $U$  системы. Вспомним, что ПЗТ для обратимых процессов имеет вид  $dU = TdS - PdV$ .

Из сравнения этого уравнения с (1.99) видно, что непосредственными переменными для ТП  $U$  будут  $S$  и  $V$ . Из (1.100) вытекает

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P. \quad (1.101)$$

Из (1.54) видно, что когда между телом и внешней средой нет теплообмена, производимая телом работа равна

$$\delta A = -dU$$

или после интегрирования:

$$A = U_1 - U_2, \quad (1.102)$$

т. е. в таком варианте работа соответствует убыли  $U$  системы, если  $V$  не меняется,  $\delta Q = dU$  и теплоёмкость  $C_V = \left(\frac{dU}{dT}\right)_V$ .

Согласно ПЗТ работа при обратимом процессе в изотермических условиях равна

$$\delta A = -dU + TdS = -d(U - TS).$$

С учетом (1.73) работа при обратимом изотермическом процессе равна изменению (снижению) свободной энергии:

$$\delta A = -dF \text{ или } A = F_1 - F_2 \quad (T = \text{const, обр.}). \quad (1.103)$$

Из сравнения уравнения (1.103) с (1.102) видно, что в процессах при изотермических условиях свободная энергия  $F$  определяет то же, что и  $U$  в адиабатных. Формула (1.103) применима только для обратимых процессов, в отличие от (1.102), справедливой как для обратимых, так и для необратимых. В случае необратимости процесса с учетом (1.80) получим в изотермических условиях

$$A < F_1 - F_2 \quad (T = \text{const, необр.}). \quad (1.104)$$

Таким образом, снижение энергии Гельмгольца обуславливает верхний лимит значения работы системы в изотермических условиях.

Продифференцируем выражение  $F = U - TS$ . С учетом ПЗТ имеем

$$dF = TdS - PdV - TdS - SdT = -SdT - PdV.$$

Сравнивая полученное выражение с (1.99), приходим к выводу, что стандартными переменными для энергетической функции Гельмгольца будут  $T$  и  $V$ . С учетом (1.100)

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P. \quad (1.105)$$

В (1.79)  $\delta Q$  заменим  $dU + PdV$ , разделив его на  $d\tau$  ( $\tau$  — время), имеем

$$T \frac{dS}{d\tau} \geq \frac{dU}{d\tau} + P \frac{dV}{d\tau}.$$

При неизменности  $T$  и  $V$  полученное неравенство может быть записано как

$$\frac{d(U - TS)}{d\tau} = \frac{dF}{d\tau} \leq 0 \quad (T = \text{const}, V = \text{const}). \quad (1.106)$$

Откуда вытекает, что необратимый процесс при  $T, V = \text{const}$  происходит при снижении свободной энергии. При установлении равновесия энергия Гельмгольца становится постоянной. Итак, при  $T, V = \text{const}$  в равновесии свободная энергия имеет минимальную величину.

При  $P = \text{const}$  количество приобретенной телом тепловой энергии определяется по ПЗТ:

$$\delta Q = dU + PdV = d(U + PV).$$

Напомним, что  $H = U + PV$  является энтальпией.

Из п 1.2 следует, что количество тепловой энергии, приобретаемой телом в процессе при  $P = \text{const}$ , становится равным  $\delta Q = dH$  или после интегрирования

$$Q = H_2 - H_1. \quad (1.107)$$

То есть при  $P = \text{const}$  количество тепловой энергии равно энтальпийному приращению. После дифференцирования  $H$ , принимая во внимание (1.54), имеем

$$dH = TdS - PdV + PdV + VdP = TdS + VdP. \quad (1.108)$$

Откуда следует, что энтальпия является ТП в параметрах  $S$  и  $P$ , а его частные производные представляются в виде

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V. \quad (1.109)$$

Из сравнения (1.107) и  $C_P = \left(\frac{dH}{dT}\right)_P$  с  $\delta Q = dU$  и  $C_V = \left(\frac{dU}{dT}\right)_V$  следует, что при  $P = \text{const}$  энтальпия имеет свойства, подобные свойствам  $U$  при  $V = \text{const}$ .

ТП Гиббса можно представить как

$$G = H - TS = U + PV - TS.$$

Его полный дифференциал по аналогии с (1.108):

$$dG = TdS + VdP - TdS - SdT = VdP - SdT. \quad (1.110)$$

Для  $G$  частными производными по  $P$  и  $T$  будут

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S. \quad (1.111)$$

При  $T, P = \text{const}$  (1.106) принимает вид

$$\frac{d(U + PV - TS)}{dt} = \frac{dG}{dt} \leq 0 \quad (T = \text{const}, P = \text{const}). \quad (1.112)$$

Откуда вытекает, что необратимый процесс при  $T, P = \text{const}$  сопровождается снижением ТП Гиббса, поэтому его, как и ТП Гельмгольца, можно считать свободной энергией системы. После установления равновесия  $G$  остается постоянной. Итак, при  $T, P = \text{const}$  при равновесии ТП Гиббса принимает минимальное значение. В таблице 1.3 приведены свойства ТП.

Таблица 1.3

Свойства ТП

Название и обозначение ТП	Свойства	
Внутренняя энергия $U = U(S, V)$	$U_1 - U_2 = A$ $U_2 - U_1 = Q$	При адиабатных условиях и $V = \text{const}$
Свободная энергия $F = F(T, V)$	$F_1 - F_2 = A$	При обратимом процессе в изотермических условиях
	$F = \min$	Для равновесия при $T = \text{const}$ и $V = \text{const}$
Энтальпия $H = H(S, P)$	$H_2 - H_1 = Q$	При $P = \text{const}$
Потенциал Гиббса $G = G(T, P)$	$G = \min$	Для равновесия при $T = \text{const}$ и $P = \text{const}$

### Химический потенциал

В химической технологии широко распространены и имеют огромное значение процессы массопередачи, осложненные фазовыми переходами. В связи с этим необходимо рассмотреть термодинамику систем, в которых могут иметь место фазовые переходы.

Вернёмся к первому началу термодинамики и вспомним, как оно было записано в (1.18):  $U_2 - U_1 = A + Q + Z$ .

Заметим, что суть работы  $A$  и теплоты  $Q$  достаточно подробно раскрыты, но понятие энергии переноса массы  $Z$  требует повторных пояснений.  $Z$  — это не тепловая энергия или работа, а энергия массопереноса из внешней среды. С переносом вещества через границы незамкнутой системы происходит одновременно и перенос энергии, так как определенная масса материала обладает запасом потенциальной, кинетической и внутренней энергии.

Принято считать по аналогии с тепловыми процессами, что для массообменных процессов переносимая масса вещества прямо пропорциональна поверхности фазового раздела и движущей силе, обуславливающей степень отклонения от динамически равновесного состояния, которая в общем случае определяется разностью химических потенциалов при массопереносе.

Система может быть как моно-, так и поликомпонентной, причем значение свободной энергии последней находится в зависимости как от внешних условий ( $T, P$  или  $V$ ), так и от состава и относительного количества компонентов. Поэтому свободная энергия, как и иная функция, с термодинамической точки зрения будет экстенсивной характеристикой системы. При варьировании состава системы во времени (протекает химическая реакция) надо учитывать его влияние на величину свободной энергии в системе.

Свободная энергия (энергия Гиббса и Гельмгольца) — это наиболее общий параметр системы, обусловленный внешними условиями:

$$G = f(P, T), F = f(V, T).$$

Представим систему с  $k$  компонентами. Пусть  $n_1, n_2, \dots, n_k$  — число молей 1-го, 2-го, ...,  $k$ -го компонентов. В таком случае энергия Гиббса является функцией ряда параметров:

$$G = f(P, T, n_1, n_2, \dots, n_k). \quad (1.113)$$

Продифференцируем (1.113) по каждой переменной с учётом (1.110) и (1.111):

$$\begin{aligned} dG = & \left. \frac{\partial G}{\partial P} \right|_{T, n_1, n_2, \dots, n_k} dP + \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{P, n_1, n_2, \dots, n_k} dT + \left. \frac{\partial G}{\partial n_1} \right|_{T, P, n_2, \dots, n_k} dn_1 + \\ & + \left. \frac{\partial G}{\partial n_2} \right|_{T, P, n_1, \dots, n_k} dn_2 + \left. \frac{\partial G}{\partial n_k} \right|_{T, P, n_1, n_2} dn_k. \end{aligned} \quad (1.114)$$

Если принять, что  $\left. \frac{\partial G}{\partial n_1} \right|_{T, P, n_2, \dots, n_k} = \mu_1$ ,  $\left. \frac{\partial G}{\partial n_2} \right|_{T, P, n_1, \dots, n_k} = \mu_2$  и т. д., где  $\mu_1$ ,

$\mu_2, \dots, \mu_k$  — химические потенциалы 1-го, 2-го, ...,  $k$ -го компонентов, тогда химический потенциал есть частная производная от свободной энергии по количеству молей  $i$ -го компонента при постоянстве соответствующих внешних параметров и числе молей всех остальных компонентов.

Таким образом, химический потенциал является парциальной энергией Гиббса (при  $T = \text{const}$  и  $P = \text{const}$ ) и характеризует свойства отдельного компонента, входящего в систему. Это интенсивное свойство системы, так как не зависит от её массы.

При  $T = \text{const}$  и  $P = \text{const}$  уравнение (1.114) принимает вид

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots + \mu_k dn_k.$$

Приняв, что химический потенциал является постоянной величиной, проинтегрируем это уравнение:

$$dG = \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \Rightarrow G = \sum_{i=1}^k \mu_i \int dn_i = \sum_{i=1}^k \mu_i n_i + C.$$

$C = 0$ , так как если  $n_i = 0$ , энергия Гиббса тоже равна нулю. Тогда для индивидуального вещества  $G = \mu n \Rightarrow \mu = \frac{G}{n}$ , т. е. химический потенциал индивидуального вещества равен мольной энергии Гиббса при равновесии.

Можно приближенно считать, что диффундирующее в пределах фазы вещество перемещается за счет разности его концентраций подобно тому, как в процессах теплопереноса передается тепло за счет разности температур.



# **ЧАСТЬ ВТОРАЯ**

## **ЗАКОНЫ ТЕРМОДИНАМИКИ — ИНСТРУМЕНТ ДЛЯ АНАЛИЗА ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССОВ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

### **2.1. Методы анализа эффективности энергопотребления в химико-технологических системах. Энергетический метод**

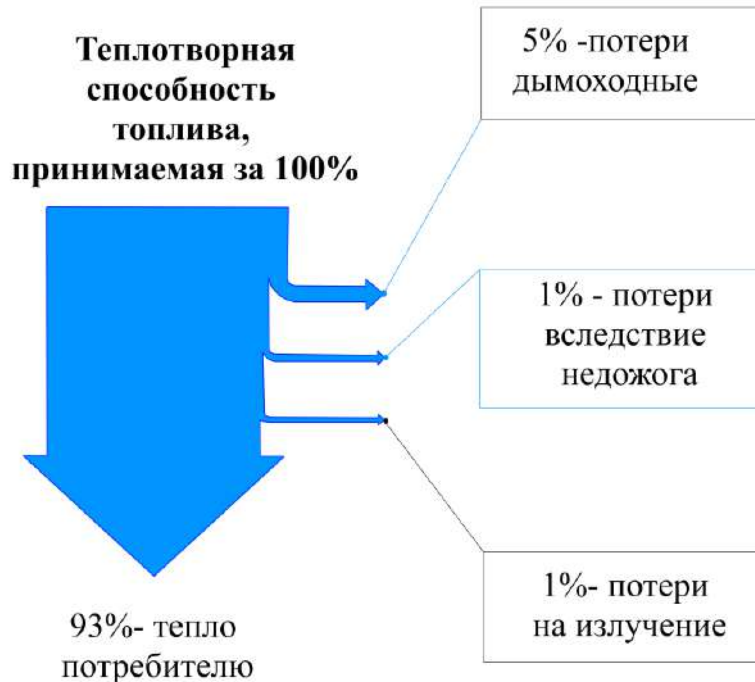
Для проведения анализа энергоэффективности конкретной химико-технологической системы необходимо следовать следующему алгоритму. Во-первых, проанализировать систему, изучив технологию и протекающие в ней технологические процессы, оценив проходящие через нее материальные, тепловые и энергетические потоки. Для этого необходимо составить материальный баланс по всем потокам системы, определить неизвестные величины составляющих материальных потоков (например, количество сырья и образующихся отходов). Затем рассчитать потребное количество энергоресурсов посредством составления теплового или в общем случае энергетического баланса. Следующая стадия предусматривает анализ энергообмена по уравнениям теплового энергобаланса по отдельным элементам и по схеме в целом. Очевидны целесообразность расчета энергозатрат и энергопотерь во внешнюю среду и необходимость оценки эффективности потребления энергии. Для этого можно воспользоваться различными методами. В результате можно абсолютно и относительно оценить степень термодинамического совершенства технологической системы и разработать способы ее термодинамического усовершенствования. На заключительном этапе определяют возможность использования альтернативных источников энергии, схем рециклизации, совмещенных процессов, рекуперации материальных и энергетических ресурсов.

Основными методами оценки энергоэффективности процессов являются энергетический, энтропийный и эксергетический методы анализа.

Самый простой и методологически разработанный из них — *энергетический*. Этот метод основан на первом законе термодинамики, потому позволяет только частично оценить эффективность использования энергии. Метод дает однозначный ответ на вопрос: сколько энергии необходимо для осуществления данного процесса, а также позволяет определить потери энергии в целом по всей химико-технологической системе и отдельным её подсистемам и составляющим; определить наиболее энергоемкие процессы. При этом термодинамическое совершенство элементов системы и системы в целом не исследуется.

Последовательность расчета методом энергетического баланса выглядит следующим образом. Составляются и один за другим решаются уравнения материального, теплового и энергетического баланса. Для оценки энергоэффективности вводится показатель работы установки или элемента. Это могут быть, к примеру, термический КПД тепловых машин, холодильный коэффициент для морозильных агрегатов, коэффициент трансформации для теплонасосных стан-

ций и т. д. В общем случае относительной мерой термодинамического совершенства является тепловой КПД, который определяется как отношение полезного эффекта к энергозатратам на его получение. Абсолютной мерой термодинамического совершенства принимается количество вводимой с систему энергии, отнесенной к единице конечной или промежуточной продукции (рис. 2.1).



**Рис. 2.1**

*Определение термического КПД топки*

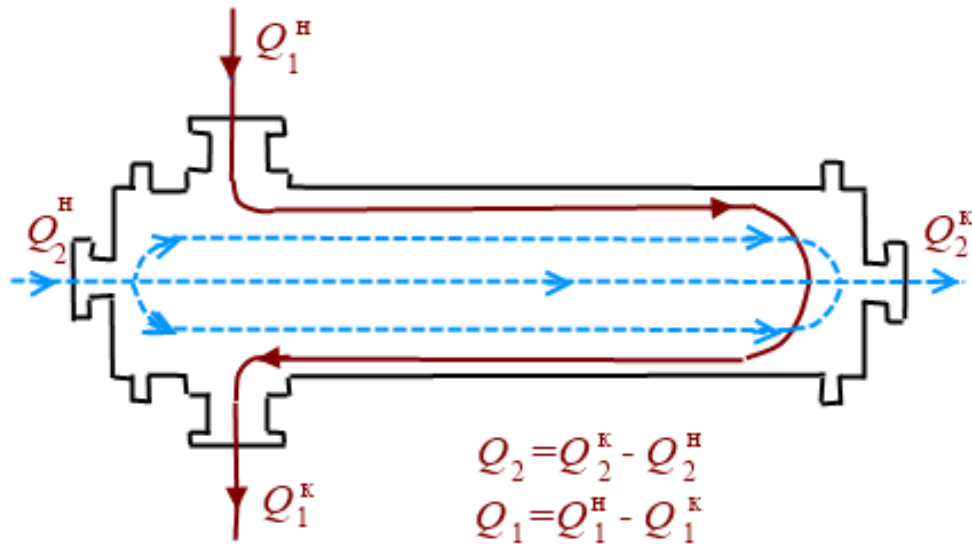
Также при этом подходе подразумевается, что все выводимые из системы во внешнюю среду теплотокки не могут совершать полезную работу.

Рассмотрим подробнее некоторые из возможных при такой формулировке показателей энергоэффективности.

1. Экономичность процесса в теплообменнике (рис. 2.2) оценивают коэффициентом полезного действия  $\eta_t$  и коэффициентом теплоудержания  $\eta_y$ . КПД теплообменного аппарата является отношением тепловой энергии  $Q_2$ , приобретенной холодным теплоносителем, к тепловой энергии  $Q_{\max}$ , которую горячий носитель мог потенциально передать холодному в идеальном противоточном теплообменнике с бесконечно большой поверхностью теплопередачи. Другими словами, КПД определяет долю теплоты горячего теплоносителя, использованную на подогрев холодного теплоносителя:  $\eta_T = \frac{Q_2}{Q_{\max}}$ .

Если теплота горячей жидкости используется не в одном, а в ряде теплообменников, установленных последовательно по ходу тока жидкости, то КПД определяют для совокупности теплообменников в целом. Поскольку потери теплоты в окружающую среду распределяются между отдельными теплообменниками и зависят от конструкции аппарата, относительную потерю применительно к единичному теплообменнику принято оценивать так называемым коэффициентом удержания теплоты. Он представляет собой отношение коли-

чества теплоты  $Q_2$ , полученной холодной жидкостью, к количеству теплоты  $Q_1$ , отданной горячим теплоносителем:  $\eta_{\text{и}} = \frac{Q_2}{Q_1}$ . Значит, этот коэффициент характеризует качество изоляции теплообменника.



**Рис. 2.2**

*Потоки тепла в теплообменнике*

2. Эффективность использования тепловой энергии топлива, сгораемого в топке котла, можно оценить через коэффициент полезного действия котла  $\eta_{\text{к}}$  относительно 1 кг топлива для установившегося режима работы котла:

$$\eta_{\text{к}} = \frac{Q}{Q_1},$$

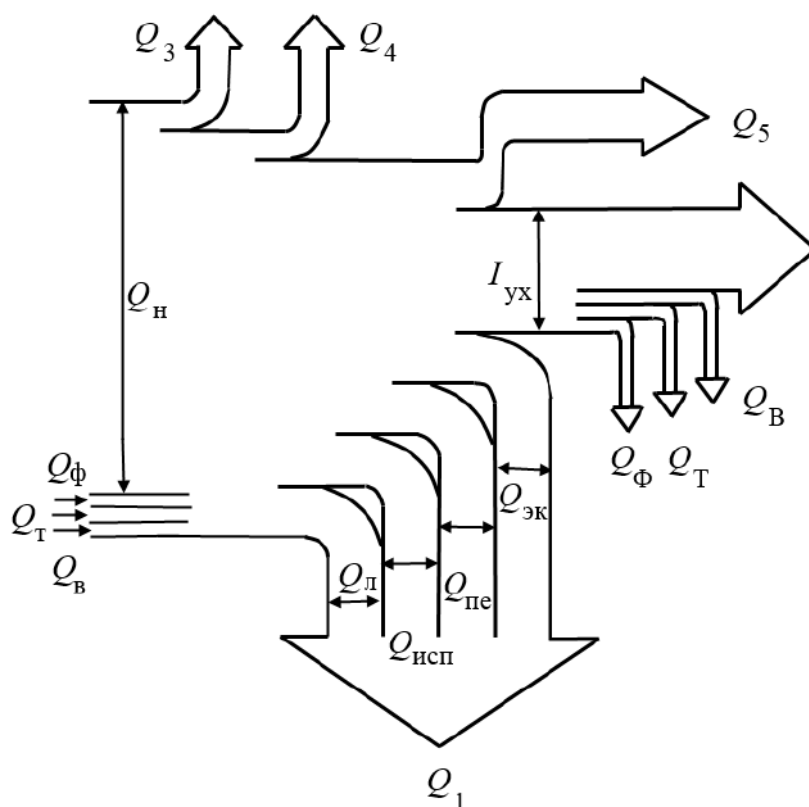
где  $Q$  — сумма количества теплоты, вносимой с различными средами в паровой котел (располагаемая теплота);  $Q_1$  — полезно использованная теплота (тепло, ушедшее на производство пара).

Приход тепла в топку котла  $Q$  складывается из  $Q_{\text{н}}$  — низшей теплоты сгорания топлива,  $Q_{\text{т}}$  — теплоты подогретого топлива,  $Q_{\text{в}}$  — теплоты воздуха, подаваемого в топку для сжигания 1 кг топлива,  $Q_{\text{ф}}$  — теплоты пара, внесенного в топку в паромеханических форсунках для распыливания топлива.

Полезно использованная теплота  $Q_1$  складывается из тепла, ушедшего на нагревание воды в экономайзере  $Q_{\text{эк}}$ , ее испарение в трубах лучевоспринимающих  $Q_{\text{л}}$  и конвективных поверхностей нагрева  $Q_{\text{исп}}$  и на перегрев пара в пароперегревателе  $Q_{\text{пе}}$ .

Остальная часть располагаемого тепла уходит из котла в виде потерь: потери теплоты с уходящими газами  $Q_{\text{ух}}$ ; потери теплоты от химической неполноты сгорания топлива  $Q_3$ ; потери теплоты от механической неполноты сгорания топлива  $Q_4$ ; тепло, рассеиваемое в окружающее пространство через обшивку и изоляцию котла (определяется суммой частных потерь в топке, испарителе, перегревателе и экономайзере)  $Q_5$ .

На рисунке 2.3 дана схема, отражающая тепловой баланс для котла с вентиляторным дутьем с пароперегревателем и экономайзером (без воздухоподогревателя). Все указанные потоки тепла обозначены на схеме стрелками, толщина которых пропорциональна величине энергии. Схема наглядно показывает степень энергетического несовершенства котла, если потоки тепла на ней выразить с учетом масштабного коэффициента.

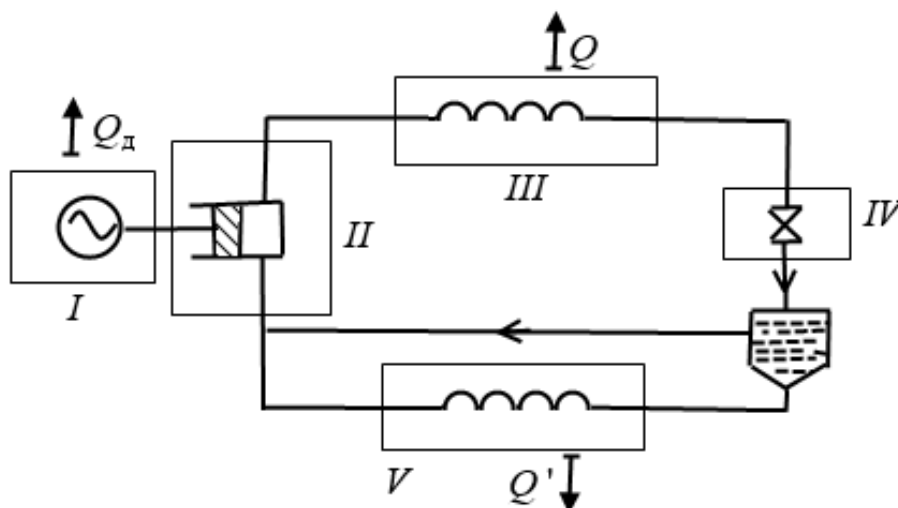


**Рис. 2.3**

### Определение термического КПД топки котла

3. Если оценивается энергоэффективность установки, состоящей из единиц оборудования  $n$ , последовательно соединенных в технологическую цепочку, то общий КПД определится как произведение КПД каждой единицы в отдельности:  $\eta_v = \prod_{i=1}^n \eta_i$ .

Представим принципиальную схему компрессорной тепловой насосной станции (рис. 2.4). В компрессоре *II* пары высоколетучего теплоносителя сжимаются и подаются в конденсаторное устройство *III*, где пары подвергаются охлаждению и конденсации при высоком *P* с выделением тепловой энергии  $Q''$ . Эта тепловая энергия  $Q''$  впоследствии используется для нагревания. Из устройства *III* конденсат подается в дроссель *IV*, в котором охлаждается. Охлажденный конденсат направляется в испарительное устройство *V*, в котором за счет тепловой энергии  $Q' < Q''$ , подводимой из внешней среды, он целиком испаряется. Паровая среда в испарителе подается в компрессор *II*, чем и завершается цикл теплонасосной установки.



**Рис. 2.4**

*Принципиальная схема компрессионной установки:*

*I* — электродвигатель; *II* — поршневой компрессор; *III* — конденсатор; *IV* — дроссель; *V* — испаритель.

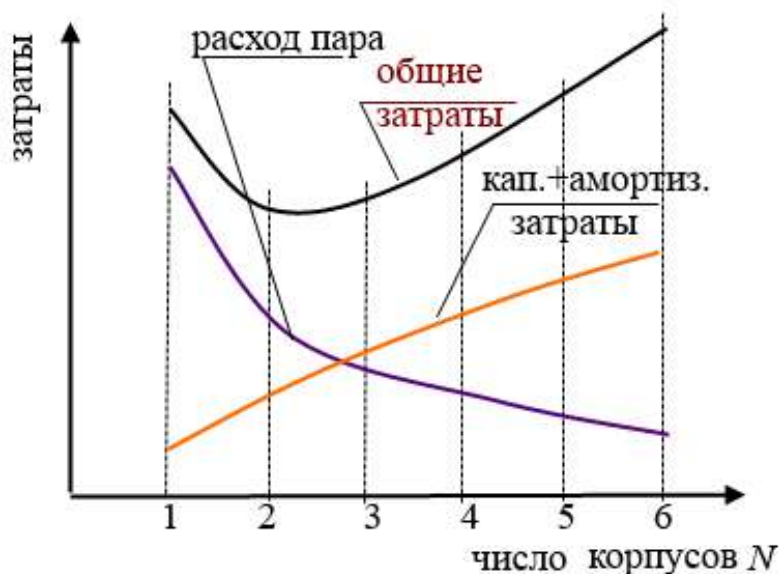
Для компрессионной установки получим

$$\eta_y = \eta_{\text{эл}} \cdot \eta_{\text{пк}} \cdot \eta_{\text{конд}} \cdot \eta_{\text{др}} \cdot \eta_{\text{исп}},$$

где  $\eta_{\text{эл}}$ ,  $\eta_{\text{пк}}$ ,  $\eta_{\text{конд}}$ ,  $\eta_{\text{др}}$ ,  $\eta_{\text{исп}}$  — коэффициенты полезного действия каждой единицы оборудования, входящего в установку (электродвигателя, поршневого компрессора, конденсатора, дросселя и испарителя). Их значения определяются в зависимости от вида преобразования энергии по формулам, подробно рассмотренным выше в п. 1–2. Величины этих коэффициентов дают возможность оценить качество технологического потока компрессионной станции в аспекте энергопотребления.

4. В заключение рассмотрим классический пример, показывающий недостаточность использования только первого закона термодинамики для оценки энергоэффективности процессов и оборудования ХТС. Рассмотрим многокорпусную выпарную установку. Согласно энергетическому методу анализа за абсолютный показатель энергоэффективности следует принять расход греющего пара на килограмм выпаренной воды. Расход греющего пара в первом приближении обратно пропорционален числу корпусов. Но экспериментально установлено, что при переходе от однокорпусной установки к двухкорпусной экономия теплоносителя составит 50%, при переходе от четырехкорпусной к пятикорпусной — не более 10% (рис. 2.5). Это в первую очередь связано с необратимостью процессов теплопередачи и возникающего вследствие этого обесценивания потока тепла (температурные потери при выпаривании). При росте количества корпусов суммарная температурная депрессия может стать равной или превысить общую температурную разность, которая не зависит от числа корпусов установки, и выпаривание раствора станет невозможным. Все это — следствия из второго закона термодинамики, которые никак не учитываются при оценке энергетическим методом, а значит, его результаты не оценивают термодинамическое совершенство системы. Они дают искаженную картину об

энергоэффективности либо являются неполными без технико-экономического анализа (расчета амортизационных и капитальных затрат) (см. рис. 2.5).



**Рис. 2.5**

*Определение показателя энергоэффективности для многокорпусной выпарной установки*

Как видно из приведенного выше, все формы записи термического КПД составлены на законе сохранения энергии, определяют, насколько совершенна тепловая изоляция системы и какова доля потерь во внешнюю среду. При определении составляющих энергобаланса их качественное отличие не учитывается ввиду того, что с позиций ПЗТ все энергетические формы равноценны. Недостатками такого подхода к оценке термодинамического совершенства системы являются значительное число и неуниверсальность показателей. Показатели обладают слабой взаимосвязью, и с их помощью невозможно оценить показатели установки в целом.

Отсутствие в анализе учета второго начала термодинамики не позволяет указать пути и средства повышения энергоэффективности установок.

Сформулируем основные выводы. Стержнем энергетического расчета энергоэффективности ХТС является определение показателя эффективности — термического КПД. Методики его расчета различны и определяются характерными особенностями процессов, протекающих в системе. В общем случае термический КПД не может характеризовать необратимость реальных процессов, так как не учитывает важнейшего следствия второго закона термодинамики — возрастания энтропии изолированной системы при протекании в ней реальных неравновесных процессов. Тем не менее этот показатель важен и определяет граничные условия обратимого цикла. Его вычисление удобно для предварительной оценки энергоэффективности ХТС. Методики расчета для различных процессов и аппаратов подробно обоснованы и разработаны.

Недостатки энергетического метода предопределили развитие термодинамических методов анализа процессов и установок, учитывающих оба начала термодинамики и названных эксергетическими и энтропийными (метод состав-

ления эксергетического баланса, эксергетических потерь, метод циклов и др.). Сущность этих методов, основные положения и принцип осуществления рассмотрим далее.

## 2.2. Эффективность преобразования энергии. Эксергия

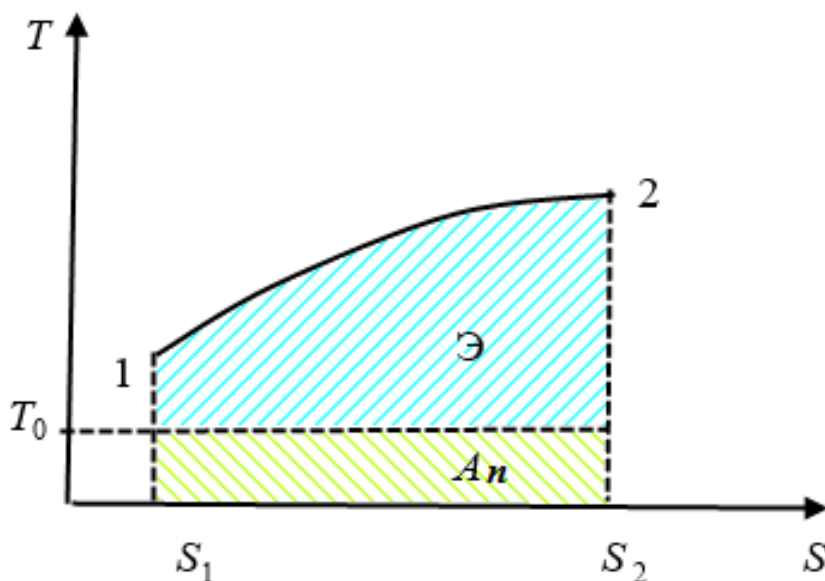
Прежде чем перейти к рассмотрению методов анализа энергоэффективности химико-технологических систем, учитывающих положения первого и второго законов термодинамики, необходимо ввести еще одну термодинамическую функцию — *эксергию*. Но сначала необходимо разобраться — зачем нужна еще одна функция в термодинамике? Не будет ли это лишним, загромождающим математический и понятийный аппарат уже разработанной дисциплины? В ученых кругах велись долгие споры по этому вопросу, но на данный момент терминология и методология эксергетического метода общепризнаны и их рациональность не вызывает сомнений.

Главной целью технической термодинамики является анализ условий энергопреобразования из одних видов в другие, преимущественно когда система приобретает один вид энергии, а отдает другой. При развитии термодинамических положений было обосновано, что любая работа при равновесных процессах может целиком трансформироваться в любые другие виды энергии. Это энергии упорядоченных форм движения. Если система приобретает тепловую энергию, то полностью трансформировать ее в работу нельзя согласно второму началу термодинамики, ввиду наличия безвозмездных энергопотерь из-за неупорядоченных видов перемещения (к примеру, теплового молекулярного движения). Первая формулировка эксергии (З. Рант, 1962) опирается на допущение о том, что энергия тела складывается из двух частей:  $E = \mathcal{E} + An$ , где  $\mathcal{E}$  — энергетическая составляющая, которую возможно трансформировать в энергию организованных форм, ее называют *эксергией* (от *греч.* erg — работа или сила — и ex — извне). Вторая составляющая — *анергия*  $An$ . Определение справедливо для вариантов, когда исходная  $T$  тела превышает  $T$  внешней среды. Эксергетической мерой считают максимально возможную полезную работу, совершаемую при обратимом изменении состояния системы от текущего при  $P$  и  $T$  до равновесного с внешней средой при  $P_0$  и  $T_0$ . Итак, в отличие от энергии, эксергия — функция внешних параметров и системы. Например, при изотермическом сжатии воздуха при давлениях, где он ведет себя как идеальный газ, его внутренняя энергия не изменяется, но энергетическая пригодность становится выше.

$\mathcal{E}$  считается энергетической составляющей, которая при определенных параметрах внешней среды может быть преобразована в любую другую энергетическую форму.

Анергию невозможно трансформировать в какую-либо другую энергетическую форму. Между анергией и энтропией установлена взаимосвязь: анергия — энергия целиком неорганизованного молекулярного перемещения, а энтропия является его мерой.

Для лучшего усвоения понятий «эксергия» и «анергия» их целесообразно проиллюстрировать графически. На рисунке 2.6 показана произвольная операция 1–2, где тепловая энергия передается какому-либо рабочему телу.



**Рис. 2.6**

*Графическая интерпретация эксергии Э и анергии An*

Эксергия тепловой энергии определяется по заштрихованной площади Э. Неработоспособной составляющей тепловой энергии (анергии) соответствует площадь под изотермической линией  $T_0 = \text{const}$ , равная  $An = T_0(S_1 - S_2)$ , где  $T_0$  — температура внешней среды;  $S_1$  и  $S_2$  — энтропия системы при старте и завершении процесса.

Традиционно по этой причине говорят не только об эксергии вещества или рабочего тела, но и об эксергии тепловой энергии и т. д.

Рант дал довольно простое определение эксергии, но из него вытекает несколько спорных моментов, поэтому ниже рассмотрим еще несколько вариантов толкования понятия эксергии.

Параллельно с указанным в термодинамике формировалось и другое понимание эксергии. Причина его возникновения была обусловлена необходимостью оценки термодинамической эффективности реальных процессов с преобразованием неупорядоченных форм энергии, далеких от равновесия. В варианте, когда в системе проходят идеальные циклические процессы, эффективность трансформации тепловой энергии в работу оценивают термическим КПД цикла  $\eta$ , имеющим наибольшее значение для цикла Карно.  $\eta_{\text{Карно}}$  не может быть равен или больше единицы ( $\eta_{\text{Карно}} < 1$ ) (как было показано в п. 1.4). При необратимости процессов  $\eta_{\text{Карно}}$  не оценивает реальную эффективность проведения процессов и оборудования для преобразования энергии системы. Поэтому было предложено проводить оценку эффективности преобразования энергии как отношение фактической работы к максимально возможной, совершаемой в термодинамическом процессе за счет подводимой энергии и собственной  $U$  системы.

В том случае, когда полезная энергия отбирается в виде тепловой, для оценки эффективности ее использования применяют наиболее реализуемую за



ее счет работу  $A_{\max}$ . **Величину наибольшей работы, совершаемой за счет тепла, представляют по-разному, в зависимости от источника энергии, условий течения процессов, типа системы, и обозначают эксергией или технической работоспособностью и ее функцией.**

Практическая значимость эксергетического направления в термодинамике не сразу была осознана научным сообществом. Обусловлено это следующим. Способность совершать работу как качественная оценка энергии играла бы важную роль, если бы вся энергия шла на проведение механической работы. Однако в РФ в большинстве своем (более 50%) энергетические ресурсы реализуются как тепловая энергия при сравнительно малой  $T$  (до  $100^{\circ}\text{C}$ ). При этом способность совершать работу малоинтересна, и введение нового понятия, не известного основной части энергетиков, казалось бы, нецелесообразно. Это неверно, потому что большая потенциальная способность тепловой энергии (эксергии) важна и в том случае, когда необходима низкопотенциальная тепловая энергия. 1 Дж тепловой энергии с высоким потенциалом дает возможность путем ее преобразования получать в 2–3 раза больше тепловой энергии с низким потенциалом, что обуславливает значительное уменьшение использования первичных энергетических ресурсов. Вследствие этого в РФ определение эксергии имеет большее значение в сравнении со многими странами ввиду более суровых климатических условий при высоком теплоснабжении.

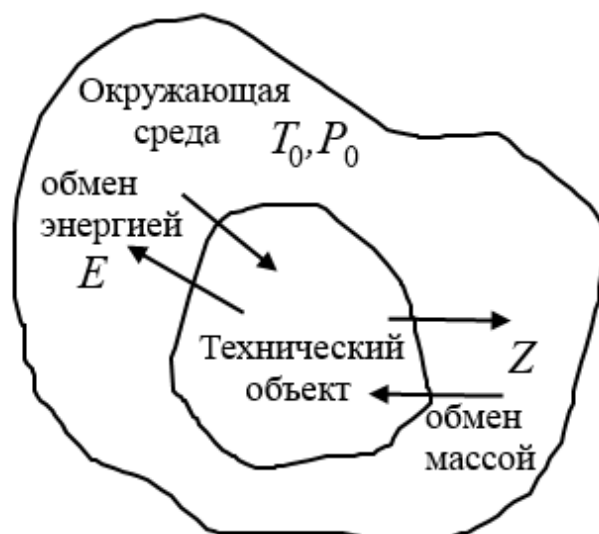
В современных условиях методики эксергетического анализа, а также эксергетической оптимизации процессов ХТС достаточно полно проработаны, теоретически обоснованы и дают простое и наглядное изображение распределения любых затрат пропорционально выдаваемым потокам эксергии в виде диаграмм. Поэтому они достаточно прочно укоренились в практике энергосбережения и сегодня продолжают активно развиваться.

Множество способов определения эксергии обусловлено не только трудностью поставленной задачи нахождения функции энергоэффективности, но и подчас принципиальными заблуждениями, вследствие чего целесообразно уточнить ряд основных понятий.

В классической термодинамике рассматриваются в основном замкнутые (закрытые) системы. При получении основных термодинамических зависимостей для фазовых и химических преобразований Гиббс опирался на термодинамический анализ открытых систем путем представления закрытой системы в виде совокупности открытых подсистем, в отдельных зонах которой состав может варьироваться, но материальный баланс по любому компоненту не меняется.

В процессе эксергетического анализа используется такой же подход. При этом технический объект анализируется как первая подсистема, окруженная второй подсистемой — внешней средой, в закрытой общей системе (рис. 2.7). Между обеими подсистемами происходит энерго- и массообмен при сохранении общего материального баланса в системе. При эксергетическом анализе изучаемую систему отделяют контрольной поверхностью, которая может быть как неподвижной, так и подвижной, но форма её остается одинаковой. Это условие необходимо для того, чтобы легче было составлять уравнения эксерге-

тического и энергетического баланса. Внешней средой считается любая система за границами технического объекта, являющаяся источником или приёмником тепловой энергии и работы.



**Рис. 2.7**

*Преобразование открытой системы в закрытую при эксергетическом анализе*

Для изучения процесса определяется конкретная внешняя среда, конкретные эксергетические уровни отсчёта. Параметры окружающей среды принято записывать с индексом «0»:  $T_0$ ,  $H_0$ ,  $S_0$  и т. д.

Окружающая среда при этом должна быть выбрана таким образом, чтобы её основные интенсивные параметры (температура, давление, состав) не зависели от рассматриваемой технической системы. Окружающая среда представляет собой бесконечно большой резервуар вещества и энергии, не способной производить работу. В таком случае эксергия внешней среды не зависит от прибавления к ней (или отбора из её запаса) отсчетных веществ. К тому же внешняя среда должна быть такой, чтобы для ее формирования не требовалось совершать работу.

Для эксергетического анализа выбирают, как правило, внешнюю среду, максимально близкую к природной.  $T$  внешней среды чаще всего принимается равной  $T_0 = 293$  К,  $P_0 = 0,1$  МПа, а ее состав, по возможности, идентичным составу природной среды, к примеру атмосферы.

Изобарно-изотермический потенциал веществ отсчёта (см. п. 1.8), которые являются продуктами химических реакций составляющих системы, при падении ее работоспособности вследствие взаимодействия с внешней средой должен быть наименьшим или нулевым. Внешняя среда имеет минимум свободной энергии, будучи приёмником массы и энергии процесса и сырьевым источником, но не источником работы.

Компоненты окружающей среды, строго говоря, должны находиться между собой в термодинамическом равновесии. Так как во внешней природной среде отсутствует абсолютное равновесие, то в явном или скрытом виде все процессы заторможены, вследствие чего их скорость можно не учитывать, в от-

личие от скорости незаторможенных реальных процессов. Эти условия замедленного или ограниченного протекания каких-либо процессов должны быть оговорены.

Задача выбора характеристик окружающей среды в эксергетическом анализе не так проста. От её корректного решения зависит правильность всех дальнейших исследований. Для упрощения выбора отсчетных эксергетических уровней среди множества технических операций можно выделить четыре группы процессов.

1. Физические, где состав рабочих тел постоянен, к примеру операции сжатия, нагрева веществ, газового сжижения и др., в замкнутых системах без обмена с внешней средой.

2. Операции, где варьируется концентрация компонентов без химических преобразований (не образуются новые вещества). К ним можно причислить, в частности, процессы разделения неоднородных систем. Среди них, в свою очередь, можно выделить два вида, первый из которых включает операции подготовки сырья к химическому преобразованию и второй — выделение из химически преобразованных продуктов целевых веществ, в составе которых имеются вещества, отсутствующие в сырье.

3. Химические, где образуются новые вещества на молекулярном уровне.

4. Ядерные реакции, где образуются новые атомы.

Для изучения систем, где состав рабочих тел постоянен, выбор отсчетного эксергетического уровня упрощается. В таком варианте достаточным является знание параметров внешней природной среды  $T_0$  и  $P_0$ .

В результате операций второго вида невозможно образование новых веществ, и отсчетными эксергетическими веществами могут являться компоненты системы.

Итак, эксергию в общем можно подразделить на два основных типа:

1) эксергия энергетических видов, которые не обусловлены энтропией, и для них эксергия и энергия идентичны, к примеру механическая, электрическая эксергии. В этом случае в специализированных расчетах нет необходимости;

2) эксергия энергетических видов, связанных с энтропией, к примеру внутренней энергии, теплового потока, химических связей и т. д. Эксергии такого вида рассчитывают.

Для второго вида тоже возможны варианты. При одних и тех же параметрах состояния и химическом составе исследуемой системы существуют различные виды эксергии, зависящие от того, находится ли рассматриваемая система в пределах контрольной поверхности (в замкнутом объеме) или же пересекает неподвижную или подвижную контрольную поверхность (эксергия потока вещества или эксергия материи в форме вещества). Эксергия теплового излучения (эксергия тепла) также рассматривается отдельно.

Таким образом, эксергию энергетических видов, связанных с энтропией, подразделяют на:

- а) *эксергию вещества в замкнутом объеме;*
- б) *эксергию потока вещества сквозь систему;*
- в) *эксергию потока энергии сквозь систему.*

Для потока вещества в общем случае суммарная эксергия состоит из потенциальной, кинетической, физической, химической и лучистой (рис. 2.8). Для потока вещества — из физической и химической эксергий. Для энергетического потока — из эксергии теплового потока и излучения.

Рассмотрим подробнее составляющие эксергии для потока вещества. По аналогии с составляющими энергии кинетическая составляющая зависит от скорости перемещения относительно окружающей среды, потенциальная — от высоты положения центра массы рассматриваемого потока вещества относительно нулевого уровня, к которому можно свободно привести произвольно большое количество вещества. В практических расчетах потенциальную эксергию чаще всего не учитывают, во многих случаях не рассчитывают кинетическую составляющую.

Физическая эксергия  $\mathcal{E}_{\text{физ}}$  — это та часть эксергии, которая обусловлена несовпадением температуры и давления рассматриваемого вещества с температурой и давлением окружающей среды, и она равна нулю при равенстве последних. Обычно рассматриваемое вещество имеет химический состав, отличающийся от состава окружающей среды, причём отличие может быть не только в роде компонентов, но и в их концентрациях. Эта составляющая называется химической эксергией  $\mathcal{E}_{\text{хим}}$  и определяется расчётом для вещества с параметрами  $T_0$  и  $P_0$ .

Суммарная эксергия вещества в замкнутом объеме определяется аналогично описанному выше и также состоит из разных эксергий, самой большой из которых являются эксергии — физическая  $\mathcal{E}_{\text{физ}}$  и химическая  $\mathcal{E}_{\text{хим}}$ . Но химическую эксергию при рассмотрении физических процессов в замкнутом объеме можно не учитывать, так как величина её не изменяется. Если процесс сопровождается изменением состава отбираемых из окружающей среды и отдаваемых ей веществ (например, при анализе процессов сушки), то химическую эксергию следует учитывать. Лучистую эксергию вследствие малого значения в инженерных расчетах можно не учитывать, особенно при невысоких  $T$  процессов, но, в принципе, можно рассчитать [27].



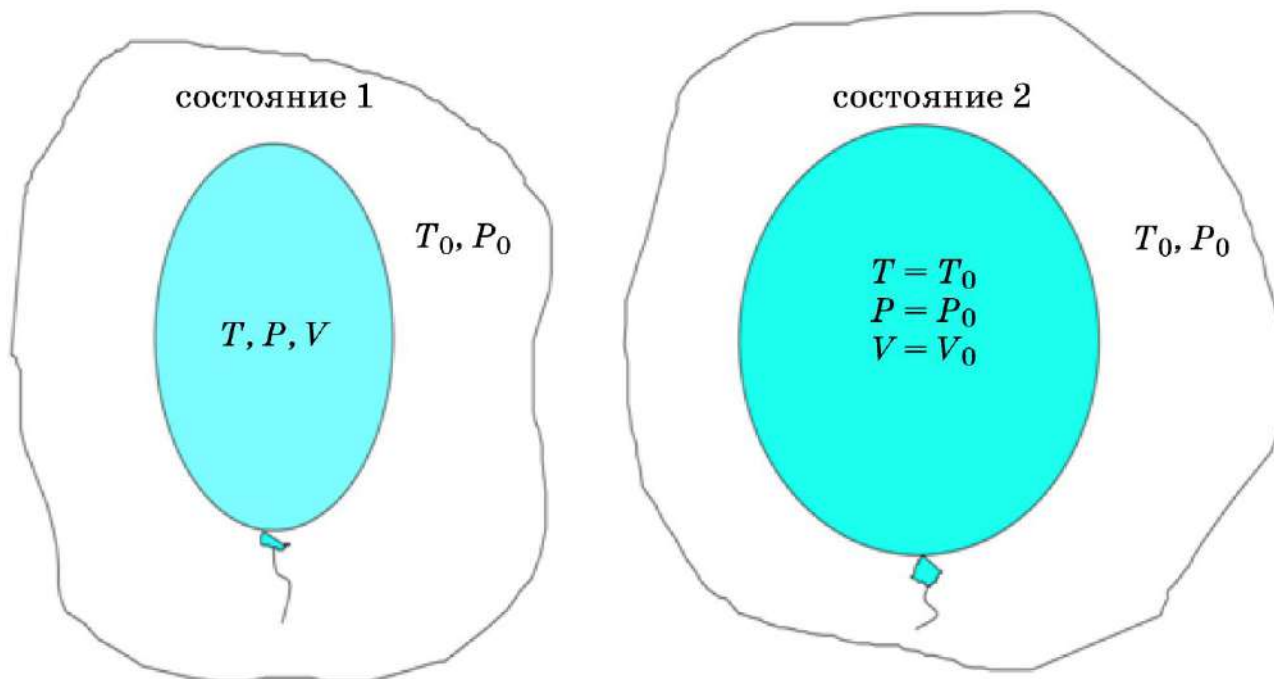
Рис. 2.8

Эксергия потока вещества и её составляющие

Из всего сказанного следует, что важнейшими составляющими эксергии являются физическая и химическая. Их сумма названа *термической эксергией* [27], хотя многие авторы называют ее просто эксергией, и это вносит определенные затруднения в освоение понятийного аппарата эксергетического анализа.

Учитывая расхождения в классической литературе в вопросе эксергетического анализа по обозначению эксергии, примем в данном пособии обозначения эксергии —  $\mathcal{E}$ , удельной величины эксергии —  $\mathcal{e}$ ; индексы, обозначающие ту или иную составляющую эксергии, показаны ниже.

Выясним, как определяется *эксергия вещества в замкнутом объеме* [33]. Мысленно проведем эксперимент (рис. 2.9).



**Рис. 2.9**

*Эксперимент для вывода формулы расчета эксергии вещества в замкнутом объеме*

Предположим, мы купили на улице воздушный шар и принесли его в тёплое помещение, параметры воздуха в котором  $T_0$  и  $P_0$ . Воздух внутри шара имеет параметры  $T$ ,  $P$  и занимает объем  $V$ . Параметры воздуха в помещении можно принять за уровень отсчета эксергии, так как температура воздуха и давление в помещении не меняются независимо от того, внесли в него холодный шар или нет. По мере нагревания воздуха в шаре его размер начнет увеличиваться до тех пор, пока температура внутри шара не будет равна температуре в помещении. Тогда воздух внутри шара совершит работу по растяжению до состояния равновесия латекса, из которого изготовлен шар:

$$A = N\Delta F,$$

где  $N$  — натяжение латексной пленки;  $\Delta F$  — увеличение поверхности пленки.

Мы наблюдаем протекание процесса из состояния 1 в состояние 2 (рис. 2.9). Теперь определим работоспособность воздуха, заключенного в объеме шара.

В этой связи вспомним первый закон термодинамики для описанного процесса.  $\Delta U$  равняется подводу тепловой энергии  $Q$  за вычетом работы  $A$  воз-

духа при растяжении, которая определяется не только растяжением оболочки шара, но и частичным вытеснением воздуха величиной  $\Delta V$  из помещения: так как шар увеличился в размерах, то уменьшилось пространство для воздуха при  $P_0$  и часть его необходимо переместить:

$$\Delta U = Q - (A + P_0 \Delta V). \quad (2.1)$$

При нагреве воздуха в шаре, к примеру, в космическом пространстве без атмосферы работа по расширению была бы обусловлена лишь натяжением оболочки. Но в нашем случае (как и во всех технических задачах реальной энергетической практики) вокруг объекта есть окружающая среда, и это накладывает важное ограничение на способность получения работы.

$\Delta V$  воздуха в шаре является таким же, как и для вытесняемого воздуха. Теплоприток к воздуху внутри шара (см. рис. 2.6) можно получить в виде  $Q = T_0 \Delta S_0$ , где  $\Delta S_0$  — изменение энтропии воздуха в комнате.

Кроме притока энтропии  $\Delta S_0$  из комнаты имеется прирост энтропии внутри шара, так что  $\Delta S$  больше, чем  $\Delta S_0$ .

Подставив в равенство (2.1)  $T_0 \Delta S$ , имеем

$$-A = \Delta U + P_0 \Delta V - T_0 \Delta S. \quad (2.2)$$

В варианте, когда шар абсолютно жесткий при нерастяжимой оболочке,  $A = 0$ . В любых процессах энтропия может только возрастать, а функция, стоящая справа от знака равенства в (2.2), будет только убывать и в равновесии достигнет минимума. Эта функция — *эксергия вещества в замкнутом объеме*  $\mathcal{E}_T$ :

$$\mathcal{E}_T = \Delta U + p_0 \Delta V - T_0 \Delta S.$$

Рассмотрим описанный процесс подробнее с использованием диаграмм равновесия.

Согласно введенной ранее терминологии воздух в объеме шара при  $P$  и  $T$  является изолированной системой. Внешняя среда при  $T_0$  находится под  $P_0$ . Эксергию системы возможно вычислить по максимальной величине полезной работы в обратимой операции изменения параметров воздуха внутри шара до  $P_0$ ,  $T_0$ . Это может происходить в двух последовательных операциях. Для начала осуществляется обратимый адиабатный (изоэнтропийный) рост  $V$  вещества так, чтобы его  $T$  стала равна  $T_0$  внешней среды — операция 1– $a$  (рис. 2.9), а далее обратимое увеличение  $V$  в изотермических условиях до  $P_0$  внешней среды — операция  $a$ –0 (рис. 2.10).

В последнем процессе к веществу подводится теплота, равная  $Q = T_0(\Delta S_0 - S)$ , и суммарно совершенную в этих двух процессах работу можно найти по уравнению первого закона термодинамики:

$$A = U - U_0 + T_0(S - S_0).$$

Однако это не эксергия, так как часть этой работы должна быть затрачена на работу против постоянного давления окружающей среды при увеличении объема вещества от начального  $V$  до объема  $V_0$  при конечных параметрах  $P_0$ ,  $T_0$ . Поэтому *эксергия вещества в замкнутом объеме* равна

$$\mathcal{E}_T = U - U_0 - T_0(S - S_0) - P_0(V_0 - V) = \Delta H - T_0 \cdot \Delta S. \quad (2.3)$$

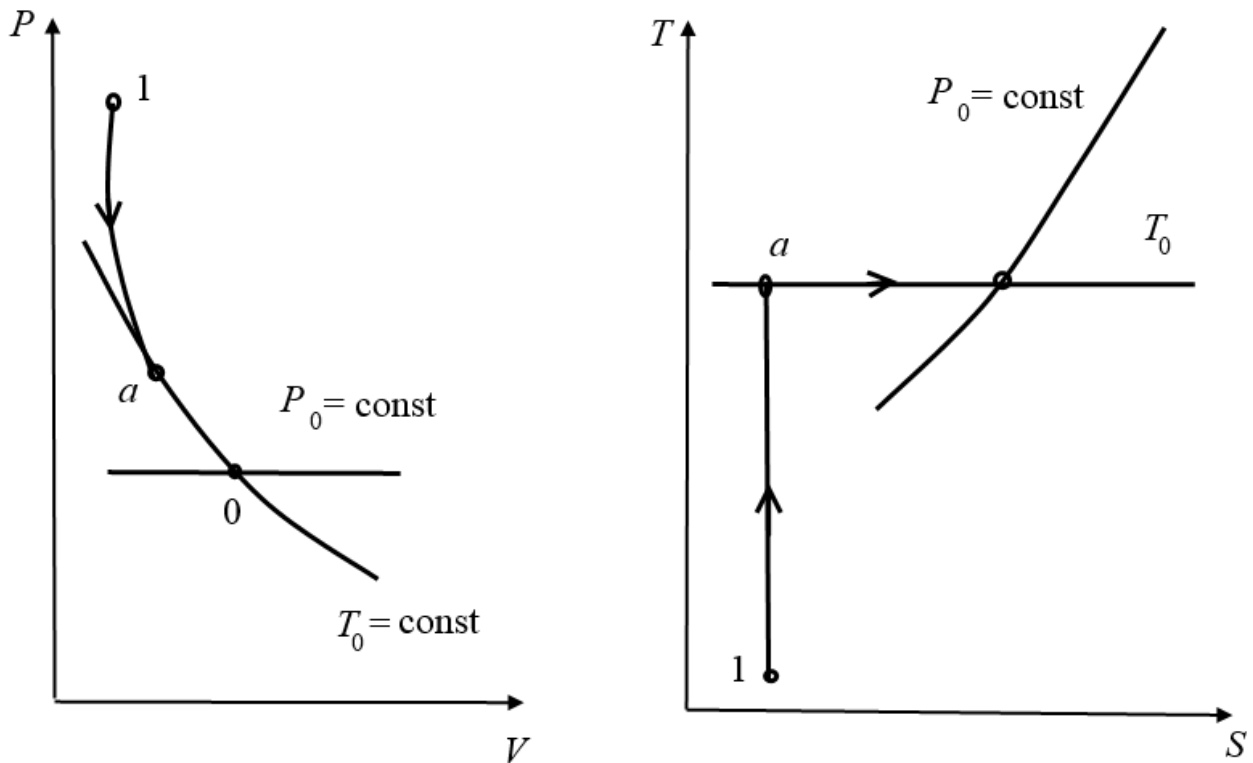


Рис. 2.10

*Представление процесса на диаграммах состояния*

Уравнение (2.3) показывает, что удельная эксергия не равна разности энтальпий  $\Delta H$  в данном состоянии и в состоянии равновесия с окружающей средой. Она может быть как меньше, так и больше  $\Delta H$ .

Эксергия вещества в замкнутом объеме определяется его физическим взаимодействием с окружающей средой (по температуре и давлению), и химический состав среды значения не имеет.

### Эксергия потока вещества через систему

Эксергия вещества в потоке  $\mathcal{E}_{\text{потока}}$  зависит от работы, совершаемой массовой единицей потока, к примеру одним килограммом газовой среды с факторами торможения  $P, T, H, S$  при обратимом взаимодействии с внешней средой с  $P_0, T_0, H_0, S_0$ .

При условии, что в такой системе вещество не замкнуто в определенном объеме, а находится в потоке, то возможно в обратном направлении изменить его характеристики до параметров внешней по отношению к нему среды в такой же последовательности операций, которая показана на рисунке 2.10. Ясно, что  $\mathcal{E}_{\text{потока}}$  не равна эксергии вещества  $\mathcal{E}_T$ , замкнутого в определенном объеме, и отличается на величину работы, связанной с перемещением потока:

$$\mathcal{E}_{\text{потока}} = \Delta U + P_0 \Delta V - T_0 \Delta S = \Delta H - T_0 \cdot \Delta S. \quad (2.4)$$

Если надо учесть макроскопическое движение рабочего тела и его потенциальную энергию в поле сил тяжести, то эксергия в единице объема для проточной системы:

$$\mathcal{E}_{\text{потока}} = H - H_0 + \rho(v^2/2 + gz) - T_0(S - S_0).$$

$\mathcal{E}_{\text{потока}}$  можно представить в виде поверхности в пространственной области  $H-S-\mathcal{E}_{\text{потока}}$ . Согласно (2.4) плоскость  $H-H_0-T_0(S-S_0)-\mathcal{E}_{\text{потока}}=0$  пересекает плоскость  $H-S$  (при  $\mathcal{E}_{\text{потока}}=0$ ) по прямой линии, проходящей через точку  $(H_0, S_0)$ . Угловым коэффициентом этой прямой равен  $T_0$ , так как в данных переменных производная на изобаре и, следовательно, угол наклона касательной определяются условием  $\text{tg}\alpha = T_0$ . Линию, проведенную через любую точку при  $\mathcal{E}_{\text{потока}}=0$ , называют *прямой окружающей среды* или *прямой среды*.

Последовательность построений следующая. Для графического определения эксергии вещества в потоке  $\mathcal{E}_{\text{потока}}$  на диаграмме  $H-S$  (рис. 2.11) к изобаре окружающей среды  $P_0 = \text{const}$  в точке 0 ( $P_0; S_0$ ), соответствующей состоянию окружающей среды, проведена касательная — прямая среды. Угол наклона касательной определяется условием  $\text{tg}\alpha = T_0$ . В случае, когда состояние вещества в массовом потоке обусловлено  $H_1$  и  $S_1$  (точка 1), слагаемые выражения (2.4) имеют простую геометрическую интерпретацию (рис. 2.11) и  $\mathcal{E}_{\text{потока}}$  иллюстрируется в  $H-S$ -диаграмме вертикальным отрезком 1-а.

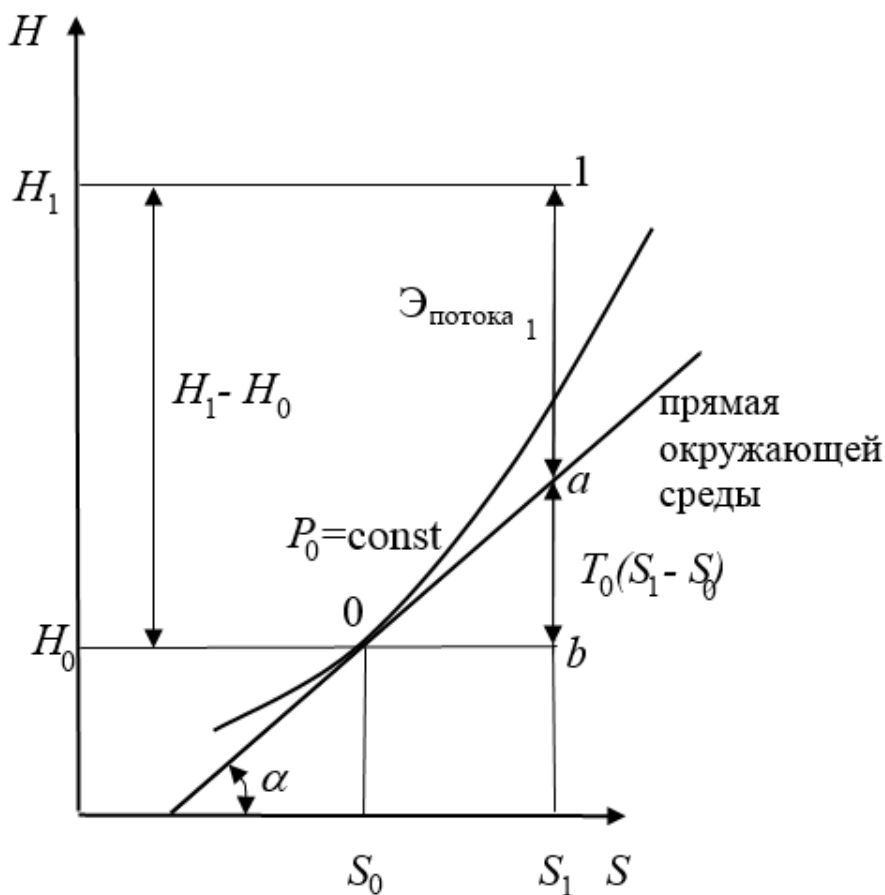


Рис. 2.11

Определение эксергии вещества в потоке по  $H-S$ -диаграмме

Таким образом, видно, что  $\mathcal{E}_{\text{потока}}$  равняется расстоянию по оси ординат между точкой 1, соответствующей данному состоянию, и прямой внешней среды. В случае, когда точка 1 находится выше прямой среды (рис. 2.12а)  $\mathcal{E}_{\text{потока}} > 0$ , а если ниже (рис. 2.12б), то  $\mathcal{E}_{\text{потока}} < 0$ .

Примеры, проиллюстрированные на рисунке 2.12, являются вариантами, когда точка 1 находится слева от нулевого состояния  $S_1 < S_0$ , что характерно для



низкотемпературных процессов. На рисунке 2.12 показан случай для  $T_1 > T_0$  ( $S_1 > S_0$ ), но суть графического определения  $\mathcal{E}_{\text{потока}}$  остается прежней.

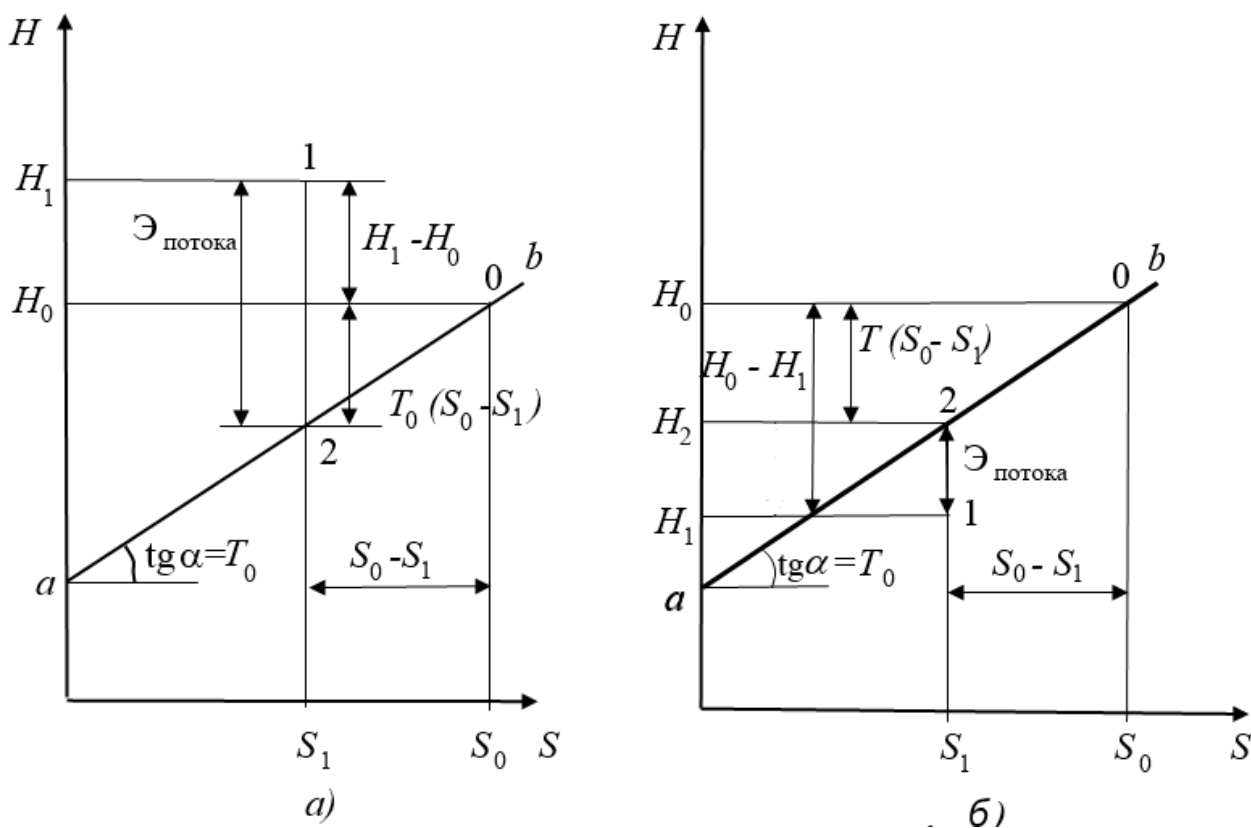


Рис. 2.12

Графическая интерпретация  $\mathcal{E}_{\text{потока}}$  на плоскости  $H$ – $S$  при эксергии:

$a$  — положительной;  $b$  — отрицательной.

Эксергию потока в состоянии, характеризуемом точкой 1 с параметрами  $T_1, P_1, S_1$ , можно легко определить на диаграмме  $T$ – $S$ .

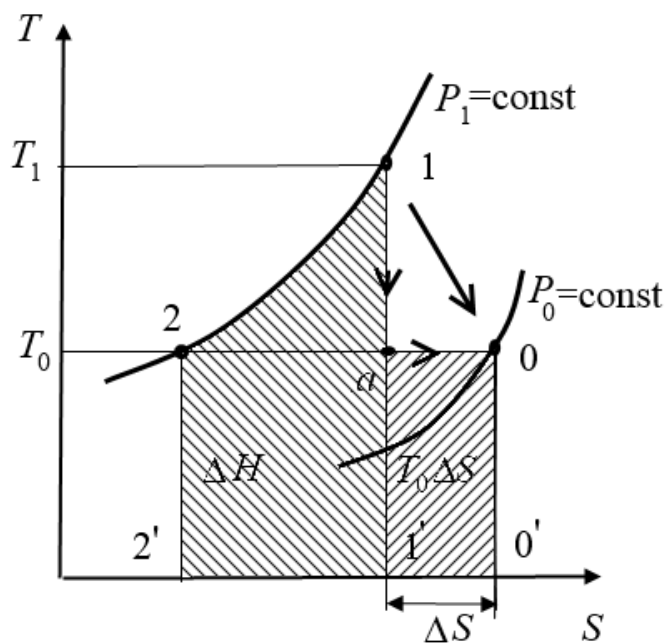


Рис. 2.13

Определение эксергии потока на диаграмме  $T$ – $S$

Согласно (2.4) надо вычислить энтальпийное и энтропийное изменения при переходе из первого в нулевое состояние. Энтальпийное изменение равно величине площади 1–1'–2'–2–1 под изобарой  $P_1$ , количество тепловой энергии — площади 0–0'–1'–а под изотермой  $T_0$  (см. рис. 2.13). Эксергия идеальной газовой фазы как рабочего тела в проточной системе иллюстрируется на диаграмме  $T$ – $S$  суммированием площадей под соответствующими участками изобары  $P_1$  и изотермы  $T_0$  с учетом их знаков в выражении (2.4).

Сравним  $H$  и  $\mathcal{E}_{\text{потока}}$ , определяя их как функции независимых  $P$  и  $S$  (табл. 2.1).

Таблица 2.1

Энтальпия потока	Эксергия потока
$dH = TdS + VdP$	$d\mathcal{E}_{\text{потока}} = (T - T_0)dS + VdP$
$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T$	$\left(\frac{\partial \mathcal{E}_{\text{потока}}}{\partial S}\right)_P = T - T_0$
$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V$	$\left(\frac{\partial \mathcal{E}_{\text{потока}}}{\partial P}\right)_S = V$

$dH$  при  $P = \text{const}$  определяет тепловую энергию  $dQ = TdS$ , переходящую через контрольную поверхность системы.  $d\mathcal{E}_{\text{потока}}$  при таких же условиях тоже является характеристикой тепловой энергии, но равен работе, которую в идеале возможно совершить за счет этой тепловой энергии:  $\partial L = \partial Q - T_0 dS$ . Изменение  $H$ , как и  $\mathcal{E}_{\text{потока}}$ , при  $S = \text{const}$  равно  $VdP$ , т. е. работе при изменении  $P$  потока.

$dH$  определяет энергетическое изменение потока под действием как тепловых, так и механических воздействий через границы системы.  $d\mathcal{E}_{\text{потока}}$  также обусловлен данными воздействиями, но определяет полезную энергию, которую можно трансформировать в работу.

Итак, изменение  $H$  определяет энергетические преобразования в вещественном потоке вещества без ограничений второго термодинамического начала при взаимодействии с внешней средой, а изменение  $\mathcal{E}_{\text{потока}}$  — с ограничениями. Таким образом,  $\mathcal{E}_{\text{потока}}$  есть ТП особого вида, связанный с параметрами внешней среды.

Из таблицы 2.1 следует, что при уменьшении  $T$  растет разность между  $H$  и  $\mathcal{E}_{\text{потока}}$ . Опираясь на это, можно дать практические рекомендации по расчёту процессов вентиляции, отопления и кондиционирования воздуха, при которых разность  $T$  потоков и внешней  $T$  незначительна в эксергетических величинах. В случае, когда природные ресурсы являются теплоисточниками с невысокой  $T$ , разность между  $H$  и  $\mathcal{E}_{\text{потока}}$  для них особенно существенна. Так, Геологический комитет США рекомендует учет геотермальных ресурсов по  $\mathcal{E}$ , а не по  $H$ .

Следует также отметить принципиальное различие свойств эксергии вещества в замкнутом объеме и эксергии потока: эксергия потока может иметь различный знак (как положительный, так и отрицательный), эксергия вещества в замкнутом объеме всегда положительна. Это различие объясняется тем, что

значение  $\mathcal{E}_{\text{потока}}$  связано с направлением переноса энергии при выравнивании параметров системы и окружающей среды. Положительный знак у эксергии вещества в потоке показывает, что энергия передается от системы к среде, а отрицательный — перенос энергии в обратном направлении, т. е. внешняя среда становится источником энергии при выравнивании давлений в системе и окружающей среде. Функция  $\mathcal{E}_T$  не отражает направления передачи энергии.

Отмечалось выше, что *химическая эксергия*  $\mathcal{E}_{\text{хим}}$  — это важная составляющая общей эксергии вещества, которая всегда является суммой различных эксергий.

В химических процессах эксергия меняется в результате химических реакций (тепловая энергия химических преобразований), физических операций (растворение, кристаллизация и др.) при изменении состава.

Химическая эксергия (в отечественной литературе её называют также *нулевой*) обусловлена достижением тождественности химических потенциалов соответствующих компонентов самого вещества и внешней по отношению к нему среды. Она определяется работой, совершаемой в обратимом процессе достижения равновесного состояния компонентов вещества по отношению к окружающей его среде при  $p_0$  и  $T_0$ . Необходимо учитывать, что процессы такого массообменного взаимодействия не обязательно связаны с химическими реакциями, примером этого могут быть явления разделения, смешения и растворения. В химических реакторах нулевая эксергия является основной. Для определения  $\mathcal{E}_{\text{хим}}$ , который, как правило, неоднороден, нужно иметь информацию о составе внешней среды, и потому нельзя осуществить вычисления абсолютных величин  $\mathcal{E}_{\text{хим}}$  с той же степенью точности, что и вычисления  $\mathcal{E}_T$  и  $\mathcal{E}_{\text{потока}}$ . Обычно для практических целей вводят упрощающие допущения в расчете  $\mathcal{E}_{\text{хим}}$  при условии соответствия требований эксергетического анализа и строгого термодинамического обоснования.

Подробнее расчёт химической эксергии показан в практикуме ко второй части (расчёт химической эксергии соединений — практическая работа № 6. Расчёт химической эксергии сложных соединений по методу Я. Шаргута; расчёт химической эксергии твердого топлива — практическая работа № 5. Расчёт эксергии топлива неизвестного состава для составления эксергетического баланса химико-технологической системы с тепломассообменной аппаратурой; расчёт химической эксергии при протекании химических реакций на основе уравнения химического превращения — практическая работа № 4. Определение потерь эксергии на необратимость в химических процессах посредством анализа термодинамических характеристик химических реакций).

Формула для определения эксергии однородной части системы остается справедливой независимо от того, перемещается ли контрольная поверхность относительно окружающей среды или нет. Величиной, зависящей от движения контрольной поверхности, является работа, совершаемая внутренней силой, действующей в сечении, где поток рабочего тела пересекает контрольную поверхность. В расчёте эксергии части системы, заключенной внутри контрольной поверхности, эта работа отсутствует.

Далее рассмотрим, как рассчитывается эксергия потоков энергии. С помощью основных соотношений (формулы (2.1)–(2.8)), найдя величины эксергий для разных типов энергии, можно приступить к составлению эксергетических балансов для всей системы и подсистем.

### 2.3. Определение значения эксергии для различных видов энергии

Как отмечалось, эксергия определяет эффективность процессов и аппаратов при энергетических преобразованиях системы.

Эксергия подчас идентична энергии. В случае когда при преобразовании отсутствуют статистические закономерности и хаотичное (тепловое) перемещение, если всё детерминировано или количество всевозможных состояний равняется единице, а его логарифм (энтропия) — нулю, то энергия идентична эксергии (см. п. 1.7). К примеру, в механике макроскопических тел, электромагнетизме и волновом распространении состояние системы часто однозначно определено и нет необходимости учёта вероятностных энтропийных законов, энергия и эксергия идентичны. То есть эксергия для механической и электрической организованных видов энергии равна соответствующей работе, поэтому в расчёте эксергии нет необходимости. Но тепловая энергия и химические превращения увязаны с перемещением огромного количества частиц, при этом порядок обусловлен законами хаоса, энтропия возрастает и энергия значительно отличается от эксергии.

Примем, что при теплопередаче между двумя телами вместе с  $Q$  сообщается определенная эксергия  $\mathcal{E}_Q$ . Согласно второму началу термодинамики эти потоки по величине отличаются друг от друга. Сформулируем задачу. Для этого рассмотрим процесс обратимого взаимодействия источника теплоты с температурой  $T$  и внешней среды  $T_0 = \text{const}$ . Если  $T$  термоисточника постоянна при теплоотводе, то величина потока теплоты  $Q = TS$ . Какую максимальную механическую мощность можно из него получить?

Известно, что наибольшая работа может совершиться за счёт обмена тепловой энергией обратимого цикла Карно с окружающей средой. При  $T > T_0$  нужен прямой цикл, а при  $T < T_0$  — обратный.

Проанализируем прямой цикл Карно (рис. 2.14) на диаграмме  $T$ – $S$ .

При обратимом взаимодействии имеющейся тепловой энергии  $Q = T\Delta S$  с внешней средой можно совершить работу, определяющую тепловую эксергию:  $-\mathcal{E}_Q = L = (T - T_0) \cdot \Delta S$ .

Зависимость  $\mathcal{E}_Q$  от  $Q$  определяется выражением

$$\mathcal{E}_Q = (T - T_0) \cdot \Delta S = \frac{T}{T} (T - T_0) \cdot \Delta S = Q \cdot \frac{T - T_0}{T} = Q \cdot \tau_Q, \quad (2.5)$$

где  $\tau_Q$  — коэффициент работоспособности тепловой энергии (эксергетическая температурная функция или эксергетическая температура).

Откуда  $\tau_Q$  определяется как

$$\tau_Q = 1 - \frac{T_0}{T} = \frac{\mathcal{E}_Q}{Q}. \quad (2.6)$$

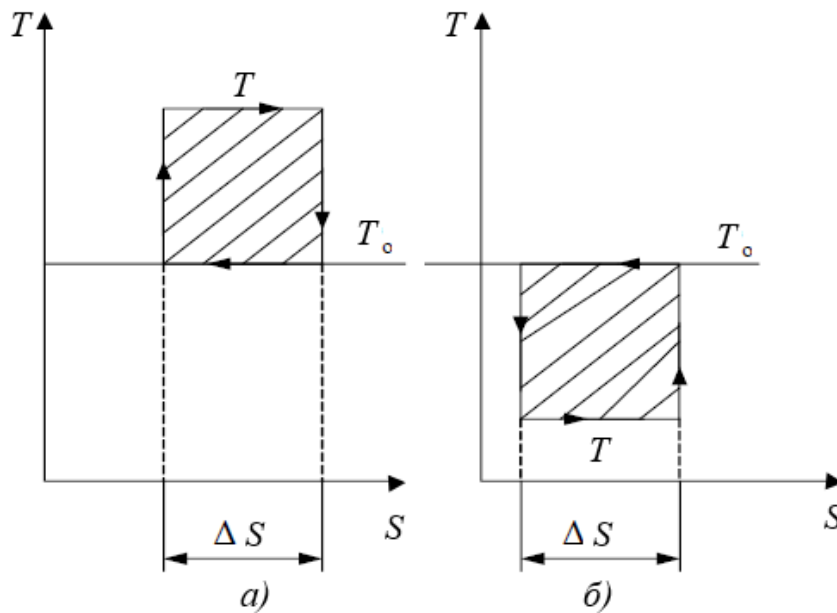


Рис. 2.14

Циклы Карно на плоскости  $T$ – $S$  для циклов:

$a$  — прямого;  $b$  — обратного.

По физической сути  $\tau_Q$  определяет работу, которую возможно совершить в идеально прямом цикле от единицы тепловой энергии, и для прямого цикла Карно  $\tau_Q = \eta_{\text{Карно}}$ .

Для обратного цикла Карно (рис. 2.14б)  $T_0 > T$ , эксергетическая температура  $\tau_Q < 0$ . Это означает, что работа в данном случае затрачивается. Следовательно, эксергия может иметь отрицательное значение, так как для теплоотдачи от источника с меньшей по сравнению с внешней средой температурой необходимо совершить работу.

На рисунке 2.15 показан общий характер изменения  $\tau_Q$  в зависимости от температуры источника  $T$ .

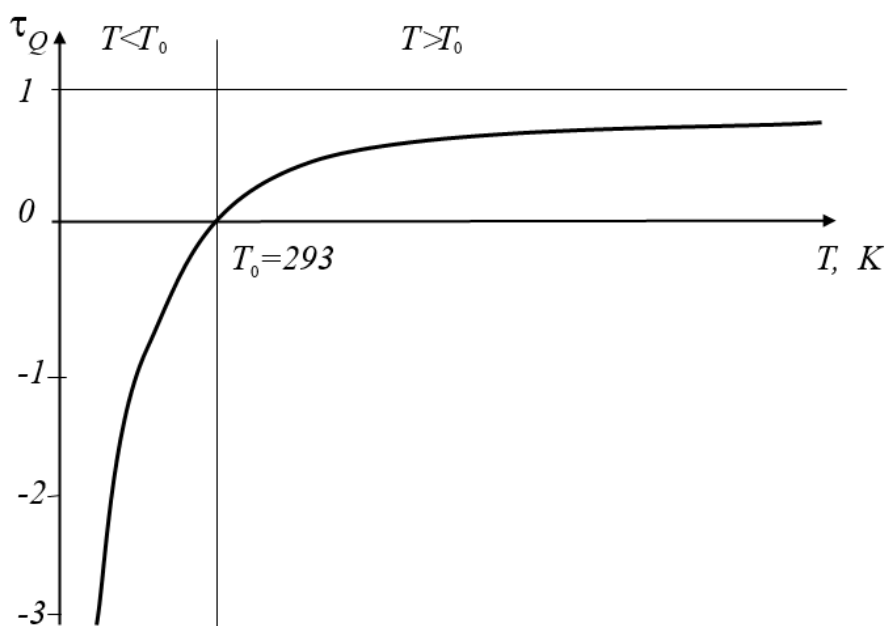


Рис. 2.15

Зависимость эксергетической температуры  $\tau_Q$

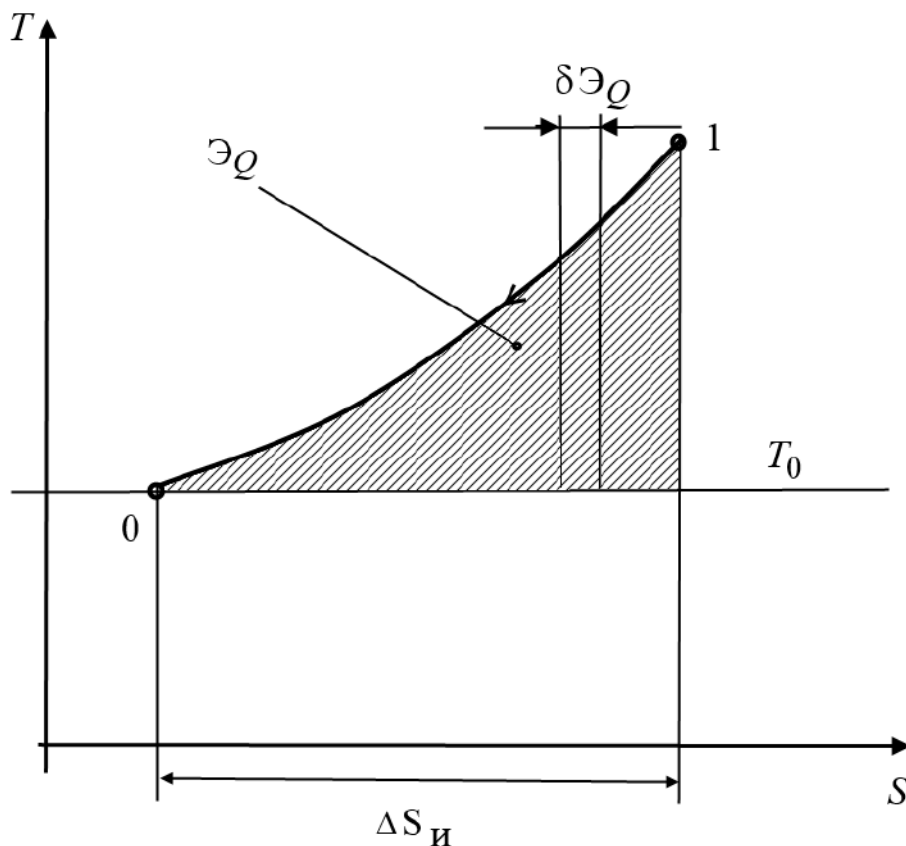
Подтверждение интересного факта мы видим на этом графике. В случае  $T_0 \ll T$  функция  $|\tau_Q|$  асимптотически стремится к бесконечности, т. е. при получении искусственного холода энергозатраты на увеличение потенциальной способности тепловой энергии, отводимой от охлаждаемых тел, растут тем значительнее, чем меньше уровень  $T$  искусственного холода.

Изменим условия задачи, сформулировав её для более общего случая. Пусть температура источника теплоты  $T$  изменяется в процессе отвода тепла до температуры окружающей среды  $T_0$ . Например, в котле-утилизаторе продукты сгорания топлива при постоянном давлении охлаждаются от температуры сгорания  $T_1$ , отдавая теплоту.

Тогда эксергию теплоты, получаемой от источника теплоты переменной температуры, можно найти для бесконечно малого элементарного процесса, записав уравнение для элементарного количества тепла и проинтегрировав его для всего интервала температур (рис. 2.16):

$$\mathcal{E}_Q = \int_{T_1}^{T_0} (dT - T_0) \cdot dS = \int_{T_1}^{T_0} dS = Q - T_0 \Delta S_{\text{и}}, \quad (2.7)$$

где  $\Delta S_{\text{и}}$  — изменение энтропии источника теплоты.



**Рис. 2.16**

*Определение эксергии теплоты*

Итак, в общем случае тепловая эксергия (работоспособность тепловой энергии) рассчитывается по выражению

$$\mathcal{E}_Q = Q - T_0 \Delta S_{\text{необр}}, \quad (2.8)$$

где  $Q$  — тепловая энергия, приобретаемая системой от нагретого источника;  $T_0$  — температура внешней среды;  $\Delta S_{\text{необр}}$  — изменение энтропии в системе за счёт необратимости реального процесса.

Только тепловая эксергия, в отличие от всех остальных её видов, не будет функцией состояния системы, так как она характеризует лишь преобразование тепловой энергии в работу, и потому для её определения нет необходимости в использовании параметров состояния рабочего тела.

$T_0 \Delta S_{\text{необр}}$  в (2.8) является составляющей тепловой энергии, которая не преобразуется в работу, и безвозвратно утеряна в реальном термодинамическом процессе. Потеря способности системы проводить работу за счёт тепловой энергии объясняется её рассеянием из-за неравновесности процессов. Мерой степени потери работоспособности является  $T_0 \cdot \Delta S_{\text{необр}}$ .

В 1889 г. Л. Ж. Гюи вывел уравнение для расчёта степени утраты работоспособности системы  $\mathcal{E} = Q - D$ , или снижения эксергии  $D$ :

$$D = \Delta A_{\text{max}} = T_0 \cdot \Delta S_{\text{необр}}. \quad (2.9)$$

Это выражение легко вывести из (2.10).

Это уравнение носит название уравнения Гюи — Стодолы. А. Стодола впервые использовал его для оценки эффективности термодинамических процессов в 1950-х гг. Поскольку в необратимых процессах  $\Delta S_{\text{необр}} > 0$ , то в любом реальном процессе снижение эксергии пропорционально увеличению энтропии.  $T_0 \Delta S_{\text{необр}}$  часто применяют для оценки термодинамического несовершенства системы. Эта величина обуславливает безвозвратно потерянную работу при наличии нерациональности процесса и его аппаратного обеспечения или вследствие его специфических особенностей, ведущих к необратимости. Чем больше степень отклонения от равновесия в процессе, которая определяется ростом энтропии в изолированной системе, тем в меньшей степени система совершает полезную работу и больше безвозвратных энергопотерь. Итак, эксергия действительно является наиболее возможной полезной работой при взаимодействии с внешней средой, а  $T_0 \cdot \Delta S_{\text{необр}}$  является мерой потери работоспособности.

Отметим, что при определении эксергии имеется в виду не снижение полной энергии системы или исчезновение части энергии. Количественно полная энергия системы остается неизменной, однако её качество падает.

Частично энергия словно обесценивается или деградирует. На самом деле теряется работоспособность тепловой энергии, т. е. способность теплопередачи с большего температурного потенциала на меньший. Потери эксергии — неизбежный спутник всех процессов передачи и преобразования энергии.

Где же происходит потеря эксергии?

Основные причины следующие [10].

1. Внешние потери с массовым потоком, уносящим эксергию из системы во внешнюю среду, причем их размер может отличаться от энергопотерь. Внешние потери численно равны эксергии отбросного продукта, отдаваемого в окружающую среду (например, отведение продуктов сгорания из котла). Параметры этого потока обычно отличаются от параметров окружающей среды,

а значит, поток имеет некоторую неиспользованную эксергию, которая исчезает при необратимом выравнивании параметров отбросного потока и окружающей среды.

2. Внутренние потери от разных видов трения (теплопередача при большом температурном градиенте, механическом трении, электросопротивлении и смешении в потоке).

Особое внимание следует уделить внутренним потерям эксергии от разных типов трения. *Обобщенное трение* — основная причина потерь эксергии. *Рождение энтропии* — важнейшая особенность всех энергетических процессов.

Рассмотрим подробнее, что подразумевается под этим понятием.

Речь идет не только о механическом трении, к которому мы все привыкли (трение потока воды о стенку трубы). Сюда относится и электрическое трение — сопротивление трению зарядов в проводнике — так называемое джоулево тепло, следствие «электрического трения», т. е. трения зарядов о кристаллическую решетку проводника, если это металл, или трения о нейтральные частицы, в случае потока зарядов в жидкой или газовой среде, а также трения при теплопередаче между теплоносителями, когда из-за разницы  $T$  снижается скорость потока импульса. К примеру, возникновение ударной волны со стабильным профилем фронта относительно тела при его обтекании газовым потоком. При переходе тела, движущегося со сверхзвуковой скоростью, через этот фронт происходит скачкообразное увеличение давления, температуры и плотности газа — «скачок уплотнения». Это необратимый процесс, сопровождающийся увеличением энтропии и вызывающей поэтому дополнительную потерю располагаемой полезной работы.

В этом явлении кроется основная причина большого расхода топлива в сверхзвуковых самолетах.

Внутри самой среды, имеющей неоднородную температуру, возникает термическое трение, т. е. поток энтропии сам рождает энтропию. Чем резче изменяется температура, тем интенсивнее рождение энтропии.

Внутреннее трение возникает при смешении потоков химических веществ, имеющих различное химическое строение.

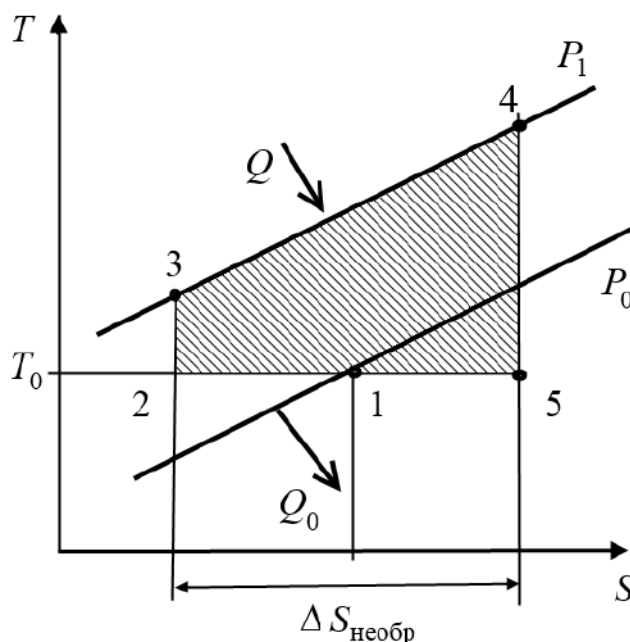
Все четыре слагаемых представляют собой теплоту, вызванную обобщенным трением — электрическим, механическим, термическим и химическим. Иногда эту теплоту называют *диссипацией* (рассеянием) энергии.

Исходя из этого, можно дать более правильную и детальную трактовку понятия идеального теплового двигателя: это двигатель без обобщенного трения, т. е. без рождения энтропии. В нём изменение температуры рабочего тела происходит только из-за изменения его объема, теплопередача осуществляется при ничтожно малой разности температур, полностью исключены трение в подшипниках и смешение разных химических веществ (в том числе и горение). Процессы в таком идеальном двигателе называют обратимыми. Они могут происходить в обоих направлениях, т. е. передача энергии может идти от теплоты к работе и наоборот в равных количествах.



Все реальные процессы в этом смысле необратимы из-за трения и рождения энтропии. В котле электростанции из-за термического и химического трения исчезает 43% эксергии, а в водогрейном котле — около 80%. Обобщенное трение с физической точки зрения является основной причиной энергопотерь, а в действительности потерь эксергии. Уменьшение обобщенного трения, обуславливающего необратимость, является главной проблемой энергетики.

Эксергию теплоты можно наглядно представить на диаграммах состояния, так как в случае с эксергией рабочего тела ранее. При этом описанные выше методы представления приращений энтропии и потерь эксергии недостаточны. На рисунке 2.17 показана диаграмма  $T-S$  идеальной газовой фазы для объяснения понятия эксергии теплоты в состоянии точки 1 при  $T_1$ ,  $P_1$  и  $S_1$  в условиях внешней среды с  $T_0$ ,  $P_0$  и  $S_0$  (точка 0).



**Рис. 2.17**

*Определение энергии теплоты*

Тепловая эксергия применяется в варианте, когда исходное состояние рабочего тела идентично его итоговому состоянию при круговом процессе 1–2–3–4–5–1 (см. рис. 2.17). В таком варианте провести работу можно лишь за счёт тепловой энергии  $Q_{\text{ист}}$ , приобретаемой рабочим телом от теплоисточника. Таким образом, энтальпийные и энтропийные изменения в равновесном процессе отсутствуют и остается лишь энтропийное изменение из-за неравновесности процесса (энтропия растет). Поэтому тепловая эксергия рассчитывается по выражению (2.8) и тождественна разности тепловой энергии от источника  $Q_{\text{ист}}$  и «обесцененной» тепловой энергии  $T_0 \cdot \Delta S_{\text{необр}} = D$ , определяемой по формуле Гюи — Стодолы (2.9).

Рассмотрим конкретный пример определения потерь эксергии в реальном аппарате. Пусть протекает процесс необратимого теплообмена в теплообменнике. Для двух потоков рабочего тела графическая интерпретация изменений в процессе необратимого теплообмена (без учета влияния гидравлических сопротивлений) на диаграмме  $T-S$  приведена на рисунке 2.18.

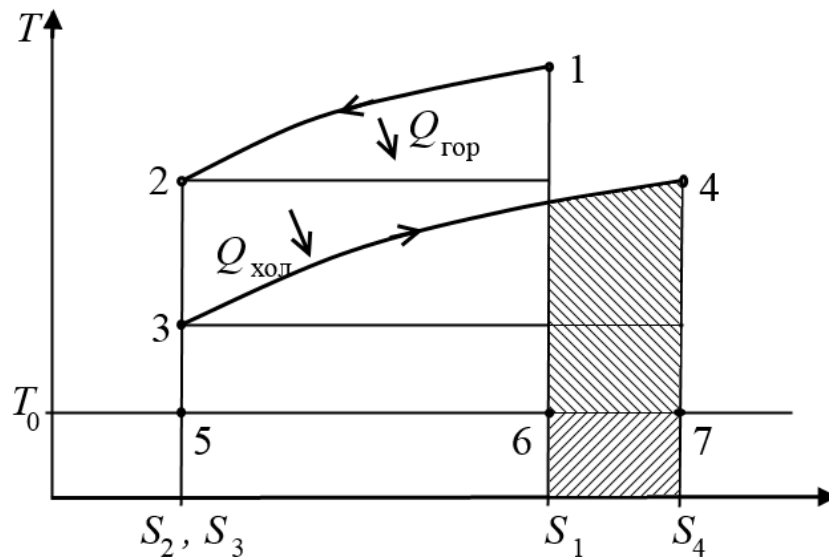


Рис. 2.18

*T-S-диаграмма необратимого теплообмена в теплообменнике*

Кривые 1–2 и 3–4 определяют состояние двух потоков в теплообменном аппарате.  $T_0$  — температура внешней среды. Стрелками показаны направления потоков сред (противоток). Для того чтобы облегчить определение суммы приращений энтропии, точки, относящиеся к одному из концевых сечений теплообменника, имеют одинаковые абсциссы.

Площадь, ограниченная 1–2–5–6–1, равна эксергии потока нагретого агента,  $T$  которого снижается из-за теплопередачи холодному агенту; эксергия при этом снижается:  $\Delta \mathcal{E}_{\text{гор}} = \mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_2$ . Площадь, ограниченная 3–4–7–5–3, равна эксергии потока холодного агента,  $T$  которого растет при увеличении эксергии на  $\Delta \mathcal{E}_{\text{хол}} = \mathcal{E}_4 - \mathcal{E}_3$ .

Разница между притоком и расходом эксергии потоков в теплообменном аппарате является эксергетическими потерями из-за необратимости теплообмена:

$$D = \Delta \mathcal{E}_{\text{гор}} - \Delta \mathcal{E}_{\text{хол}}. \quad (2.10)$$

Эксергетические потери определяются по заштрихованной площади, ограниченной  $S_1$ –6–7– $S_4$  на рисунке 2.18. Их можно вычислить по выражению Гюи — Стодолы (2.9), зная  $T_0$  внешней среды и энтропии теплоагентов, являющихся справочными данными:

$$\Delta \mathcal{E} = T_0 \cdot \Delta S_{\text{необр}} = T_0[(S_4 - S_3) - (S_1 - S_2)]. \quad (2.11)$$

Итак, сформулируем основные выводы.

Непременным результатом произвольного процесса является увеличение энтропии.

Общим принципом уменьшения энергозатрат является уменьшение энтропии. Основной подход к снижению энтропии — уменьшение степени термодинамической необратимости процесса.

Основными задачами эксергетического анализа являются определение и оценка влияния необратимых явлений, уменьшающих термодинамическое совершенство процессов.

На основании формул расчета различных эксергий (п. 2.2 и 2.3, формулы (2.3)–(2.5), (2.7)) можно перейти к составлению эксергетических балансов для определения эксергетических показателей эффективности работы ХТС.

## 2.4. Эксергетический анализ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Ранее были рассмотрены общие принципы термодинамического анализа химико-технологических систем, основные термодинамические закономерности, введено понятие «эксергия» (работоспособность теплоты).

Доказано, что совершенство реальных технологических операций оценивают по степени их отклонения от обратимости в тех же условиях.

В общем случае любое химическое производство или ХТС можно представить в виде последовательности процессов (рис. 2.19).

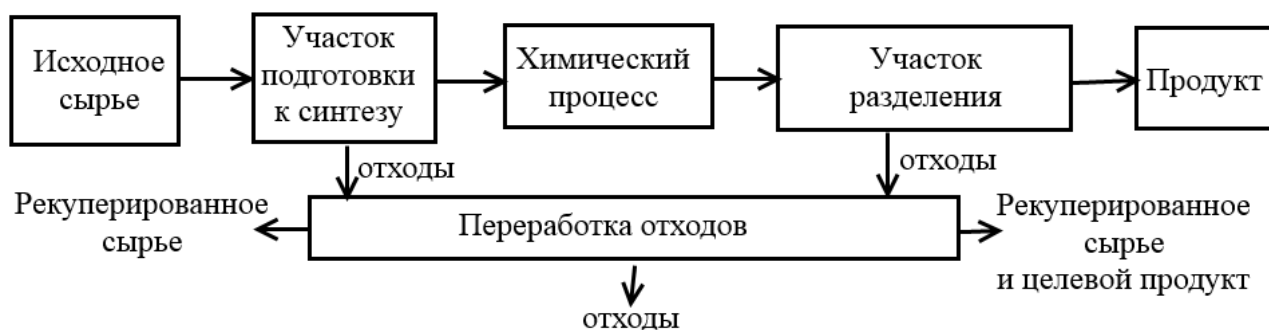


Рис. 2.19

Структура ХТС

Термодинамическим методом анализа энергоэффективности является метод, базирующийся на комплексной и полной реализации двух начал термодинамики. Причем совершенство любой реальной технологической операции необходимо оценить по степени ее отклонения от обратимости.

Поэтому общие принципы и задачи термодинамического анализа систем следующие:

- 1) определить КПД обратимого цикла и выбрать факторы, которые обуславливают его рост;
- 2) рассчитать реальные потери от необратимости в системе и определить их распределение по подсистемам;
- 3) выбрать подсистему, которую целесообразно усовершенствовать для роста КПД системы в целом.

Существуют два подхода к термодинамическому анализу, основанному на эксергии:

- 1) метод, основанный на определении потерь в системе от необратимости посредством подсчета прироста энтропии, — энтопийный (вычитания потерь);
- 2) метод, заключающийся в расчете всех потоков эксергии в системе, — эксергетический анализ.

Оба метода были обоснованы в работах Р. К. Клаузиуса, Д. В. Гиббса и А. Стодолы. Существенный вклад в развитие и использование этих методов

внесли советские ученые А. И. Андрющенко, В. М. Бродянский, Д. П. Гохштейн и др. Эти методические подходы опираются на второе термодинамическое начало и направлены на решение задачи расчета потерь работоспособности и на необратимость реальных операций. Опираясь на эксергетический подход, возможно достаточно скрупулёзно провести термодинамический анализ ХТС и наметить эффективные пути снижения энергозатрат и топливных ресурсов при росте технических и технологических параметров.

Эксергетический подход к анализу эффективности реальных открытых (проточных) процессов, в частности в химической технологии, был предложен около 50 лет назад. Основы этого метода были заложены Ж. Гюи и А. Стодолой и развиты в работах отечественных и зарубежных ученых. Особо следует отметить вклад в методику эксергетического анализа Я. Шаргута, В. М. Бродянского, А. И. Андрющенко, П. Грассмана и др. [4–6, 27, 31].

Такой подход пригоден для анализа как замкнутых, так и разомкнутых систем. Кроме того, отдельный элемент сложной системы можно анализировать как самостоятельную подсистему и складывать результаты в подсистемах для оценки всей системы.

*Эксергетический анализ* — метод термодинамического анализа промышленных систем (в том числе и ХТС), анализируемых в увязке с внешней средой, дающий возможность выявить связи между термодинамическими и технико-экономическими параметрами системы, обоснованно оценить эффективность работы системы и наметить пути совершенствования.

При таком подходе адекватность проведения оценки эффективности связана с тем, что анализ опирается на сведение к минимуму материальных и энергозатрат при разработке и проектировании реальных процессов. Во множестве отличных от описанного методов применяют ряд сравнительных процедур, к примеру оценку изменения энтропии системы.

Эксергетический анализ позволяет освободить инженеров от непростого выбора таких процедур для реальных аппаратов, а при проектировании и построении оригинальных устройств позволяет оценить их эффективность при внедрении путем сравнения размера минимальных затрат с имеющимися в наличии ресурсами. Эксергетический анализ широко применяют в различных индустриальных областях, в частности в химической отрасли (получение азота, метанола), в пищевой промышленности, металлургии, криогенных технологиях. При проектировании новых технологических линий и усовершенствовании существующих этот метод находит все большее применение.

Сущность метода сводится к анализу либо всей системы, либо ее части, отделенной замкнутой контрольной поверхностью от других систем или объектов (или других частей системы), и к определению всех проходящих через эту поверхность потоков эксергии. Для вновь создаваемых систем определение величин эксергии находится опытным путем. Это не всегда возможно. Так, вопрос определения химической эксергии некоторых химических соединений до сих пор остается открытым, что обусловлено отсутствием данных по термодинамическим константам для этих соединений.

Рассмотрим подробнее сущность *метода потоков эксергии*.

Метод эксергетических потоков базируется на балансовых эксергетических уравнениях для проточной системы и расчете эксергетического КПД. Отличительной особенностью этого метода является подсчет всех эксергетических потоков и их ответвлений в установке (отсюда и название).

В общем механизм взаимодействия ХТС с внешней средой можно схематично описать следующим образом. На входе в систему размещены объекты, являющиеся поставщиками энергии, приходящей с материальными потоками различных видов (топливо, сырье, полуфабрикаты), а также тепловой энергией и работой. На выходе располагаются объекты, являющиеся потребителями этих же энергетических потоков, каждый из которых имеет определенную эксергию. Количество поставщиков и потребителей может быть произвольным.

Кроме массо- и энергообмена с внешними объектами ХТС может присутствовать и обмен с окружающей средой.

Как было уже показано, эксергия не подчиняется закону сохранения. В ходе любого необратимого процесса часть её безвозвратно теряется, переходя в анергию. Поэтому, строго говоря, не существует баланса между, с одной стороны, эксергией, подводимой к системе, и, с другой стороны, суммой отводимой эксергии и изменения эксергии тел, образующих систему. Однако такой баланс можно свести искусственно, если учитывать *эксергии*  $\mathcal{E}_i$  энергетических потоков, *работы*  $A_i$ , если они проводятся внутри системы, и *эксергетические потери*  $D_i$ , обусловленные необратимостью операций (для стационарного процесса):

$$\sum_{i=1}^{i=n} \mathcal{E}_{i(\text{вход})} = \sum_{i=1}^{i=n} \mathcal{E}_{i(\text{выход})} + \sum_{i=1}^{i=n} A_i + \sum_{i=1}^{i=n} D_i. \quad (2.12)$$

Разница между эксергиями, определяющими полезный эффект и затраты эксергии, равна суммарной эксергии от необратимости процессов в системе.

Балансовые эксергетические уравнения составляются как для всей ХТС, так и для её составляющих. То есть понятие «система» можно отнести к отдельной операции, технологическому потоку и к предприятию в целом.

Все эксергии на входе и на выходе из ХТС невозможно определить лишь термодинамически. Для комплексной оценки нужны дополнительные сведения, например о работе системы, полученные при её расчете и проектировании с привлечением других научных положений, в частности механики жидких и газовых сред, теплопереноса, химических кинетических закономерностей и др., или результаты эмпирических исследований, промышленного тестирования.

Причины возникновения внутренних потерь в реальной системе были рассмотрены ранее. Отметим ещё раз, что внутренние потери определяются необратимостью процессов в ХТС (гидросопротивления, обмен тепловой энергией и веществом и др.); а внешние — эксергетическими потерями эксергий через теплоизоляцию с выходными потоками, к примеру с горячей водой, отработанными газами и др. (рис. 2.20). Потери эксергии присутствуют всегда. Для обоснованности эксергетического анализа определение эксергетических

потерь из-за необратимости  $\sum D_i$  особенно важно. Найти их можно различными методами.

Во-первых, по формуле Гюи — Стодолы:  $\sum D_i = T_0 \sum \Delta S_i$ , где  $i$  — число подсистем ХТС.

### ПОТЕРИ ЭКСЕРГИИ В СИСТЕМЕ



Рис. 2.20

Классификация потерь в ХТС

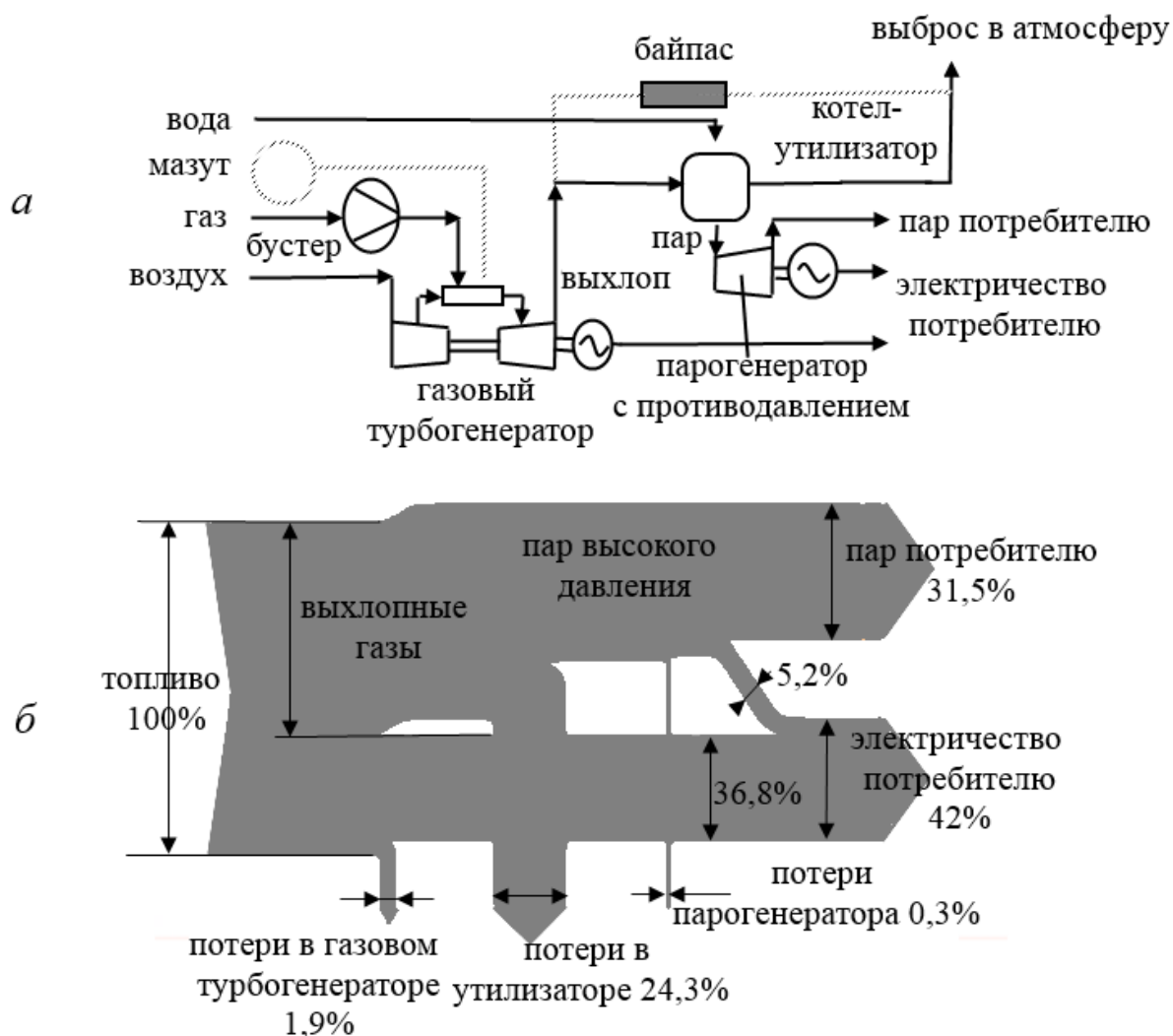
Во-вторых, величину потерь  $\sum D_i$  для ХТС, находящихся в эксплуатации, можно определять по уравнению эксергетического баланса (2.12).

Результаты эксергетических расчётов сложных систем часто труднообозримы. Наглядное представление результатов эксергетического расчёта можно получить из эксергетических диаграмм. Наиболее информативная из них — диаграмма Грассмана — Шаргута. Эта диаграмма является развитием метода визуального представления потоков энергии — диаграммы Сенкея (по фамилии ирландского инженера, впервые предложившего такой метод визуализации, — M. Sankey), на которой отображаются потоки энергии в виде полос (их ширина пропорциональна численному значению потока энергии (рис. 2.21)). Этот способ визуализации данных потоков настолько удобен, что в настоящее время используется не только в инженерных расчетах, но и в экономике, IT-технологиях. Диаграмма Грассмана — Шаргута имеет в своей основе тот же принцип построения, что и диаграмма Сенкея, с той лишь разницей, что на ней изображаются потоки эксергии.

Таким образом, диаграмма Грассмана — Шаргута — это диаграмма наглядного представления потоков эксергии, которые значительно облегчают анализ расчетных данных и позволяют визуально оценить основные узлы и подсистемы, где происходит потеря эксергии.

На диаграммах входные эксергетические потоки показаны с одним штрихом ( $\mathcal{E}'_i$ ), выходные — с двумя ( $\mathcal{E}''_i$ ), а эксергетические потери —  $D_i$ . Ширина эксергетического потока определяет ее абсолютное значение.

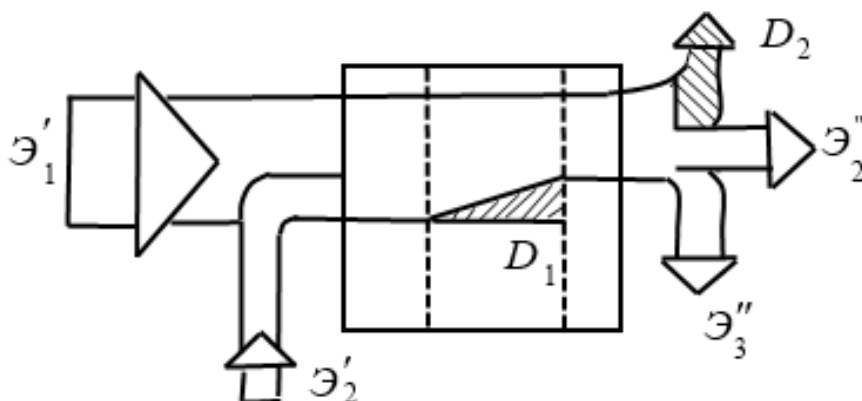
Эксергетические потери обозначены штриховкой, а условные границы подсистем — прямоугольниками, штриховка внутри которых обуславливает внутренние эксергетические потери, а за границами — внешние.



**Рис. 2.21**

*Принципиальная схема (а) и диаграмма Сенкея (б) котельной установки*

На рисунке 2.22 показана диаграмма для ХТС с двумя входящими массовыми потоками с  $\mathcal{E}'_1$  и  $\mathcal{E}'_2$ . При их контакте внутри системы получают два целевых потока с  $\mathcal{E}''_2$  и  $\mathcal{E}''_3$  и побочный поток, эксергия которого  $D_2$  переходит во внешнюю среду, т. е. будет внешней потерей, а внутренняя  $D_1$  определяется необратимостью теплового и массового обмена в системе.



**Рис. 2.22**

*Диаграмма Грассмана — Шаргута для ХТС*

Для более сложных систем вид диаграммы тоже усложняется, но остается информативным, наглядным и доступным для анализа (рис. 2.23).

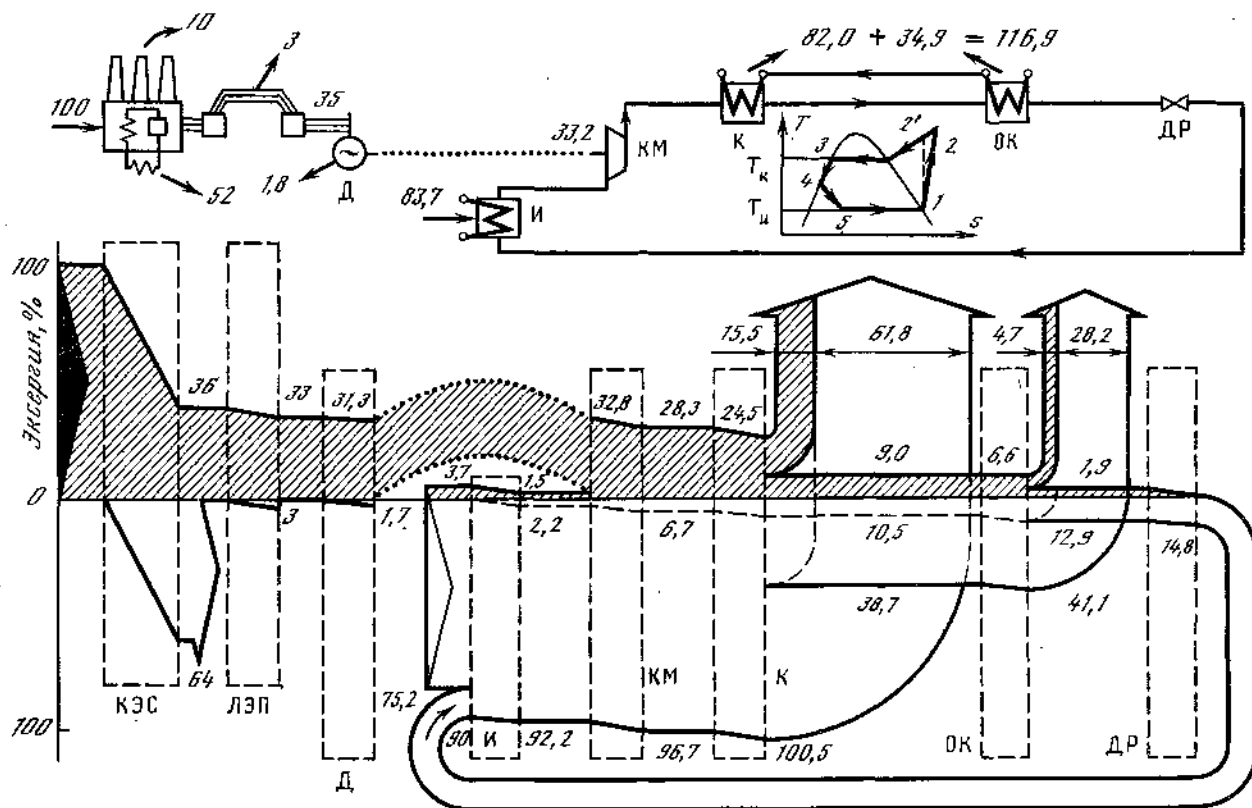


Рис. 2.23

Эксергетическая диаграмма для теплонасосной станции  
(наверху — её схема и цикл работы) [24]

В отличие от энергетического, неумения уменьшаемого в изолированном трубопроводе, эксергетический поток может уменьшиться при возрастании энтропии и даже в идеально изолированном трубопроводе может упасть до нуля.

Последовательность построения диаграмм эксергии следующая.

Для построения диаграммы эксергетических тепловых потоков необходимо:

- 1) составить математическую модель на основе тепловых балансов тепло-технологической системы с определением приращений тепловых потоков в правой и левой частях по всем теплоиспользующим элементам;
- 2) по каждому теплоиспользующему элементу:
  - составить принципиальную схему тепловых потоков и их структурную схему;
  - составить тепловой баланс энергии в форме теплоты;
  - составить баланс эксергий тепловых потоков;
- 3) определить сумму приращений затраченных и воспринятых эксергий по всем теплоиспользующим элементам тепловой схемы.

Диаграмма Грассмана — Шаргута и непосредственно эксергетические балансовые выражения дают возможность определить показатели эффективно-



сти функционирования ХТС. В общем случае эксергетический КПД  $\eta_{\text{э}}$  рассчитывается по выражению

$$\eta_{\text{э}} = \mathcal{E}_{\text{полез}} / \mathcal{E}_{\text{затр}}, \quad (2.13)$$

где  $\mathcal{E}_{\text{полез}}$  — суммарный эксергетический, т. е. полезный, эффект от работы системы;  $\mathcal{E}_{\text{затр}}$  — общие эксергозатраты для получения заданного эффекта.

Выражение (2.13) на первый взгляд аналогично выражениям для расчета термического КПД, но здесь надо понимать, что при расчете термического КПД не учитывается различное качество разных видов энергии и способов ее проявления, т. е. термический КПД позволяет сравнивать только однотипные процессы, но не определяет степени его совершенства в широком смысле.

$\eta_{\text{э}}$  может варьироваться в диапазоне от 0 (приобретенная эксергия целиком утрачена в процессе) до 1 (идеальный, полностью обратимый процесс).

Однако формула (2.13) неоднозначна из-за различного толкования величин  $\mathcal{E}_{\text{полез}}$  и  $\mathcal{E}_{\text{затр}}$ . В одних случаях под ними понимают потоки эксергии на выходе и входе системы, соответственно, в других — увеличение эксергии одного вида и снижение эксергии другого [14]. Последний вариант допускает наличие множества таких КПД, поэтому аналитическая зависимость, наиболее достоверно отражающая суть анализируемого процесса, может быть найдена только в результате детального изучения его особенностей.

Так как эксергия является функцией параметров окружающей среды, то расчет ее значений традиционно проводится относительно так называемого мертвого состояния вещества, которое характеризуется механическим, тепловым и химическим равновесием с окружающей средой [4]. Это вносит долю неопределенности и условности в выборе окружающей среды, по отношению к которой исчисляется химическая эксергия материальных потоков. Чтобы избежать этой сложности, необходимо перейти от абсолютных значений эксергии к их приращению (или убыли) во всех материальных потоках. В работе [14] проведен подробный анализ возможных вариантов выражения (2.13) и обоснована целесообразность расчета КПД как отношения, в числителе которого стоит заново полученная в процессе полезная эксергия, или, точнее, приращение ее отдельных видов  $\Delta\mathcal{E}_{\text{полез}}$ . В знаменателе — не эксергия, приобретенная системой, а эксергозатраты, т. е. снижение отдельных видов  $\Delta\mathcal{E}_{\text{затр}}$ :

$$\eta_{\text{э}} = \frac{\Delta\mathcal{E}_{\text{полез}}}{\Delta\mathcal{E}_{\text{затр}}}.$$

Однако в работе [6], напротив, авторы рекомендуют для системы преобразования энергии и вещества, полезный эффект которой сводится к получению одних веществ из других в результате химических процессов, формулу (2.13) с учетом транзитной эксергии:

$$\eta_{\text{э}} = \frac{\mathcal{E}_{\text{вых}} - \mathcal{E}_{\text{тр}}}{\mathcal{E}_{\text{вх}} - \mathcal{E}_{\text{тр}}},$$

где  $\mathcal{E}_{\text{тр}}$  — поток транзитной эксергии в системе, представляющий собой эксергию, которая в пределах рассматриваемой системы не переходит в другой вид и

равна наименьшему из значений эксергии рассматриваемого вида на входе и выходе из системы.

В качестве примера представим эксергетическую диаграмму (рис. 2.24) компрессионного холодильного агрегата, который уже рассматривался в п. 2.1, с общей схемой оценки энергоэффективности этой установки энергетическим методом.

**Рис. 2.24**

В систему с электрическим потоком подается физическая эксергия  $\mathcal{E}_{\text{дв'}}$ , равная мощности электродвигателя  $I$  поршневой компрессорной станции  $II$ .

тельны, так как при конденсировании пара выделяется существенная тепловая энергия, не выводимая из системы. Выводимая из конденсатора эксергия в реальных теплонасосных станциях в основном является полезным источником тепловой энергии  $\mathcal{E}_Q''$ , а остаток  $D_K$  безвозвратно утрачивается. Остаток эксергии из конденсатора направляется в дроссель:  $\mathcal{E}_{др}' = \mathcal{E}_K'' - \mathcal{E}_Q'' = \mathcal{E}_K' - D_K$ , где эксергия исчезает из-за необратимости дросселирования  $D_{др}$ , и в испаритель из дросселя направляется  $\mathcal{E}_{исп}'' = \mathcal{E}_{др}'' = \mathcal{E}_{др}' - D_{др}$ . Очевидно, что на парообразование необходимы энергозатраты. Энергия  $\mathcal{E}_Q'$  с теплотокотом переходит из внешней среды. При этом вся эксергия, подаваемая в испаритель, равна  $\mathcal{E}_{исп}' = \mathcal{E}_{др}'' + \mathcal{E}_Q' = \mathcal{E}_{др}' - D_{др} + \mathcal{E}_Q'$ . В испарителе также теряется эксергия из-за парообразования  $D_{исп}$ , но по значению она равна тепловой энергии на парообразование вследствие неизменности  $T$  при нем, т. е.  $D_{исп} \approx 0$  и  $\mathcal{E}_{исп}'' = \mathcal{E}_{исп}'$ .

Опираясь на вышеизложенное и эксергетическое балансовое выражение (2.12), имеем:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{E}_{дв}'' &= \mathcal{E}_{дв}' - D_{дв} = \mathcal{E}_{пн}'; \\
 \mathcal{E}_{пн}' &= \mathcal{E}_{тн}'' + \mathcal{E}_{дв}''; \\
 \mathcal{E}_K' &= \mathcal{E}_{пн}'' = \mathcal{E}_{пн}' - D_{пн}; \\
 \mathcal{E}_Q'' &\approx 0; \\
 \mathcal{E}_{др}' &= \mathcal{E}_K'' - \mathcal{E}_Q'' = \mathcal{E}_K' - \mathcal{E}_Q'' - D_K; \\
 \mathcal{E}_{исп}' &= \mathcal{E}_{др}'' + \mathcal{E}_Q' = \mathcal{E}_{др}' - D_{др} + \mathcal{E}_Q'; \\
 D_{исп} &\approx 0 \quad \mathcal{E}_{исп}'' = \mathcal{E}_{исп}'; \\
 \mathcal{E}_{дв}' + \mathcal{E}_Q' &= \mathcal{E}_Q'' - (D_{дв} + D_{пн} + D_K + D_{др} + D_{исп}) = \mathcal{E}_Q'' - \sum_i D_i.
 \end{aligned} \tag{2.14}$$

В уравнении 2.16 сумма  $\mathcal{E}_{дв}' + \mathcal{E}_Q'$  — общие затраты эксергии в процессе  $\mathcal{E}_{затр}$  (эксергия, которая подводится к системе);  $\mathcal{E}_Q''$  — полезно затраченная эксергия. Термодинамическое совершенство системы согласно формуле (2.15):

$$\eta_{\mathcal{E}} = \frac{\mathcal{E}_Q''}{\mathcal{E}_{дв}' + \mathcal{E}_Q'} = \frac{\mathcal{E}_{дв}' + \mathcal{E}_Q' - (D_{дв} + D_{пн} + D_K + D_{др})}{\mathcal{E}_{дв}' + \mathcal{E}_Q'} = \frac{\mathcal{E}_{дв}' + \mathcal{E}_Q' - \sum_i D_i}{\mathcal{E}_{дв}' + \mathcal{E}_Q'}.$$

Какие сведения даёт расчёт эксергетического КПД и как ими пользоваться? Во-первых, эксергетический коэффициент даёт возможность адекватно провести сравнительный анализ различных вариантов системы и выбор максимально эффективного. Во-вторых, по его абсолютной величине можно определить целесообразность усовершенствования процесса. Составление эксергетического баланса позволяет определить основные причины эксергетических и энергетических потерь. В результате можно наметить возможные пути снижения потерь, а значит, усовершенствования ХТС.

Приведем несколько примеров из опыта использования эксергетического анализа в химической технологии.

В работе [14] показано, что в технологической установке синтеза аммиака наибольшие эксергетические потери появляются в колонне синтеза и снизить их возможно только при кардинальном изменении режимных параметров при синтезе  $NH_3$  (к примеру, увеличение  $T$  в одной из частей колонны), что дало бы возможность эффективно использовать теплоту реакции и получать вторичный пар с более высокими параметрами.

В работе [20] проведено сопоставление результатов расчета энергоэффективности работы типовой пневматической сушилки (трубы-сушилки) энергетическим и эксергетическим методами. Эксергии массовых потоков в эксергетическом балансе вычислены по ранее приведенным выражениям (п. 2.3). Эксергетические потери определяются путем суммирования потерь в отдельных агрегатах и определены по уравнению Гюи — Стодолы. Результаты вычислений приводят к выводу, что полезные эксергозатраты на парообразование воды в продукте малозначительны в сравнении с имеющейся эксергией греющего пара; основная доля потерь эксергии наблюдалась в калорифере.

Сравнение эксергетического и теплового балансов приведено в таблице 2.2, из которой следует, что расчётные данные по эксергетическому балансу объективнее учитывают все энергозатраты при сушке и дают возможность выявить проблемные места в процессе обезвоживания. Эффективность функционирования аппарата прежде всего обусловлена работой калорифера (проведена конструктивная модернизация, изменены режимные параметры процесса, в частности уменьшено давление греющего пара).

Таблица 2.2

**Результаты расчёта энергоэффективности работы типовой пневматической сушилки (трубы-сушилки) энергетическим и эксергетическим методами**

Вид потерь	Эксергетический баланс	Тепловой баланс	Причины возникновения
Во внешнюю среду	15,9% (суммарные потери в калорифере и сушильной установке, а также в атмосферу с отработанным сушильным агентом)	60,4%	Из-за малого энергопотенциала отводимых газов, обуславливающего величину их эксергии
В калорифере, при контакте водяного пара с сушильным агентом, от гидросопротивления аппарата и необратимости процесса обмена тепловой энергией и веществом	12,1%	Не вычисляются	Необратимость процессов смешивания и процесса обмена тепловой энергией и веществом

Обратим внимание на ещё одну важную особенность методов, основанных на понятии эксергии, — опираясь на эксергетический анализ, можно с успехом осуществить оптимизацию функционирования ХТС. Первоочередной

задачей в настоящее время является увязка термодинамического и экономического анализа энергопотребления, для чего разработан ряд обоснованных методов, по одной из которых оптимизацию работы ХТС проводят посредством целевых функций. Они обуславливают стоимостные затраты, отнесенные к эксергии объекта обработки, причём суммарные удельные затраты эксергии должны быть минимальны  $C_{пр}$ .

В самом общем виде критерий оптимальности параметров ХТС с учетом удельных эксергетических затрат представляется в виде [24]

$$\min_{\{m\}} C_{пр} = \min_{\{m\}} \frac{\sum C_{e,i} \cdot E_i + E_i \cdot K}{\sum E_{прj}}, \quad (2.15)$$

где  $C_{e,i}$  и  $C_{пр}$  — стоимость единицы сырьевой эксергии и готовой продукции;  $E_i$  и  $E_{прj}$  — соответственно их эксергии;  $K$  — капитальные затраты;  $\{m\}$  — ряд параметров, по которым проводится оптимизация функционирования системы.

Формула (2.15) приобретает конкретный вид при учёте специфических структурных особенностей ХТС и условий её работы.

Удобнее и нагляднее будет представить графически изменение оптимальных затрат на работу ХТС с помощью термоэкономических диаграмм материальных и энергетических потоков. Здесь целевая функция — удельные стоимостные затраты.

На рисунке 2.25 показаны диаграммы установки для выпаривания, состоящей из последовательно соединённых агрегатов (1, 2, ...,  $N$ ), и принцип ее построения. При диаграммном построении затраты подразделяют на энергетические и неэнергетические. Энергетические составляющие (эксергетические входные и выходящие из каждого агрегата потоки, рис. 2.25а) рассчитываются через термодинамические системные параметры. По мере перемещения потока от входа к выходу из-за эксергетических потерь общий поток эксергии снижается. В стоимостном эквиваленте энергозатраты рассчитывают как произведение поточной «ширины» (рис. 2.25а) на стоимость эксергетической единицы, откладывая на «стоимостной» диаграмме (рис. 2.25б) ниже оси  $O-O'$   $3'_{эн}$ ,  $3''_{эн}$ , ...,  $3^N_{эн}$ . Здесь же выше этой оси  $O-O'$  откладывают стоимость неэнергетических затрат, состоящих из капитальных и эксплуатационных (в том числе трудовых) затрат, которые косвенным образом (через размеры агрегатов) увязаны с термодинамическими параметрами системы. В каждом из аппаратов неэнергетические затраты скачкообразно повышаются ( $h_1, h_2, \dots, h_N$ ) из-за дополнительных трудозатрат.

Диаграмму на рисунке 2.25в, являющуюся результирующей, получают как отношение ширины потока на рисунке 2.25б к соответствующей ширине на диаграмме 2.25а. На рисунке 2.25в видно, что при перемещении потока от входа к выходу из системы неэнергетические затраты растут интенсивнее, чем энергетические.

В более общем случае энергетические затраты, обусловленные введением потоков вещества и энергии в ходе технологического цикла, приводят к количественному изменению удельных затрат. Но превалирование неэнергетиче-

ских затрат является типичным и для ХТС такого рода, так как для любых превращений необходима разработка соответствующего аппаратного обеспечения, что не всегда связано с дополнительными трудовыми затратами. Графическое изображение стоимостных затрат в таком виде позволяет также получить информацию о тех элементах ХТС, которые в наибольшей степени способствуют увеличению указанных затрат.

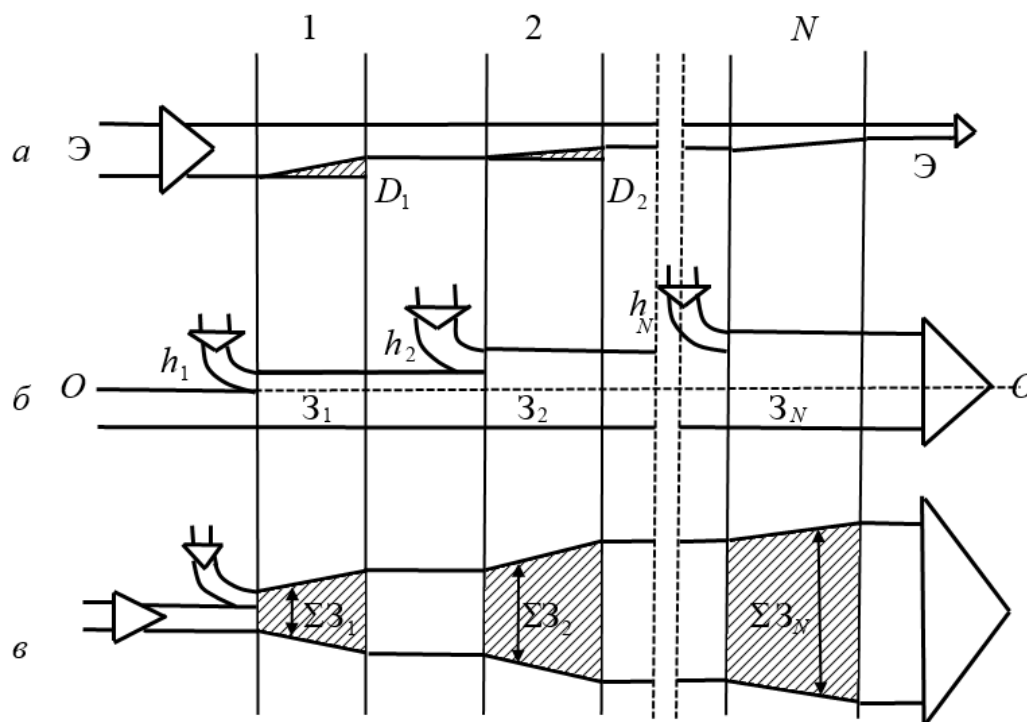


Рис. 2.25

Термозкономическая диаграмма для системы  
из последовательно соединенных аппаратов

В заключение заметим, что, несмотря на то, что эксергетический метод признан как инструмент термодинамического анализа, он редко используется для анализа тепловых схем. Это можно объяснить тем, что для сложных схем не удалось найти связь между ее эксергетическим КПД и эксергетическими КПД отдельных элементов системы. Лишь для простых систем без промежуточного отведения и поступления эксергии в отдельных частях эксергетический КПД системы в целом будет равен произведению эксергетических КПД всех

включенных в нее элементов:  $\eta_{\Sigma} = \prod_{i=1}^{i=n} \eta_{\Sigma i}$ .

При анализе сложной с термодинамической точки зрения системы, в частности при регенерации тепловой энергии, в холодильных агрегатах, тепловых регенеративных насосах, эксергетический путь достаточно затруднен, так как приходится следить за всеми потоками движения рабочего тела в установке и фиксировать значения всех эксергетических потоков при учете как роста, так и их снижения в рабочих процессах энергоустановок, а также сопутствующие им эксергопотери. Так, в аппаратах с тепловой регенерацией появляются потоки, которые замыкаются сами на себя, и КПД отдельных узлов нельзя связать

простой аналитической зависимостью (через сумму или произведение) с эксергетическим КПД всей установки.

Следует добавить, что эксергетический КПД  $\eta_{\text{э}}$  можно определить по разным зависимостям, от выбора которых зависит полученный результат. Этого недостатка нет в энтропийном методе, который мы рассмотрим далее.

## **2.5. Энтропийный метод анализа (метод вычитания эксергетических потерь) химико-технологических систем**

*Метод вычитания эксергопотерь*, или *энтропийный метод*, подобно эксергетическому, базируется на двух термодинамических началах и связан с определением необратимости процессов. Отличие его в том, что проводится расчёт только эксергетических потерь, величины эксергий для всех энерго- и вещественных потоков в системе не определяются. Разница величин вводимой в систему эксергии и эксергетических потерь показывает продукцию произвольной энергоустановки — электроэнергию или поставленную потребителю тепловую энергию. Метод применим также для холодильных и теплонасосных установок, в которых позволяет подсчитывать энергозатраты как сумму первичной эксергии и эксергетических потерь.

Энтропийный метод представляет собой развитие *метода вычитания* Р. Клаузиуса. Так рассчитывают лишь тепловую эксергию без учета других ее типов. Причем эксергия потока тепла применяется для определения превратимой тепловой составляющей только на входе и выходе из системы. Детально изучаются все внутренние процессы в системе при увеличении энтропии. Базисом энтропийного подхода является система коэффициентов эксергии.

Рассмотрим подробнее истоки метода, чтобы понятнее была его сущность.

Ранее были сформулированы несколько вариантов понятия эксергия (п. 2.3). Существует еще одно: **эксергия определяется как работа обратимого цикла, у которого холодным источником тепла служит окружающая среда.** Рассмотрим внимательнее эту формулировку.

Р. Клаузиус показал [13], что для каждого кругового процесса справедлива система

$$\begin{cases} A = Q = Q_1 + Q_0, \\ \oint \frac{dQ}{T} = -N, \end{cases}$$

где  $N$  является нескомпенсированным превращением, возникающим в течение кругового процесса;  $A$  — работа цикла, а  $Q = Q_1 + Q_0$  — сумма подведенного и отведенного тепла в цикле. При такой записи уравнений системы величина  $N$  может быть только положительной или равной нулю (для обратимого кругового процесса).

Проанализируем приведенную систему и решим ее для реальных условий работы.

Пусть имеется  $Q_1$ , которое сообщается рабочему телу при переменной (в общем случае) температуре в круговом процессе; известен также теплоприёмник с постоянной температурой  $T_0$ , которому рабочее тело отдает пока ещё неизвестное количество тепла  $Q_0$ .

С учетом этого разбиваем круговой интеграл (интеграл по замкнутому контуру) уравнения в указанных пределах интегрирования:

$$\oint \frac{dQ}{T} = \oint_0^{Q_1} \frac{dQ}{T} + \frac{Q_0}{T_0} = -N,$$

откуда

$$Q_0 = -T_0 \oint_0^{Q_1} \frac{dQ}{T} - T_0 N.$$

Тогда работа цикла:

$$A = Q_1 - T_0 \oint_0^{Q_1} \frac{dQ}{T} - T_0 N.$$

Для обратимого кругового процесса  $N = 0$ , и только при этом условии можно достичь максимальной работы:

$$A_{\max} = Q_1 - T_0 \oint_0^{Q_1} \frac{dQ}{T}. \quad (2.16)$$

Уравнение (2.15) является уравнением эксергии и по смыслу ничем не отличается от уравнения (2.7), так как  $\oint_0^{Q_1} \frac{dQ}{T}$  есть изменение энтропии источника в круговом процессе, а величина  $N$  характеризует возрастание энтропии в необратимом процессе:

$$A_{\max} = \mathcal{E}_Q = Q_1 - T_0 \Delta S_{\text{и}} - T_0 \Delta S_{\text{необр.}} \quad (2.17)$$

Совершенно ясно, что по Клаузиусу *эксергия* — это работа обратимого цикла, для которого холодным источником является окружающая среда. Отсюда и вытекает еще одна формулировка понятия эксергии.

Важно то, что уравнение (2.17) ведет к искомой величине работы путём, противоположным обычному, заключающемуся в последовательном определении работы каждого из процессов цикла и последующем их суммировании. Здесь, напротив, исходят из максимума работы на входе в систему и отнимают от неё потери, возникающие из-за необратимости процессов. Поэтому этот метод можно назвать *методом вычитания*.

Метод называют также *энтропийным*, так как суть расчета по нему заключается в нахождении прироста энтропии.

Сравним термодинамические методы оценки энергоэффективности ХТС, основанные на понятии *эксергии*.

Несмотря на то, что метод эксергетических потоков и энтропийный метод исходят из одних и тех же теоретических оснований и имеют в своём математическом аппарате одни и те же формулы, последовательность расчёта значительно различается. Энтропийный метод не требует полного исследования ХТС и расчета всех потоков эксергии, имеющих в рассматриваемой установке.



Необходимо только вычислить эксергии на входе в энергопотребляющий аппарат. Или в случае, когда ХТС производит тепловую энергию, к примеру при теплофикации или теплонасосном отоплении, целесообразно определить эксергию этой энергии на выходе из аппарата. При вычитании потерь тепловой энергии, подведенной к аппарату (цикл), от тепловой эксергии в остатке будет реальная работа, или эксергия переданной потребителю тепловой энергии, или и то и другое одновременно. Какое бы количество рабочих потоков ни протекало сквозь определенный узел, какие бы операции в нём ни проводились, все виды потерь эксергии в нём рассчитываются по одному выражению (2.9). Из-за аддитивности энтропии аддитивны также потери эксергии: возможно рассчитать сразу сумму ряда эксергетических потерь или каждую из потерь отдельно.

Рекомендуя рассчитывать реальную работу путем вычитания потерь эксергии от тепловой эксергии, Р. Клаузиус опирался на то, что основой энергобаланса является тепловая энергия, переданная рабочему телу в циклическом процессе. Таким образом, понятия *энтальпии*, *энтропии*, *T*, *удельной теплоемкости*, *потерь эксергии* и ее самой целесообразно использовать только при появлении тепловой энергии. Однако такое положение сохраняется лишь в ряде ХТС (в геотермальных устройствах утилизации тепловой энергии, абсорбционных холодильниках, приобретающих тепловую энергию греющего пара из внешней среды). В основном энергобаланс начинают составлять с организованной энергии, к примеру электрической (компрессорный холодильник), химической эксергии сгорания (газовые котлы) или ядерного топлива (реактор). Может использоваться и суммарная эксергия разных энергетических форм. Для агрегатов с тепловыми насосами входящая в них превратимая энергия складывается из электроэнергии и эксергии утилизированной тепловой энергии источника с низким потенциалом. Обозначим подводимую в систему энергию как  $\Phi_{\text{вх}}$ . Для вычислений по энтропийному методу надо начинать с вычисления потерь эксергии, обусловленных переходом организованной энергии в тепловую  $D_{\text{п}}$ . В самом общем варианте  $\Phi_{\text{вх}}$  трансформируется в тепловую энергию с эксергией  $\Xi_{\text{вх}}$ . Это преобразование сопровождается потерей эксергии  $D_{\text{п}}$ . Тогда, когда  $\Phi_{\text{вх}} = \Xi_{\text{вх}}$ ,  $D_{\text{п}} = 0$ . К примеру, для теплообменника  $\Phi_{\text{вх}}$  является эксергией, подведенной к устройству тепловой энергии.

На диаграмме  $T$ – $S$  данная потеря характеризуется площадью под изотермической линией  $T = T_0$  (рис. 2.26):

$$D_{\text{п}} = T_0 \cdot \Delta S.$$

Последующие потери эксергии рассчитываются по выражению (2.9).

Любая установка (теплоэнергетическая, холодильная или теплонасосная) выдаёт в виде продукции превратимую энергию  $\Phi_{\text{вых}}$ .  $\Phi_{\text{вых}}$  для теплоэнергетической установки, не имеющей функции теплоснабжения, означает выработанную электроэнергию  $W$ . Для комбинированной энергетической установки

$$\Phi_{\text{вых}} = W + \Xi_{\text{отд}},$$

где  $\Xi_{\text{отд}}$  — эксергия тепла, отданного потребителю.

Для холодильной и теплонасосной установок  $\Phi_{\text{вых}}$  равна эксергии тепла, переносимого от менее нагретого тела к более нагретому.

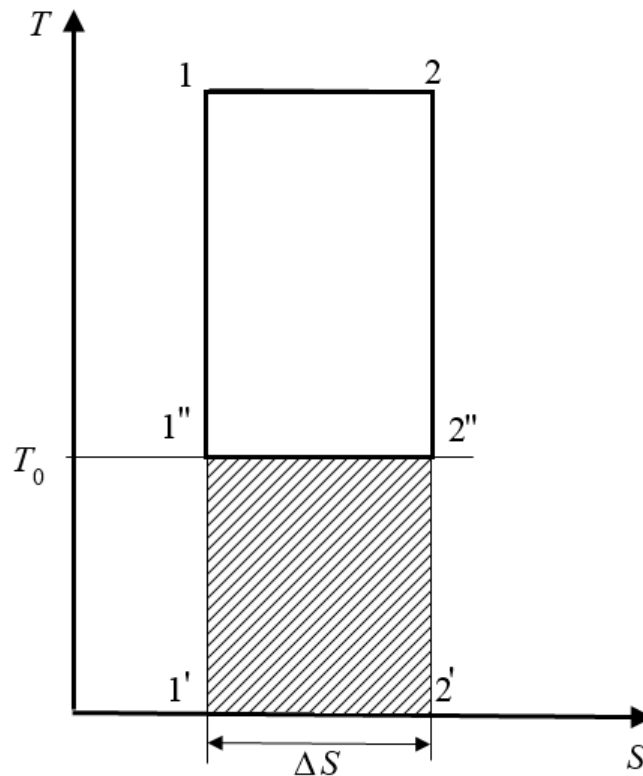


Рис. 2.26

*Определение потери эксергии при трансформации организованной энергии в тепловую*

В любом случае справедливо равенство

$$\Phi_{\text{вых}} = \Phi_{\text{вх}} - \sum_i D_i. \quad (2.18)$$

Уравнение (2.18) служит основой эксергетического баланса по энтропийному методу и отличается от уравнения эксергетического баланса (2.12), рассмотренного ранее. Его структура не имеет потоков, которые замыкаются сами на себя. Это существенно упрощает анализ и делает картину использования превратимой энергии в установке чёткой и универсальной.

Схема энергетического баланса по энтропийному методу показана на рисунке 2.27.

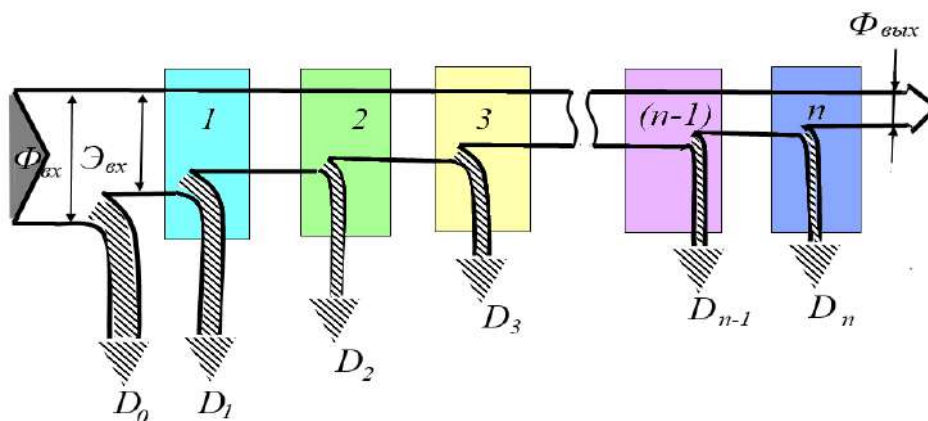


Рис. 2.27

*Схема энергетического баланса по энтропийному методу*

Схема построена на основании тех же принципов, что и диаграмма Грасмана — Шаргута. Прямоугольники, обозначенные тонкими линиями на рисунке 2.27, условно являются узлами, где появляются необратимые потери. Количество узлов в аппарате обозначено  $n$ . Диаграмма делится на две чётко разграниченные части: превратимую энергию (изображённую белой площадью) и эксергетические потери (изображённые заштрихованными площадями). Это позволяет наглядно увидеть причину и место возникновения эксергетических потерь (вызывающих соответственные перерасходы топлива). Ширина полос превратимой энергии и необратимых эксергетических потерь пропорциональна их абсолютному значению и изображается с учётом масштабного коэффициента. Диаграмма имеет следующие особенности. Во-первых, она чрезвычайно проста для установок любой сложности независимо от наличия или отсутствия промежуточных перегревов и регенеративного подогрева, порождающих возникновение замкнутых потоков энергии. Во-вторых, все потоки балансируются и в сумме дают первичную энергию, которая может быть выражена в процентном отношении к теплотворной способности топлива (см. далее), что удобно и позволяет определить удельный вес в балансе первичной энергии или балансе расхода топлива необратимости, возникающей в конкретном узле.

Энтропийный метод даёт возможность количественно учесть расход вводимой в систему организованной энергии, связанной с эксергетической потерей в каждом отдельно взятом элементе или узле системы. Оценка производится при помощи *абсолютного коэффициента эксергетической потери*  $\Omega_i$  — отношения данной эксергетической потери к  $\Phi_{\text{вх}}$ :

$$\Omega_i = \frac{D_i}{\Phi_{\text{вх}}}. \quad (2.19)$$

Он может определяться как для отдельного узла, так и для подсистемы и системы в целом. Необходимо помнить, что вследствие аддитивности энтропии суммарная энергетическая потеря  $\sum D$  установки всегда равна арифметической сумме энергетических потерь всех процессов  $D_i$  в установке. Отсюда можно определить *полный коэффициент энергетических потерь* установки по формуле

$$\Omega_i = \frac{D_i}{\Phi_{\text{вх}}} = \frac{\sum_0^n D_i}{\Phi_{\text{вх}}} = \Omega_0 + \Omega_1 + \dots + \Omega_N = \sum_0^n \Omega_i.$$

Следовательно, полный коэффициент энергетических потерь установки  $\Omega$  равен арифметической сумме абсолютных коэффициентов энергетических потерь всех её узлов.

Найдем связь эксергетического КПД  $\eta_{\text{э}}$ , определяемого в методе эксергетических потоков по формуле (2.13), с полным коэффициентом энергетических потерь  $\Omega$  по энтропийному методу:

$$\eta_{\text{э}} = \frac{\mathcal{E}_{\text{полез}}}{\mathcal{E}_{\text{затр}}} = \frac{\Phi_{\text{вых}}}{\Phi_{\text{вх}}} = \frac{\Phi_{\text{вх}} - \sum_i D}{\Phi_{\text{вх}}} = 1 - \Omega. \quad (2.20)$$

Из формулы (2.20) можно заключить, что связь этих показателей очень простая, поэтому результаты расчетов по методам эксергетических потоков и потерь дают очень хорошую сходимость и взаимозаменяемы. Предпочтение той или иной разновидности термодинамического метода в значительной степени зависит от представления исследователя о простоте анализа.

Несомненным достоинством энтропийного метода является также наглядно прослеживаемая взаимосвязь между необратимостью и топливным перерасходом, которая упрощает определение реального эффекта при модернизации узлов процессов. Найдем ее.

Для теплосиловых установок, работающих на органическом топливе, запишем вводимую в установку превратимую энергию перемножением топливного расхода  $B$  и его теплотворной способности  $Q_H$ :

$$\Phi_{вх} = B \cdot Q_H.$$

Для удобства сопоставления разных энергетических схем обычно вводят понятие «условное топливо» как единицы учета тепловой ценности натурального топлива, теплотворная способность которого принята равной  $Q_y = 29,3$  МДж/кг.

Тогда, учитывая уравнение (2.20), связь между  $\Omega$  и расходом условного топлива  $B_y$  следующая:

$$B_y = \frac{\Phi_{вх}}{29,3} = \frac{\Phi_{вых}}{29,3(1 - \Omega)}.$$

Если в агрегате вырабатывается лишь электрическая энергия  $W$  ( $\Phi_{вых} = W$ ), то применяют понятие «удельный расход топлива» на единицу электрической энергии, т. е.

$$b_y = \frac{B}{29,3} = \frac{1}{29,3(1 - \Omega)} = \frac{34,1}{1 - \Omega}, \text{ кг/ГДж.} \quad (2.21)$$

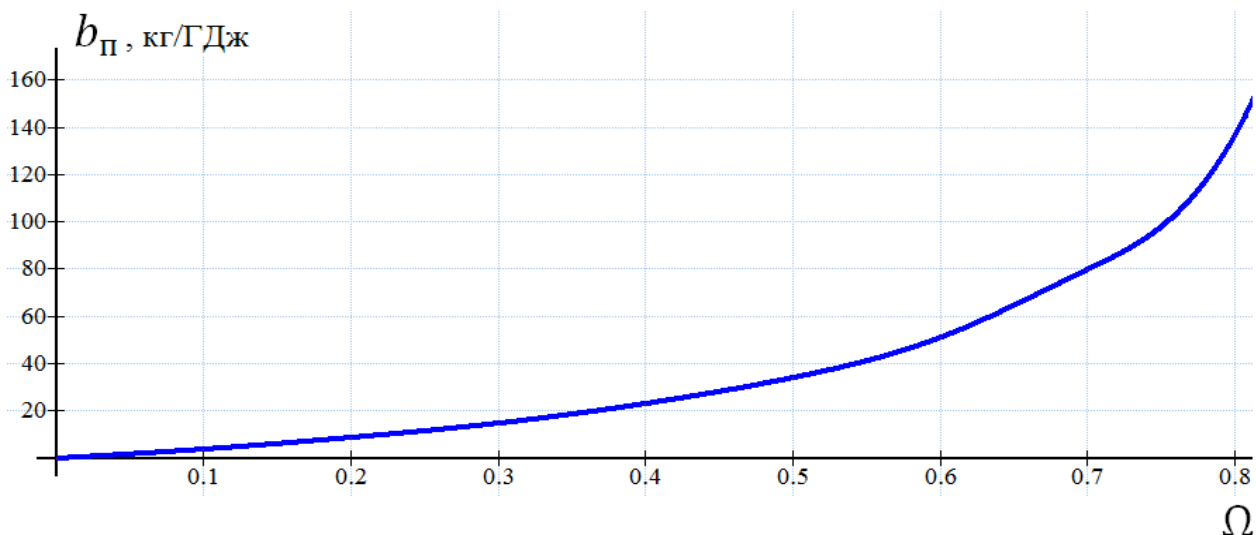
Отсюда получаем, что удельный расход топлива является функцией полного коэффициента эксергетических потерь установки  $\Omega$ . В выражении (2.21) отсутствует лишний для термодинамического анализа термический КПД цикла и баланс строится при помощи одного показателя —  $\Omega$ . Таким образом, наглядно показана бесполезность для анализа реальных установок понятия «термический КПД цикла».

Удельный расход топлива для реального функционирования ХТС состоит из двух слагаемых: удельного расхода на проведение идеального процесса  $b_{и}$  (для идеальной установки отсутствуют необратимости и связанные с ними эксергетические потери  $\Omega = 0$ ) и удельного перерасхода топлива  $b_{п}$  для компенсации возникающих в реальности необратимых потерь:  $b_y = b_{и} + b_{п}$ .

Отсюда можно определить перерасход условного топлива, компенсирующего необратимые процессы в ХТС:

$$b_{п} = b_y - b_{и} = \frac{34,1}{1 - \Omega} - \frac{34,1}{1 - 0} = \frac{34,1 \cdot \Omega}{1 - \Omega}. \quad (2.22)$$

Уравнение (2.24) графически представлено на рисунке 2.28.



**Рис. 2.28**

*Зависимость удельного перерасхода условного топлива от коэффициента эксергетических потерь*

Предположим, что узлов в системе  $n$ , необратимые потери в каждом из них характеризуются коэффициентами эксергетических потерь  $\Omega_0, \Omega_1, \dots, \Omega_n$ . Потеря эксергии в любом узле определяет какой-либо топливный перерасход, и при допущении, что топливные перерасходы, вызванные необратимостью процессов в отдельных узлах, относятся друг к другу как соответствующие эксергетические потери, получим

$$b_{\Pi} = \sum_{i=0}^n b_{\Pi i} = b_{\Pi 0} + b_{\Pi 1} + \dots + b_{\Pi n} = \frac{34,1 \cdot \sum_{i=0}^n \Omega_i}{1 - \Omega}, \text{ кг/ГДж.} \quad (2.23)$$

Эта несложная зависимость между необратимостью и топливным перерасходом проста для инженерных расчетов реального эффекта от вводимого в установку того или иного усовершенствования. К тому же диаграмма баланса эксергии по энтропийному методу может быть преобразована в диаграмму перерасхода топлива по подсистемам согласно уравнениям (2.21)–(2.23).

В систему коэффициентов эксергетических потерь входят также относительные коэффициенты эксергетических потерь  $i$ -го узла  $\Omega_{0i}$ :

$$\Omega_{0i} = \frac{D_i}{\Phi_{\text{вх}} - \sum_{i=0}^n D_i}.$$

В случае идеального узла  $\Omega_{01} = 0$  степень термодинамического совершенства равна единице.

Последовательность расчёта методом эксергетических потерь следующая.

1. Определяют количество вводимой в систему эксергии и потерю, вызванную переходом вводимой энергии в тепло  $D_{\Pi}$ .

2. Разбивают систему на отдельные узлы и определяют в них потери от необратимости  $D_i$ . Полученные расчетные данные графически изображают в виде схемы энергетического баланса по энтропийному методу (рис. 2.27).

3. Рассчитывают частные коэффициенты эксергических потерь  $\Omega_i$  для каждой подсистемы. При сопоставлении величин  $\Omega_i$  и анализе схемы энергетического баланса выясняют, в какой из подсистем происходят наибольшие потери эксергии. Для наглядного представления связи полученных данных с перерасходом топлива  $b_{\text{п}}$  можно пересчитать по формуле (2.23).

4. Проводят относительную оценку влияния необратимости явлений в каком-либо элементе системы на уменьшение эффективности системы  $\Omega_{0i}$  с термодинамической точки зрения. Зная  $\Omega_{0i}$ , можно оценить вклад в общие эксергетические потери в каждом  $i$ -м элементе.

5. Опираясь на величины  $\Omega_i$  и  $\Omega_{0i}$ , намечают пути снижения эксергических потерь в каждом  $i$ -м элементе и во всей системе.

Оценим и сравним роли разных показателей, относящихся только к энтропийному методу, и сделаем выводы по системе коэффициентов энергетических потерь.

1. Система коэффициентов эксергетических потерь универсальна для любой (энергетической, холодильной и теплонасосной) установки.

2. Её основными показателями служат: коэффициент термодинамического совершенства  $\eta_{\text{э}}$ , абсолютные коэффициенты эксергетических потерь узлов  $\Omega_i$  и арифметическая сумма этих коэффициентов  $\Omega$ . Абсолютные коэффициенты эксергетических потерь  $\Omega_i$  удобны для проведения эксергетических расчётов. Во-первых, потому что они аддитивны и в сумме равны коэффициенту эксергетических потерь всей установки  $\Omega$ .  $\Omega$  также связан с коэффициентом термодинамического совершенства установки в целом простой зависимостью  $\eta_{\text{э}} = 1 - \Omega$ .

Во-вторых, несомненным их достоинством является подробно показанная выше связь с удельным перерасходом топлива  $b_{\text{п}}$ . Количественно связать необратимость процессов в системе с энергетическими затратами, выраженными в удобной, общепризнанной форме (условное топливо), — интересная перспектива.

3. Важным вспомогательным показателем является удельный перерасход условного топлива  $b_{\text{п}}$  как функции коэффициента эксергетических потерь.

4. Менее важным вспомогательным показателем, без которого легко обойтись, является относительный коэффициент эксергетических потерь  $\Omega_{0i}$ . Степень термодинамического совершенства отдельно взятого узла ничего не говорит о его влиянии на степень совершенства всей установки. Снижение  $\Omega_{01}$  еще не свидетельствует об энергосбережении, так как  $\Omega_{01}$  не определяет удельный вес потери эксергии в данном узле, в КПД всего агрегата, и, кроме того, снижение  $\Omega_{01}$  в одном узле иногда приводит к его росту в другом. Таким образом, значение  $\Omega_{01}$  при полном термодинамическом анализе агрегата несущественно.

Энтропийный метод, в отличие от метода эксергетических потоков, не может быть использован для решения вопросов экономической оптимизации ХТС, так как не описывает в общем виде связи между потерями на необратимость и изменением капитальных и эксплуатационных затрат в ХТС. Поэтому выводы об экономии топлива могут служить лишь ориентиром для дальнейшего теоретического обоснования энергетического усовершенствования установки.

## ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ

### РАСЧЕТНЫЙ ПРАКТИКУМ

#### 3.1. Решение задач по теме «Начала термодинамики, основные соотношения, термодинамические параметры»

##### Примеры решения задач

###### Задача 1

Какова величина работы  $A$ , совершаемой для сжатия в изотермических условиях  $m_{\text{арг}} = 100$  кг аргона с молекулярной массой  $M = 40$  и плотностью в диапазоне от 5 до 10 кг/м<sup>3</sup> при  $T = 600$  К? Каково изменение величины работы при условии, что давление  $P$  неизменно и равно исходному? Пусть газ подчиняется уравнению состояния идеального газа:  $PV = \nu RT$ , где  $P$  — давление, Па;  $V$  — объём, м<sup>3</sup>;  $\nu = \frac{m}{M}$  — количество вещества, моль;  $R = 8,314$  — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);  $m$  — масса вещества в граммах.

###### Решение

1. Если газ подчиняется уравнению состояния идеального газа, то при постоянной температуре, т. е. при изотермическом сжатии:

$$A_1 = - \int_{V_{\text{нач}}}^{V_{\text{кон}}} \left( \frac{\nu RT}{V} \right) dV = -\nu RT \ln \frac{V_{\text{кон}}}{V_{\text{нач}}}.$$

1.1. Найдём неизвестные члены данного соотношения:

$$\nu = \frac{100\,000}{40} = 2500 \text{ моль};$$

$$V_{\text{кон}} = \frac{m_{\text{арг}}}{\rho_2} = \frac{100}{10} = 10 \text{ м}^3;$$

$$V_{\text{нач}} = \frac{m_{\text{арг}}}{\rho_1} = \frac{100}{5} = 20 \text{ м}^3;$$

$$\frac{V_{\text{кон}}}{V_{\text{нач}}} = \frac{10}{20} = 0,5.$$

1.2. Найдём работу  $A_1$ :

$$A_1 = -2500 \cdot 8,314 \cdot 600 \cdot (-0,69) = 8,605 \cdot 10^6.$$

$$A_1 = 8,605 \cdot 10^6 \text{ Дж}.$$

2. Если давление при сжатии остаётся постоянным (изобарный процесс), то

$$A_2 = P_{\text{нач}}(V_{\text{нач}} - V_{\text{кон}}).$$

2.1. Найдём неизвестные члены данного соотношения:

$$P_{\text{нач}} = \frac{\nu RT}{V_{\text{нач}}} = \frac{2500 \cdot 8,314 \cdot 600}{20} = 623\,550 \text{ Па.}$$

2.2. Найдём работу  $A_2$ :

$$A_2 = 623\,550 \cdot (20 - 10) = 6,236 \cdot 10^6.$$

$$A_2 = 6,236 \cdot 10^6 \text{ Дж.}$$

*Ответ:* чтобы изотермически сжать 100 кг газообразного аргона при плотности  $5 \text{ кг/м}^3$  до плотности  $10 \text{ кг/м}^3$ , необходимо затратить  $8,605 \cdot 10^6 \text{ Дж}$ . При постоянном начальном давлении работа на сжатие будет равна  $6,236 \cdot 10^6 \text{ Дж}$ .

## Задача 2

Определите значение работы  $A$  по вытеснению атмосферы при испарении  $\nu_{\text{воды}} = 1$  кмоль воды в процессе кипения при нормальных условиях (температура кипения  $t = 100^\circ\text{C}$ ). Один кмоль пара при атмосферном давлении занимает объем, который приближённо определяется формулой  $V_{\text{пар}} = \nu RT/P$ . Молекулярная масса воды  $M = 18 \text{ г/моль}$ , удельный объем  $1/\rho_{\text{воды}}$  в жидком состоянии  $1 \text{ л/кг}$ .

### Решение

Вытеснение атмосферы при испарении 1 кмоль воды происходит при постоянном атмосферном давлении  $P_{\text{атм}} = 101\,325 \text{ Па}$ , тогда

$$A = P_{\text{атм}}(V_{\text{пар}} - V_{\text{вод}}),$$

где  $V_{\text{вод}}$  — объём кмоль воды в жидком состоянии,  $\text{м}^3$ .

Найдём неизвестные члены данного соотношения:

$$\nu_{\text{воды}} = 1 \cdot 1000 = 1000 \text{ моль};$$

$$t = 100^\circ\text{C} \text{ или } T = 100 + 273 = 373 \text{ К};$$

$R = 8,314 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$  — универсальная газовая постоянная.

Тогда

$$\nu_{\text{пар}} = \frac{1000 \cdot 8,314 \cdot 373}{101\,325} = 30,6 \text{ м}^3.$$

$$V_{\text{вод}} = \frac{m_{\text{вод}}}{\rho_{\text{вод}}}, \text{ м}^3,$$

где  $m_{\text{вод}} = \nu_{\text{вод}} \cdot M = 1 \cdot 18 = 18 \text{ кг}$ ;  $\rho_{\text{вод}} = 1 \text{ кг/л} = 1 \text{ кг/дм}^3 = 1000 \text{ кг/м}^3$ .

$$V_{\text{вод}} = \frac{18}{1000} = 0,018 \text{ м}^3.$$

Найдём работу  $A$ :

$$A = 101\,325(30,6 - 0,018) = 3,099 \cdot 10^6 \text{ Дж.}$$

*Ответ:* значение работы  $A$  по вытеснению атмосферы при испарении 1 кмоль воды при кипении при нормальных условиях составляет  $3,099 \cdot 10^6 \text{ Дж}$ .



### Задача 3

В изолированную емкость, где находится вода с массой  $m_{\text{воды}} = 1$  кг и температурой  $t_{\text{воды}} = 20^\circ\text{C}$ , добавляют  $V_{\text{ртути}} = 0,7$  л ртути с  $T = 400$  К, плотностью  $\rho_{\text{ртути}} = 13,5$  г/см<sup>3</sup> и удельной теплоёмкостью  $C_{\text{ртути}} = 0,033$  кал/(г·К). Какова будет  $t_{\text{смеси}}$  в емкости после установления теплового равновесного состояния?

#### Решение

Известно, что количество теплоты  $\delta Q$ , необходимое для нагревания тела, зависит от его удельной теплоёмкости  $C$ , массы  $m$ , а также изменения его температуры  $\Delta T$ :  $\delta Q = C m \Delta T$ .

При смешивании двух жидкостей с разной температурой после достижения теплового равновесия очевидно, что температура каждой из них будет одинаковой величины ( $T_p$ ) и что необходимое количество теплоты для каждой жидкости будет одинаковым ( $\delta Q_1 = \delta Q_2$ ), тогда

$$\begin{aligned}\delta Q_1 = \delta Q_{\text{воды}} &= C_{\text{воды}} m_{\text{воды}} (t_{\text{смеси}} - t_{\text{воды}}) = \delta Q_{\text{ртути}} = \\ &= C_{\text{ртути}} m_{\text{ртути}} (t_{\text{ртути}} - t_{\text{смеси}}) = \delta Q_2.\end{aligned}$$

Приведём все члены равенства к одинаковой размерности:

$$m_{\text{воды}} = 1 \text{ кг} = 1000 \text{ г}, \quad t_{\text{воды}} = 20^\circ\text{C}, \quad C_{\text{воды}} = 1 \text{ кал}/(\text{г}\cdot\text{К});$$

$$m_{\text{ртути}} = V_{\text{ртути}} \cdot \rho_{\text{ртути}} = 0,7 \cdot 1000 \cdot 13,5 = 9450 \text{ г},$$

$$t_{\text{ртути}} = 400 - 273 = 127^\circ\text{C}, \quad C_{\text{ртути}} = 0,033 \text{ кал}/(\text{г}\cdot\text{К}).$$

Тогда

$$1 \cdot 1000 \cdot (t_{\text{смеси}} - 20) = 0,033 \cdot 9450 \cdot (127 - t_{\text{смеси}});$$

$$1000 \cdot (t_{\text{смеси}} - 20) = 311,85 \cdot (127 - t_{\text{смеси}});$$

$$1000 \cdot t_{\text{смеси}} - 20\,000 = 39604,95 - 311,85 \cdot t_{\text{смеси}};$$

$$1311,85 \cdot t_{\text{смеси}} = 59604,95;$$

$$t_{\text{смеси}} = 45,44^\circ\text{C}.$$

*Ответ:* температура смеси в сосуде после достижения теплового равновесия будет равна  $45,44^\circ\text{C}$ .

### Задача 4

Полное сгорание  $\nu_{\text{CH}_4} = 1$  моль = 1 моль метана происходит при дополнительном доступе 10 моль воздуха ( $\nu_{\text{воздух}}$ ), при этом выделяется  $Q_{\text{CH}_4} = 212,8$  ккал тепла. Другими словами, 212,8 ккал требуется передать среде, чтобы охладить продукты сгорания до начальной температуры метана и воздуха. В адиабатическом процессе горения смеси (потери тепла в окружающую среду отсутствуют) из 1 моль метана и 10 моль воздуха образуются 11 моль продуктов сгорания с эффективной молярной теплоёмкостью  $C_{\text{смеси}}$ , равной 10 кал/(моль·К). Какова конечная температура смеси  $T_{\text{кон}}$ , если начальная  $T_{\text{нач}}$  равна 300 К?

#### Решение

Из условия задачи 212,8 ккал требуется передать среде, чтобы охладить продукты сгорания до начальной температуры метана и воздуха, тогда

$$Q_{CH_4} = C_{\text{смеси}} \cdot \nu_{CH_4} (T_{\text{кон}} - T_{\text{нач}}).$$

Приведём все члены равенства к одинаковой размерности:

$$Q_{CH_4} = 212,8 \text{ ккал} = 212\,800 \text{ кал.}$$

Тогда

$$212\,800 = 10 \cdot 11(T_{\text{кон}} - 300);$$

$$T_{\text{кон}} = 2235 \text{ К.}$$

*Ответ:* конечная температура смеси одного моля метана и десяти моль воздуха после сгорания метана при условии, что начальная температура смеси была 300 К, будет равна 2235 К.

### Задача 5

Температура воздуха внутри холодильника  $t_{\text{вн}} = 7^\circ\text{C}$ , снаружи в комнате  $t_{\text{сн}} = 27^\circ\text{C}$ . При этом на привод двигателя тратится в среднем  $A_{\text{хол1}} = 100 \text{ Вт}\cdot\text{ч}$  электрической энергии. Холодильник освещается внутри и при закрытой его двери вследствие выхода из строя цепи размыкания при закрывании двери. Затраты электроэнергии после поломки увеличились до  $A_{\text{хол2}} = 105 \text{ Вт}\cdot\text{ч}$ . Принимая, что полный холодильный коэффициент  $k_1$  в 2 раза ниже по сравнению с идеальной машиной Карно. Требуется рассчитать мощность лампы освещения  $A_{\text{лам}}$  при условии, что вся ее мощность в холодильнике рассеивается в виде тепловой энергии.

#### Решение

Холодильный коэффициент вычисляется по следующему выражению:

$$k = \frac{Q_2}{A} = \frac{T_2}{T_1 - T_2},$$

где  $Q_2$  — тепловая энергия, рассеиваемая в холодильнике, Дж;  $A$  — оплачиваемые затраты электроэнергии в нем, Дж;  $T_2, T_1$  — температура в нем и в комнате соответственно, К.

Приведём все члены этого равенства к нужной размерности:

$$T_2 = t_{\text{вн}} + 273\text{К}; T_1 = t_{\text{сн}} + 273\text{К}.$$

Тогда

$$k = \frac{280}{300 - 280} = \frac{280}{20} = 14.$$

Так как по условию задачи  $k_1 = 1/2k$ , тогда

$$\frac{Q_2}{A} = \frac{14}{2} = 7 \Rightarrow Q_2 = 7A.$$

В случае, когда лампочка была исправной,  $A = A_{\text{хол1}}$ . Учитывая, что  $1 \text{ Вт}\cdot\text{ч} = 3600 \text{ Дж}$ :

$$Q_2 = 100 \cdot 3600 \cdot 7 = 2\,520\,000 \text{ Дж.}$$

В случае, когда лампочка начала гореть непрерывно,  $Q_2$  стало больше на величину рассеивания теплоты от излучения лампочки, тогда

$$\frac{Q_2 + x}{A_{\text{хол2}}} = 7.$$

Из условия задачи нам известно, что мощность лампы полностью рассеивается в холодильнике в качестве тепловой энергии, тогда  $x = A_{\text{ламп}}$ .

Найдём  $A_{\text{ламп}}$ :

$$\begin{aligned} \frac{Q_2 + A_{\text{ламп}}}{A_{\text{хол2}}} &= \frac{2\,520\,000 + A_{\text{ламп}}}{105 \cdot 3600} = \frac{2\,520\,000 + A_{\text{ламп}}}{378\,000} = 7 \Rightarrow \\ \Rightarrow 2\,520\,000 + A_{\text{ламп}} &= 7 \cdot 378\,000 = 2\,646\,000 \Rightarrow \\ \Rightarrow A_{\text{ламп}} &= 126\,000 \text{ Дж} = \frac{126\,000}{3600} = 35 \text{ Вт} \cdot \text{ч}. \end{aligned}$$

*Ответ:* мощность электрической лампочки для внутреннего освещения холодильника равна 35 Вт·ч.

### Задача 6

Айсберг с  $m_{\text{айсб}} = 10^8$  кг,  $t_{\text{айсб}} = 0^\circ\text{C}$  движется в течении Гольфстрим с  $t_{\text{океан}} = 15^\circ\text{C}$ . Рассчитайте, какова величина работы  $A_{\text{тепл маш}}$  тепловой машины, в которой нагревающим агентом является океан, а айсберг — холодильником, при условии, что вся тепловая энергия, затрачиваемая на таяние льда, будет тепловым сбросом. Теплота плавления льда  $r_{\text{плав}} = 80$  кал/г, а парообразования —  $r_{\text{испар}} = 540$  кал/г.

### Решение

Из условия задачи известно, что при плавлении 1 г льда поглощается 80 кал теплоты, или  $80 \cdot 4,186 = 335$  Дж. Следовательно, 1 кг льда может поглотить 80 ккал теплоты, или  $80 \cdot 4186 = 334\,880$  Дж. Тогда  $10^8$  кг льда может поглотить  $334\,880 \cdot 10^8 = 3,35 \cdot 10^{13}$  Дж.

В соответствии с формулами (1.45) и (1.46) КПД тепловой машины равен

$$\eta_{\text{карно}} = \frac{A}{Q_2} = \frac{T_1 - T_2}{T_2},$$

где  $Q_2$  — рассеивание тепловой энергии или, в данном случае, тепловой сброс, Дж;  $A$  — работа, которую может произвести тепловая машина при данных температурных условиях, Дж;  $T_1$  — температура океана, К;  $T_2$  — температура айсберга, К.

Приведём все члены этого равенства к нужной размерности:

$$T_1 = t_{\text{океан}} + 273 \text{ К}; \quad T_2 = t_{\text{айсб}} + 273 \text{ К}.$$

Тогда

$$A_{\text{тепл маш}} = Q_2 \frac{T_1 - T_2}{T_2} = 3,35 \cdot 10^{13} \frac{15}{273} = 1,84 \cdot 10^{12} \text{ Дж}.$$

*Ответ:*  $A_{\text{тепл маш}} = 1,84 \cdot 10^{12}$  Дж.

### Задача 7

ТСЖ предложило жильцам многоквартирного дома покупать тепловые насосы с КПД  $\eta_{\text{насоса}}$ , составляющим 30% от КПД идеальной машины Карно. В доме поддерживается  $t_{\text{пом}} = 20^\circ\text{C}$ . Необходимо найти  $t$  воздуха на улице, при которой теплонасос конкурентоспособен по отношению к обогревателю на жидком топливе. Принять, что обогреватель преобразует 80% теплоты сжигания нефти  $Q_{\text{сгор.топл}}$  в тепловую энергию  $Q_{\text{обог.}}$ . Допускаем, что энергокомпания преобразует приблизительно 40%  $Q_{\text{сгор.топл}}$  в электрическую энергию  $A_{\text{потр.}}$ . Другими словами, требуется найти значение внешней температуры  $t_{\text{окр.}}$ , при которой тепловая энергия теплонасоса, полученная на электрической станции при сгорании литра нефти, станет равна тепловой энергии при сгорании в обогревателе такого же количества нефти.

#### Решение

При условии работы теплонасоса с КПД, составляющим 30% от КПД идеальной машины Карно, можно использовать выражение (1.45):

$$\frac{Q_1}{A} = 0,3 \frac{T_1}{T_1 - T_2},$$

где  $Q_1$  — удельная тепловая энергия, переносимая в область с более высокой температурой, т. е.  $T_1$ , Дж/л;  $A$  — получаемая обогревателем энергия на производство выделяемой теплоты в область с более высокой температурой, Дж/л;  $T_1$  — в доме, К;  $T_2$  — на улице, К.

Приведём все члены этого равенства к нужной размерности:

$$T_1 = t_{\text{пом}} + 273,16 \text{ К}; \quad T_2 = t_{\text{окр}} + 273,16 \text{ К}.$$

Согласно условиям задачи:

$$Q_1 = Q_{\text{обг}} = 0,8 \cdot Q_{\text{сгор.топл}}; \quad A = A_{\text{потр}} = 0,4 \cdot Q_{\text{сгор.топл}}.$$

Подставим в это выражение необходимые для вычисления величины и найдём значение  $T_2$ :

$$\begin{aligned} \frac{0,8 \cdot Q_{\text{сгор.топл}}}{0,4 \cdot Q_{\text{сгор.топл}} \cdot 0,3} &= \frac{293,16}{293,16 - T_2} \Rightarrow \\ \Rightarrow T_2 &= 249,14 \text{ К}. \end{aligned}$$

Зная, что  $T_2 = t_{\text{окр}} + 273,16 \text{ К}$ , найдём  $t_{\text{окр.}}$ :

$$t_{\text{окр}} = 249,14 - 273 = -23,86^\circ\text{C}.$$

Ответ:  $t_{\text{окр}} = -23,86^\circ\text{C}$ .

### Задача 8

Рассчитать механический эквивалент тепловой энергии  $J_{\text{возд.}}$ , Дж/кал, для воздушной среды в нормальных условиях ( $T, P$ ), применив газовую постоянную  $R$  при плотности воздуха  $\rho_{\text{возд}} = 0,00129 \text{ г/см}^3$ , удельной изобарной теплоёмкости  $C_p = 0,238 \text{ кал/(г·К)}$  и коэффициенте Пуансона  $\gamma = C_p/C_v = 1,41$ . Допускаем, что воздух по характеристикам близок к идеальному газу с мольным объемом, равным 22,4 л/моль.

### Решение

$R$ , Дж/(моль·К), возможно рассчитать из уравнения состояния идеального газа:  $PV = RT$ . Эта константа может иметь единицу измерения и кал/(моль·К), если использовать уравнение Майера (1.17):

$$R' = C_p - C_v.$$

Механический эквивалент тепла  $J_{\text{возд}}$ , Дж/кал:

$$J_{\text{возд}} = R/R'.$$

Для нахождения величины  $R$ , Дж/(моль·К), необходимо  $t$ ,  $P$ ,  $V$  привести в соответствие с системой СИ:

$$t = 0^\circ\text{C} = 0 + 273 = 273 \text{ K};$$

$$P = 101\,325 \text{ Па};$$

$$V = 22,4 \text{ л} = 0,001 \text{ м}^3 \cdot 22,4 \text{ л} = 0,0224 \text{ м}^3.$$

$$\text{Тогда: } R = \frac{101\,325 \cdot 0,0224}{273} = 8,314 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Удельную теплоёмкость при постоянном давлении  $C_p$  можно представить как молярную  $C_p$ , делённую на массу (г/моль) моля воздуха:

$$m = \rho V = 0,00129 \cdot 0,0224 \cdot 10^6 = 28,896 \text{ г/моль};$$

$$C_p = c_p \cdot m = 0,238 \cdot 28,896 = 6,88 \text{ кал/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Молярная теплоёмкость при постоянном объёме равна

$$C_v = \frac{C_p}{\gamma} = \frac{6,88}{1,41} = 4,88 \text{ кал/(моль} \cdot \text{К)},$$

следовательно:

$$R' = C_p - C_v = 6,88 - 4,88 = 2 \text{ кал / (моль} \cdot \text{К)}.$$

Теперь можно вычислить механический эквивалент тепла  $J_{\text{возд}}$ , Дж/кал для воздуха при нормальных температуре и давлении:

$$J_{\text{возд}} = R/R' = \frac{8,314}{2} = 4,16 \text{ Дж/кал}.$$

*Ответ:* механический эквивалент тепла для воздуха при нормальных температуре и давлении равен 4,16 Дж/кал.

### Задача 9

Приближённо можно принять воздух как бинарную смесь кислорода  $\text{O}_2$  и азота  $\text{N}_2$  с массовым содержанием в ней кислорода  $M_{\text{O}_2} = 23\%$  и азота  $M_{\text{N}_2} = 77\%$ . Удельная теплоёмкость  $\text{O}_2$  при  $V = \text{const}$   $C_{V \text{ O}_2} = 0,158 \text{ кал/(г} \cdot \text{К)}$ , а азота —  $C_{V \text{ N}_2} = 0,176 \text{ кал/(г} \cdot \text{К)}$ . Рассчитать изобарную теплоёмкость данной смеси  $C_{V \text{ возд}}$  в Дж/(кг·К).

### Решение

В области средних значений температуры внутренняя энергия при смешении идеальных газов при их химической нейтральности получается суммированием внутренних энергий составляющих смеси и справедливо соотношение

$$U_i = n_i C_{Vi} T,$$

где  $U$  — внутренняя энергия вещества, Дж;  $n_i$  — число молей  $i$ -го компонента;  $C_v$  — молярная теплоёмкость, Дж/(моль·К);  $T$  — абсолютная температура, К.

Обозначим массу  $i$ -й газовой составляющей как  $M_i$ , а её изобарную удельную теплоёмкость —  $C_{Vi}$ , тогда

$$MdU = \sum_i M_i C_{Vi} dT,$$

где  $M = \sum_i M_i$  — общая масса смеси, кг;  $U$  — удельная массовая внутренняя энергия, Дж/кг.

Теплоёмкость смеси при постоянном объёме определяется соотношением

$$C_V = \frac{dU}{dT} = \sum_i \frac{M_i C_{Vi} dT}{MdT} = \sum_i \frac{M_i C_{Vi}}{M}.$$

Для воздуха получим

$$C_{V \text{ возд}} = \frac{M_{O_2} C_{VO_2}}{M} + \frac{M_{N_2} C_{VN_2}}{M}.$$

Если общую массу принять за 100 кг, тогда в соответствии с условиями задачи  $M_{O_2} = 23$  кг, а  $M_{N_2} = 77$  кг. Приведём в соответствие с системой СИ величины  $C_{VO_2}$  и  $C_{VN_2}$ :

$$C_{VO_2} = 0,158 \text{ кал}/(\text{г} \cdot \text{К}) = \frac{0,158 \cdot 4,186}{0,001} = 661,4 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К});$$

$$C_{VN_2} = 0,176 \text{ кал}/(\text{г} \cdot \text{К}) = \frac{0,176 \cdot 4,186}{0,001} = 736,7 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К}).$$

Тогда

$$C_{V \text{ возд}} = 0,23 \cdot 661,4 + 0,77 \cdot 736,7 = 152,1 + 567,3 = 719,4 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К}).$$

*Ответ:* удельная теплоёмкость воздуха при постоянном объёме равна 719,4 Дж/(кг·К).

### Задача 10

Зависимость объёма воды  $V_{\text{воды}}$ , см<sup>3</sup>/моль, от давления  $P$  в интервале от 0 до 1000 ат при температуре  $t_{\text{воды}} = 25^\circ\text{C}$  можно математически описать следующим выражением:  $V_{\text{воды}} = a + bP + cP^2$ , где  $a$ ,  $b$ ,  $c$  — эмпирические коэффициенты.

При этом

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = d + eP, \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{К}),$$

где  $d, e$  также являются эмпирическими коэффициентами.

Коэффициенты уравнений равны

$$a = 18,066, b = -715 \cdot 10^{-6}, c = 46 \cdot 10^{-9}, d = 0,0045, e = 0,0045.$$

Необходимо определить работу  $A_{\text{сж}}$  в Дж/кг, необходимую для сжатия 1 моль воды от 1 до 1000 ат при 25°C, и найти изменение удельной внутренней энергии воды  $\Delta U$  в Дж/кг.

### Решение

Из условия задачи объём воды определяется по зависимости

$$V_{\text{воды}} = a + bP + cP^2$$

Малое приращение объёма воды при сжатии, т. е.  $\frac{dV_{\text{воды}}}{dP}$ :

$$dV_{\text{воды}} = (b + 2cP)dP.$$

Как известно, работа находится из соотношения  $A = PdV$ :

$$A_{\text{сж}} = -\int PdV_{\text{воды}},$$

где знак «-» указывает на сжатие.

Имеем

$$\begin{aligned} A_{\text{сж}} &= -\int (Pb + 2cP^2) dP = -\left(\frac{bP^2}{2} + \frac{2cP^3}{3}\right) \Bigg|_{1000}^0 = \\ &= -\left(-\frac{715 \cdot 10^{-6} \cdot 1000^2}{2} + \frac{2 \cdot 46 \cdot 10^{-9} \cdot 1000^3}{3}\right) = \\ &= 326,83 (\text{ат} \cdot \text{см}^3)/\text{моль} = 32 \text{ Дж/моль}. \end{aligned}$$

Для воды 1 Дж/г = 18 Дж/моль, поэтому

$$A_{\text{сж}} = 32 \text{ Дж/моль} = 1,78 \text{ Дж/г} = 1780 \text{ Дж/кг}.$$

Если при сжатии поглощается некоторое количество тепла  $Q$ , то приращение внутренней энергии имеет вид:  $\Delta U = A + Q$ .

Приращение внутренней энергии происходит при сжатии и при постоянной температуре, тогда

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T - P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T.$$

Для квазистатического процесса:

$$Q = \int TdS = T \int dS = T \int \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP.$$

Используем соотношение Максвелла:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P,$$

тогда

$$Q = -T \int \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP,$$

подставив из условия задачи  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = d + eP$ , получим

$$\begin{aligned} Q &= -T \int (0,0045 + 0,0000014P) dP = -T \left( \int 0,0045 dP + \int 0,0000014P dP \right) = \\ &= -T \left( 0,0045P + \frac{0,0000014P^2}{2} \right) \Big|_{1000}^0 = -T(4,5 + 0,7) = -(25 + 273) \cdot (4,5 + 0,7) = \\ &= -1549,6 \frac{\text{ат} \cdot \text{см}^3}{\text{моль}} = -8400 \frac{\text{Дж}}{\text{кг}}. \end{aligned}$$

Теперь найдём изменение удельной внутренней энергии:

$$\Delta U = 1780 - 8400 = -6620 \text{ Дж/кг}.$$

*Ответ:* работа, необходимая для сжатия 1 моль воды от 1 до 1000 атм при 25°C, равна 1780 Дж/кг, и изменение её удельной внутренней энергии равно  $\Delta U = -6620$  Дж/кг.

### Задача 11

Примем обозначение удельной теплоёмкости какого-либо твердого вещества с массой  $M$   $c_{\text{ТВ}}$ , а жидкого —  $c_{\text{ж}}$ . При  $T_0$  происходит фазовое превращение твердообразного вещества в жидкую фазу, при этом скрытая тепловая энергия фазового перехода  $Q_0$ . Допустим независимость теплоёмкости от  $T$ , при таком допущении для переохлаждённой жидкой фазы теплоемкость тоже равна  $c_{\text{ж}}$ . Надо рассчитать энтропийный прирост  $\Delta S$  при  $T_1$  в переохлаждённом состоянии в жидком и твёрдом виде при той же  $T$ , понимая что  $T_1 < T_0$ . Графически представить переход из начального в конечное состояние в  $S$ – $T$ -диаграмме.

#### Решение

1. Представим стадии преобразования вещества при  $T_1$  из твёрдого в жидкое состояние при переохлаждении.

1.1. Твёрдое вещество массой  $M$  нагревается до температуры  $T_0$ . Вычислим приращение энтропии  $\Delta S_{1-2}$ :

$$\Delta S_{1-2} = \int_{T_1}^{T_0} \frac{\delta Q}{T},$$

где  $\delta Q = Mc_{\text{ТВ}}dT$ .

Тогда

$$\Delta S_{1-2} = \int_{T_1}^{T_0} \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_1}^{T_0} \frac{Mc_{\text{ТВ}}dT}{T} = Mc_{\text{ТВ}} \int_{T_1}^{T_0} \frac{dT}{T} = Mc_{\text{ТВ}} \ln \frac{T_0}{T_1}.$$



1.2. Твёрдое тело при температуре  $T_0$  меняет своё агрегатное состояние. Вычислим приращение энтропии  $\Delta S_{2-3}$  при этом изотермическом процессе:

$$\Delta S_{2-3} = \frac{MQ_0}{T_0}.$$

1.3. Жидкость охлаждается, не меняя своего агрегатного состояния от температуры  $T_0$  до  $T_1$ . Вычислим приращение энтропии  $\Delta S_{3-4}$ :

$$\Delta S_{3-4} = \int_{T_0}^{T_1} \frac{\delta Q}{T} = - \int_{T_0}^{T_1} \frac{Mc_{\text{ж}} dT}{T} = Mc_{\text{ж}} \ln \frac{T_1}{T_0},$$

где  $\delta Q = -Mc_{\text{ж}}dT$  (теплота отводится); так как  $T_1 < T_0$ , то  $\ln \frac{T_1}{T_0} < 0$ .

Учитывая, что  $\ln x = -\ln \frac{1}{x}$ , в итоге получим  $\Delta S_{3-4} = -Mc_{\text{ж}} \ln \frac{T_0}{T_1}$ .

Таким образом, приращение энтропии вещества  $\Delta S$  в разных агрегатных состояниях при температуре  $T_1$  будет равно

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_{1-2} + \Delta S_{2-3} - \Delta S_{3-4}; \\ \Delta S &= \frac{MQ_0}{T_0} + Mc_{\text{тв}} \ln \frac{T_0}{T_1} - Mc_{\text{ж}} \ln \frac{T_0}{T_1} = \frac{MQ_0}{T_0} + M \ln \frac{T_0}{T_1} (c_{\text{тв}} - c_{\text{ж}}) > 0. \end{aligned}$$

Следовательно, у переохлаждённой жидкости при температуре  $T_1$  значение энтропии выше, чем у того же вещества в твёрдом состоянии при этой же температуре.

2. Зная, что  $\Delta S_{1-2} > 0$ ,  $\Delta S_{2-3} > 0$ ,  $\Delta S_{3-4} < 0$  и  $\Delta S > 0$ , можно схематично на диаграмме  $S$ – $T$  показать переход вещества из начального твёрдого в переохлаждённое жидкое состояние (рис. 3.1).

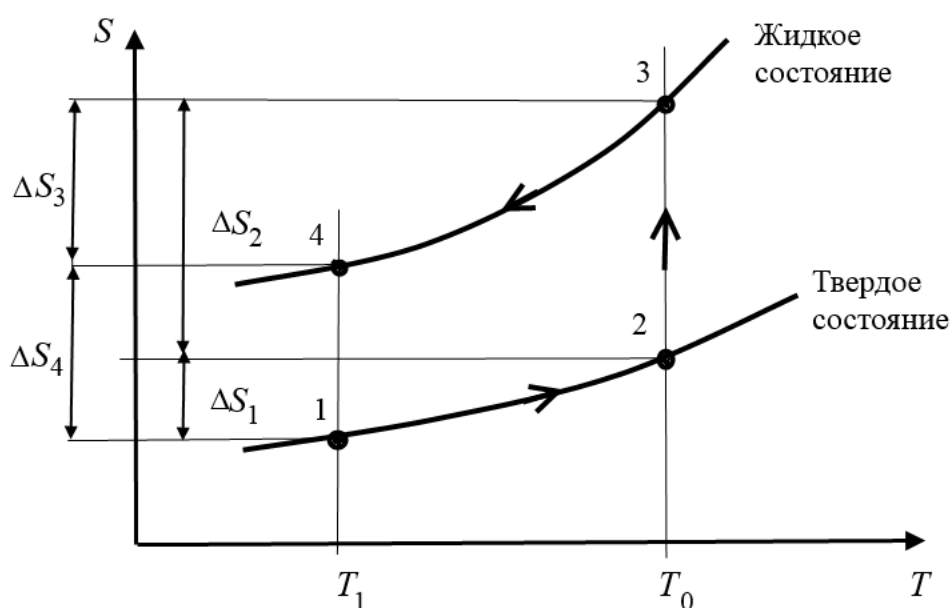


Рис. 3.1

Изменение системы энтропии в условиях задачи 11

Ответ:  $\Delta S = \frac{MQ_0}{T_0} + M \ln \frac{T_0}{T_1} (c_{\text{тв}} - c_{\text{ж}}).$

## Задача 12

Вычислите и проведите сравнительную оценку энтропийного роста  $\Delta S_{\text{рез}}$ , Дж/(моль·К), при плавлении и парообразовании веществ, приведенных в таблице 3.1.

Таблица 3.1

Исходные данные

Вещество	Формула	Молярная масса	Температура плавления	Теплота плавления	Температура кипения	Теплота испарения
		М, г/моль	$t_{\text{пл}}$ , °С	$r_{\text{пл}}$ , кал/г	$t_{\text{пар}}$ , °С	$r_{\text{пар}}$ , кал/г
Водород	H <sub>2</sub>	2	259	13,8	-253	108
Метан	CH <sub>4</sub>	16	-183	14,0	-159	138
Хлороформ	CHCl <sub>3</sub>	119	-64	17,6	62	59
н-Гептан	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	100	-91	33,8	98	76
Этиленгликоль	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	62	-12	43,3	197	191
Вода	H <sub>2</sub> O	18	0	79,7	100	540
Бензол	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	78	6	30,5	80	94
Нафталин	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	128	80	35,1	218	76
Сера	S <sub>2</sub> (обычн.)	64	119	9,2	316	362

### Решение

1. Приведём расчётные формулы:

$$\Delta S_{\text{пл}} = \frac{M \cdot \Delta r_{\text{пл}}}{273 + t_{\text{пл}}}, \text{ кал/}(\text{моль} \cdot \text{К});$$

$$\Delta S_{\text{пар}} = \frac{M \cdot \Delta r_{\text{пар}}}{273 + t_{\text{пар}}}, \text{ кал/}(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Переведем в систему СИ:

$$\Delta S_{\text{пл}} = 4,187 \frac{M \cdot \Delta r_{\text{пл}}}{273 + t_{\text{пл}}}, \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{К});$$

$$\Delta S_{\text{пар}} = 4,187 \frac{M \cdot \Delta r_{\text{пар}}}{273 + t_{\text{пар}}}, \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{К});$$

$$\Delta S_{\text{рез}} = \Delta S_{\text{пар}} - \Delta S_{\text{пл}}, \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

2. Для каждого вещества рассчитаем необходимые значения по формулам. Приведём пример расчёта для водорода:

$$\Delta S_{\text{пл}} = \left( \frac{2 \cdot 13,8}{273 - 259} \right) \cdot 4,187 = 8,25 \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{К});$$

$$\Delta S_{\text{пар}} = \left( \frac{2 \cdot 108}{273 - 253} \right) \cdot 4,187 = 45,22 \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{К});$$

$$\Delta S_{\text{рез}} = 45,22 - 8,25 = 36,97 \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

3. Представим полученные результаты в табулированном виде (табл. 3.2).

Таблица 3.2

Расчётные данные

Вещество	Формула	$\Delta S_{\text{пл}}$	$\Delta S_{\text{пар}}$	$\Delta S_{\text{рез}}$
		(Дж/(моль·К))	(Дж/(моль·К))	(Дж/(моль·К))
Водород	H <sub>2</sub>	8,25	45,22	36,97
Метан	CH <sub>4</sub>	10,42	81,09	70,67
Хлороформ	CHCl <sub>3</sub>	41,96	87,75	45,79
н-Гептан	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	77,76	85,77	8,01
Этиленгликоль	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	43,07	105,49	62,42
Вода	H <sub>2</sub> O	22	109,11	87,11
Бензол	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	35,7	86,97	51,27
Нафталин	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	53,29	82,96	29,67
Сера	S <sub>2</sub> (обычн.)	6,29	164,69	158,4

Ответ: см. таблицу 3.2.

### Задача 13

При атмосферном давлении и 0°C теплота плавления льда  $r_{\text{пл}}$  равна 1436,3 кал/моль, а парообразование при 100°C  $r_{\text{пар}} = 9717,1$  кал/моль. Учитывая, что средняя удельная теплоёмкость воды  $c$  между 0 и 100°C равна 18,046 кал/(моль·К), необходимо рассчитать разницу энтропий 1 моля льда  $S_{\text{льда}}$  при атмосферном давлении и 0°C и моля пара  $S_{\text{пар}}$  при 100°C.

#### Решение

Из постановки задачи следует, что присутствуют три этапа преобразования воды из льдообразного в парообразное состояние. Энтропийный прирост равен

$$\Delta S = S_{\text{пар}} - S_{\text{льда}} = \int \frac{\delta Q}{T},$$

здесь знак интеграла обуславливает расчет суммарной поглощенной тепловой энергии  $\delta Q$ , отнесенной к  $T$  на каждом этапе квазистатического преобразования из льдообразного ( $P = 1$  атм,  $t = 0^\circ\text{C}$ ) в парообразное состояние ( $P = 1$  атм,  $t_{\text{пар}} = 100^\circ\text{C}$ ).

Рассмотрим все из перечисленных выше этапов.

1. Преобразование льда в воду при  $t = 0^\circ\text{C}$ :

$$\Delta S_{\text{лёд-вода}} = \frac{\delta Q}{0 + 273} = \frac{1436,3}{273} = 5,26 \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{К}} = 22,02 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

2. Нагревание воды от  $t = 0^\circ\text{C}$  до  $t = 100^\circ\text{C}$ :

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{нагрев}} &= \int_{0+273}^{100+273} \frac{\delta Q}{T} = \int_{273}^{373} \frac{c}{T} dT = 18,046 \ln \frac{373}{273} = 5,63 \text{ кал/}(\text{моль} \cdot \text{К}) = \\ &= 5,63 \cdot 4,187 = 23,57 \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{К}). \end{aligned}$$

3. Парообразование при  $t_{\text{пар}} = 100^\circ\text{C}$ :

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{вода-пар}} &= \frac{\delta Q}{100 + 273} = \frac{9717,1}{373} = 26,05 \text{ кал/}(\text{моль} \cdot \text{K}) = \\ &= 26,05 \cdot 4,187 = 109,07 \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{K}).\end{aligned}$$

Суммарный прирост энтропии:

$$\begin{aligned}\Delta S &= \Delta S_{\text{лёд-вода}} + \Delta S_{\text{нагрев}} + \Delta S_{\text{вода-пар}}; \\ \Delta S &= 22,02 + 23,57 + 109,07 = 154,66 \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{K}).\end{aligned}$$

*Ответ:* энтропийная разность составляет 154,66 Дж/(моль·K).

### Задача 14

Айсберг, имеющий массу  $m = 10^8$  кг и  $t = 0^\circ\text{C}$ , движется в течении Гольфстрим с  $t_0 = 20^\circ\text{C}$ . Определить изменение энтропии Вселенной  $\Delta S$  при условии, что через несколько недель айсберг растаял и температура образовавшейся воды равна температуре океана. Теплота плавления льда  $r$  равна 79 ккал/кг, средняя теплоёмкость воды  $c_{\text{воды}}$  равна 1 ккал/(кг·K), плотность льда  $\rho$  равна 917 кг/м<sup>3</sup>, плотность воды  $\rho_{\text{воды}} = 1000$  кг/м<sup>3</sup>, газовая постоянная  $R$  равна 1,99 кал/(моль·K).

#### Решение

Согласно условиям задачи можно утверждать о наличии трёх этапов, влияющих на изменение энтропии Вселенной — таяние айсберга, изменение объёма айсберга, нагрев растаявшей воды до температуры океана.

Рассмотрим каждый процесс перехода отдельно.

1. Процесс таяния айсберга при  $P = 1$  атм,  $t = 0^\circ\text{C}$ . Приращение энтропии определяем:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{\delta Q}{T}.$$

Здесь знак интеграла обусловлен суммарной поглощенной тепловой энергии  $\delta Q$ , отнесенного к  $T$ .

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{лёд-вода}} &= \frac{\delta Q}{0 + 273} = \frac{r \cdot m}{273}; \\ \Delta S_{\text{лёд-вода}} &= \frac{79 \cdot 10^8}{273} = 2,89 \cdot 10^7 \text{ ккал/K}.\end{aligned}$$

2. Процесс изотермического изменения объёма айсберга в процессе таяния. В этом случае изменение энтропии согласно (1.57) и (1.61):

$$\begin{aligned}\Delta S_{\Delta V} &= \int_1^2 dS = R \ln \frac{V_2}{V_1}; \\ V_1 &= \frac{m}{\rho} = \frac{10^8}{917}; \quad V_2 = \frac{m}{\rho_{\text{воды}}} = \frac{10^8}{1000};\end{aligned}$$

$$R = 1,99 \frac{1000}{M_{\text{воды}}} = 1,99 \frac{1000}{18} = 110,56 \text{ кал}/(\text{кг} \cdot \text{К}) = 0,11 \text{ ккал}/(\text{кг} \cdot \text{К});$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{\Delta V} &= R \ln \frac{V_2}{V_1} = 0,11 \cdot m \cdot \ln \left( \frac{10^8 \cdot 917}{1000 \cdot 10^8} \right) = 0,11 \cdot 10^8 \ln 0,917 = \\ &= -0,095 \cdot 10^7 \text{ ккал}/\text{К}. \end{aligned}$$

3. Процесс изменения температуры объёма воды, образовавшейся в процессе таяния айсберга, до температуры океана. В этом случае изменение энтропии может быть вычислено из следующего соотношения:

$$\Delta S_T = \int_1^2 dS = c_{\text{воды}} \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

Тогда получим

$$\Delta S_T = c_{\text{воды}} \ln \frac{T_2}{T_1} = 1 \cdot 10^8 \ln \frac{293}{273} = \ln 1,073 \cdot 10^8 = 0,7 \cdot 10^7 \text{ ккал} / \text{К}.$$

Общий прирост энтропии:

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_{\text{лед-вода}} + \Delta S_{\Delta V} + \Delta S_T; \\ \Delta S &= (2,89 - 0,095 + 0,7) \cdot 10^7 = 3,5 \cdot 10^7 \text{ ккал} / \text{К}. \end{aligned}$$

*Ответ:* изменение энтропии Вселенной равно  $3,5 \cdot 10^7$  ккал/К.

### Задача 15

$\nu = 1$  кмоль газа расширяется вдвое при температуре 400 К и толкает поршень. Поршень соединен с электрогенератором, подающим ток на нагревание  $m = 10$  кг воды от  $T_{\text{нач}} = 300$  К до неопределенной итоговой  $T_{\text{кон}}$ . 1/3 суммарной работы  $A_{\text{полн}}$ , совершаемой газовой средой, затрачивается на преодоление  $P = 1$  атм, а оставшаяся доля  $A_{\text{нагр}}$  идет на повышение  $T$  воды. Необходимо рассчитать итоговую  $T_{\text{кон}}$  воды при условии, что её теплоёмкость  $C = 4200$  Дж/(кг·К), а также изменение энтропий воды и газовой фазы.

#### Решение

1. Известно из (1.26), что работа газа при изотермическом расширении определяется выражением

$$A_{\text{полн}} = R \Delta T \ln \frac{V_{\text{кон}}}{V_{\text{нач}}},$$

где  $R$  — газовая постоянная, равная 8314 Дж/(кмоль·К).

$$\text{Тогда } A_{\text{полн}} = 1 \cdot 8314 \cdot 400 \ln \frac{2V}{V} = 2\,304\,641 \text{ Дж}.$$

Согласно условиям задачи работа на нагревание воды составляет две трети полной работы, тогда вся работа на нагревание переходит в тепло, т. е.  $A_{\text{нагр}} = Q_{\text{нагр}}$ , тогда  $Q_{\text{нагр}} = C m \Delta T$ .

Отсюда  $\Delta T = \frac{Q_{\text{нагр}}}{Cm} = \frac{1\,536\,427}{4200 \cdot 10} = 36,6 \text{ К.}$

В итоге получаем  $T_{\text{кон}} = T_{\text{нач}} + \Delta T = 300 + 36,6 = 336,6 \text{ К.}$

2. Известно из (1.60), что изменение энтропии воды при её нагреве можно найти следующим образом:

$$\Delta S_{\text{вода}} = \int_1^2 dS = Cm \ln \frac{T_{\text{кон}}}{T_{\text{нач}}}, \text{ Дж/К.}$$

Тогда

$$\Delta S_{\text{вода}} = 4200 \cdot 10 \ln \frac{336,6}{300} = 44\,830 \text{ Дж/К.}$$

3. Известно из (1.60), что изменение энтропии газа при его расширении можно найти следующим образом:

$$\Delta S_{\text{газа}} = \int_1^2 dS = R\nu \ln \frac{V_{\text{кон}}}{V_{\text{нач}}}, \text{ Дж/К.}$$

Тогда

$$\Delta S_{\text{газа}} = 8314 \cdot 1 \cdot \ln 2 = 5761 \text{ Дж/К.}$$

*Ответ:* изменение энтропии воды равно 4830 Дж/кг, а изменение энтропии идеального газа при расширении будет равно 5761 Дж/кг.

### Задача 16

Идеальный газ нагревается от  $T_1$  до  $T_2$ . Как изменится его энтропия, если: а) давление постоянно и б) неизменен объем (согласно рис. 3.2)? Надо обосновать, что в первом варианте энтропийный прирост в  $a$  раз выше, чем во втором варианте.  $a = \frac{c_P}{c_V}$  — отношение удельных теплоёмкостей в изохорно-изобарном процессе.

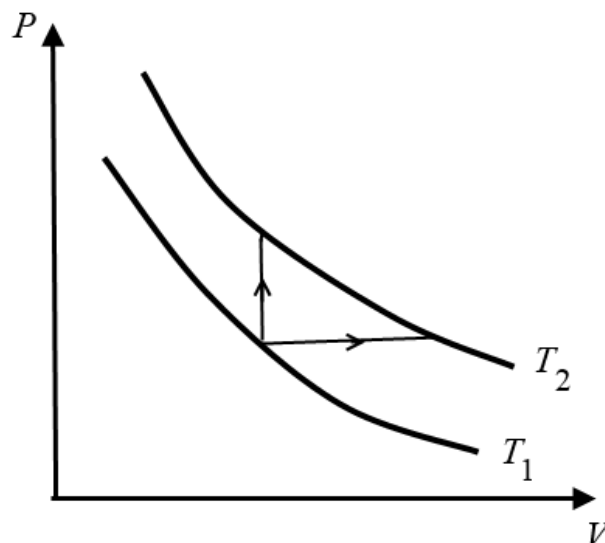


Рис. 3.2

### Решение

При условии квазистатического варьирования состояния идеальной газовой фазы, чему отвечают кривые на рисунке 3.3, справедливо выражение

$$\delta Q = C_V dT + PdV = C_P dT - VdP.$$

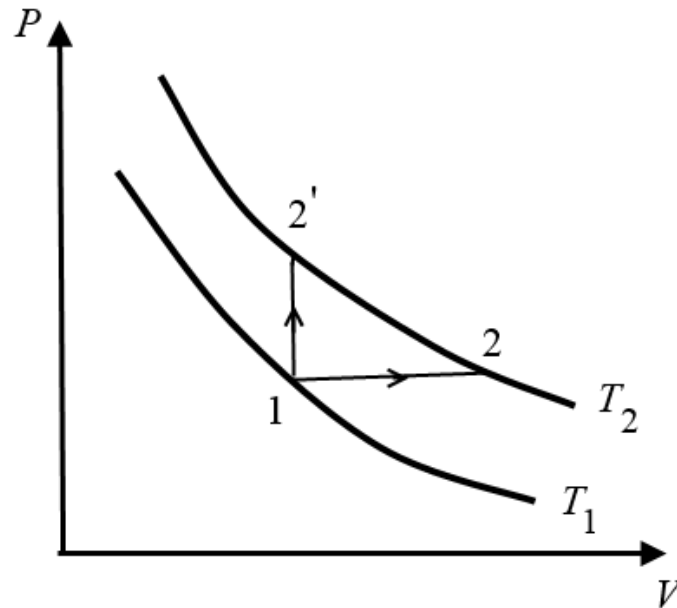


Рис. 3.3

Приращение энтропии  $\Delta S_{P=\text{const}}$  при постоянном давлении имеет вид:

$$\Delta S_{P=\text{const}} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P dT}{T},$$

а при постоянном объёме

$$\Delta S_{V=\text{const}} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V dT}{T}.$$

Следовательно, отношение приращений энтропии равно

$$\frac{\Delta S_{P=\text{const}}}{\Delta S_{V=\text{const}}} = \frac{C_P}{C_V} = a.$$

Отсюда  $\Delta S_{P=\text{const}} = a \cdot \Delta S_{V=\text{const}}$ , что и требовалось доказать.

### Задачи для самостоятельного решения

**Задача 17.** Предположим, что воздух подвергается охлаждению кондиционером, КПД которого в два раза меньше КПД идеальной машины Карно. Мощность электропривода кондиционера равна 1 кВт, при этом 90% преобразуется в механическую работу. Температура снаружи (на улице)  $T_{\text{вн}} = 313$  К. Стены помещения пропускают теплоту по закону  $700 (T_{\text{вн}} - T_{\text{внутр}})$ , Дж/с. Определите, какова при этих условиях минимальная температура, которой можно достичь в помещении.

**Задача 18.** В изолированной емкости находится 2,5 л воды в состоянии кипения. Далее в емкость поместили 20 пятидесятиграммовых ледяных кубиков

с  $T = -15^{\circ}\text{C}$ . Массовая удельная теплоемкость льда —  $0,5 \text{ кал}/(\text{г}\cdot\text{K})$ , теплота плавления —  $80 \text{ кал}/\text{г}$ . В какой фазе будет образованная смесь при достижении теплового равновесного состояния?

**Задача 19.** В двигателе, работающем на бензине, при сжигании  $1 \text{ л}$  выделяется примерно  $1860 \text{ кДж}$  тепловой энергии,  $40\%$  которой имеет возможность преобразования в механическую работу. Какая минимальная масса бензина необходима для автомашины с грузом массой  $40 \text{ т}$ , чтобы она набрала скорость  $80 \text{ км}/\text{ч}$  после начала движения?

**Задача 20.** В холодильнике средняя  $T = 3^{\circ}\text{C}$ , а снаружи  $30^{\circ}\text{C}$ . Потери тепловой энергии из комнаты в холодильник приблизительно равны  $8 \cdot 10^6 \text{ Дж}$ . Этого тепла достаточно для таяния ориентировочно  $24 \text{ кг}$  льда. Эту энергию необходимо вывести из холодильника для поддержания в нем  $T = 3^{\circ}\text{C}$ . Рассчитайте мощность (в Вт) холодильного аппарата при условии, что он является идеальной холодильной машиной Карно.

**Задача 21.** Разработчик заявляет о создании двигателя, потребляющего тепловую энергию со скоростью  $250 \text{ ккал}/\text{с}$  при  $T = 600 \text{ К}$ , отдающего ее при  $T = 300 \text{ К}$  мощностью  $875 \text{ л. с.}$  ( $1 \text{ л. с.} = 745,7 \text{ Вт}$ ). Обосновано ли с экономической точки зрения производство двигателя?

**Задача 22.** При организации отопления в доме на жидком топливе  $1 \text{ л}$  сгораемой нефти позволяет получить примерно  $40\,000 \text{ кДж}$  тепловой энергии. Допустим, что обогреватель может целенаправленно выдать  $70\%$  от этой энергии и есть возможность купить теплонасос, который имеет КПД на  $60\%$  меньше КПД идеальной машины Карно. Допустим, что средняя  $T$  воздуха на улице в отопительный сезон равняется  $0^{\circ}\text{C}$ , а внутри дома целесообразно иметь  $T = 20^{\circ}\text{C}$ . Какова экономически оправданная цена нефти при условии, что электрическая энергия стоит  $7 \text{ руб.}$  за  $1 \text{ кВт}\cdot\text{ч}$ , т. е. при какой стоимости нефти стоимость функционирования обеих систем будет равнозначной?

**Задача 23.** Тенденция к использованию тепла различных химико-технологических процессов для получения пара энергетических параметров проявляется в использовании жаропрочных сплавов при конструировании оборудования. Применение молибденового сплава позволило увеличить температуру проведения химического процесса с  $800$  до  $1100^{\circ}\text{C}$ . Насколько выгодно (в % от цены на топливо) применение такого материала для производства котельных и турбинных устройств на электрической станции, где для охлаждения применяют воду с  $T = 22^{\circ}\text{C}$ ?

**Задача 24.** В морозильном отсеке домашнего холодильного агрегата  $T = -32^{\circ}\text{C}$ . В летний период днем  $T$  окружающей холодильник среды составляет  $33,3^{\circ}\text{C}$ . Пусть холодильный коэффициент агрегата  $Q_2/W$  в десять раз меньше КПД идеальной (холодильной) машины Карно, где  $Q_2$  — тепловая энергия, выводимая из морозильного отсека, а  $W$  — совершаемая при этом работа электрических устройств. При условии, что электрическая энергия имеет цену  $10 \text{ руб.}$  за  $1 \text{ кВт}\cdot\text{ч}$ , какова цена получения  $100$  пятидесятиграммовых ледяных кубиков? Теплота плавления льда составляет  $80 \text{ кал}/\text{г}$ . Допускаем, что при установлении емкости с водой в холодильный агрегат ее  $T = 25^{\circ}\text{C}$ . Массовая удельная тепло-



емкость льдообразной среды равняется  $0,5 \text{ кал}/(\text{г}\cdot\text{К})$ , а у водной среды она в два раза больше.

**Задача 25.** Идеальная холодильная машина Карно функционирует между емкостями с  $T$ , равными  $0$  и  $100^\circ\text{C}$ .

а) Какое количество тепловой энергии (в Дж) получает высокотемпературная емкость при условии, что из низкотемпературной принимается  $1000 \text{ Дж}$ ?

б) Какое значение имеет холодильный коэффициент?

**Задача 26.** При извержении вулкана произошел выброс горячей породы (лавы) массой  $10^8 \text{ кг}$  при температуре  $2500 \text{ К}$ .  $T$  лавы снижается до  $T$  земной коры ( $300 \text{ К}$ ). Рассчитайте изменение энтропии: а) вынесенной вулканической породы; б) земной коры; в) всей Земли. Удельная массовая теплоемкость породы и земной коры составляет  $840 \text{ Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$ .

**Задача 27.** Идеальная холодильная машина Карно с рабочим телом в виде идеальной газовой среды отнимает тепловую энергию из резервуара с  $T = 7^\circ\text{C}$  и отдает при  $T = 27^\circ\text{C}$ . Насколько возрастет работа при условии, что в холодном отсеке  $T$  равна  $13^\circ\text{C}$ ?

## 3.2. Практическая работа № 1.

### Начала термодинамики, термодинамические функции и параметры

**Цель работы:** обобщить полученные знания по темам «Предмет термодинамики. Внутренняя энергия. Вычисление работы в термодинамике. Нулевой закон термодинамики. Шкала Кельвина» и «Количество теплоты. Теплоёмкость. Первый закон термодинамики. Теплота и энтальпия», овладеть методикой анализа полученных теоретических сведений и научиться применять их к решению конкретных практических задач равновесной термодинамики, использовать их в профессиональной деятельности.

**Задание:** для указанного номера варианта привести требуемое доказательство теоретического положения. Каждая из предложенных задач имеет несколько вариантов решения. Необходимо найти один и обосновать свою точку зрения.

#### Порядок выполнения задания

Студенты заранее, до проведения аудиторного занятия, должны самостоятельно провести анализ литературных источников, лекционных конспектов по теме работы. Обратит внимание на тему и цель занятия, на основные вопросы для подготовки к занятию, на контрольные вопросы самопроверки.

1. Работа выполняется в команде. Для этого необходимо организовать малые рабочие группы численностью от трех до пяти человек, внутри каждой из которых выбрать ответственного за определенное направление работы со следующими функциями:

- руководитель — направляет работу группы, руководит обсуждениями последующих действий и выносит решение;
- докладчик — вместе с руководителем группы составляет доклад о проделанной работе в виде презентации и устного доклада и выносит его на обсуждение в общей группе обучающихся;

- сотрудник 1, (2) — формулирует сферу поиска решения поставленной задачи (начала термодинамики, термодинамические функции, термодинамические параметры), приводит основные теоретические выкладки и предлагает направление нахождения решения;

- сотрудник 3 — изучает теоретическую часть практической работы, доносит до остальных членов группы возможные варианты решения поставленной задачи.

2. Действуя группой, обсудите предложенные сотрудниками 1, (2) и 3 возможные варианты решения поставленной задачи. Каждый член группы должен проявить инициативу и творческий подход, все предложения подвергаются критике, и определяется оптимальное, по мнению группы, решение. Группа должна разработать практические рекомендации по использованию результатов анализа в профессиональной деятельности.

3. Результаты работы оформить в отчет (презентация и устный доклад).

4. Работа защищается в ходе практического занятия перед всеми рабочими группами.

### Структура отчета

1. Цель работы и формулировка задачи.
2. Сфера теоретических знаний, которые необходимы для решения задачи.
3. Основные законы, формулировка, формулы.
4. Решение поставленной задачи и доказательство.

### Исходные данные

#### *Вариант 1*

Необходимо обосновать, что для квазистатического процесса в адиабатных условиях, осуществляемого идеальной газовой средой,  $PV^\gamma = \text{const}$  (положение Пуассона). Надо рассчитать работу, производимую газовой средой при таких условиях перехода из состояния  $(P_1, V_1, T_1)$  в состояние  $(P_2, V_2, T_2)$ . Удельную теплоемкость принять величиной постоянной.

#### *Вариант 2*

Обосновать, что при условии  $P = f(T, V)$  можно использовать выражение

$$P \cdot \alpha_P = k \cdot \alpha_V,$$

где  $\alpha_P = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}{P}$  — термический коэффициент  $P$  в изохорных условиях;

$\alpha_V = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{V}$  — коэффициент термического расширения в изобарных условиях;

$k = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$  — объемный модуль упругости в изотермических условиях.

### Вариант 3

Процесс с идеальной газовой средой проходит квазистатически по циклу Карно, представленному на рисунке 3.4, где линия 1–2 обуславливает увеличение объема в изотермических условиях при контакте газовой среды с термическим резервуаром при  $T_1$ , 2–3 определяет увеличение объема в адиабатных условиях, 3–4 представляет уменьшение объема в изотермических условиях при контакте с резервуаром с  $T_2$ , 4–1 показывает уменьшение объема в адиабатных условиях.

Необходимо обосновать уравнение Клаузиуса

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0,$$

где  $Q_1$  — тепловая энергия, приобретенная от резервуара с  $T_1$ ;  $Q_2$  — тепловая энергия, приобретенная от резервуара с  $T_2$ .

Сделать допущение о постоянстве удельной теплоемкости.



Рис. 3.4

Цикл Карно к варианту 3

### Вариант 4

Основываясь на третьем начале термодинамики, доказать, что теплоемкость  $\rightarrow 0$  при стремлении температуры к абсолютному нулю.

### Вариант 5

Пусть равновесное состояние замкнутой термодинамической системы можно описать с помощью любой пары из трех значений  $P$ ,  $V$  и  $T$ . Надо обосновать, что для расчета теплоемкости в изохорных условиях можно использовать соотношение  $C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$ , а в изобарных условиях —  $C_P = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$ .

### Контрольные вопросы

1. Как, зная теплоемкости вещества, рассчитать газовую постоянную?
2. Возможно ли с помощью уравнения политропного процесса описать любой термодинамический процесс?
3. Какими термодинамическими характеристиками можно описать любой термодинамический процесс?
4. Перечислите примеры параметров и взаимодействий в термодинамике, механике, экономике.

### 3.3. Расчетно-графическая работа № 1. Диаграммы состояния термодинамических систем

**Цель работы:** обобщить полученные знания по теме «Описание термодинамических изохорных, изобарных, изотермических и адиабатных процессов», научиться использовать их в профессиональной деятельности, овладеть методикой построения и анализа циклических процессов на диаграммах состояния.

**Задание:** для заданного преподавателем варианта задания выполнить расчетно-графическую работу. Построение на диаграммах состояния производить с учетом масштаба.

**Порядок выполнения задания:** работа выполняется индивидуально.

#### Структура отчета

1. Цель работы и формулировка задачи.
2. Диаграммы состояния газа.
3. Расчет требуемых величин и их графическая интерпретация на диаграммах состояния.
4. Выводы по работе.

#### Исходные данные

##### *Вариант 1*

Объем 1 кмоль идеальной газовой среды при атмосферном  $P$  и  $T = 300$  К в три раза вырос. Далее  $V$  среды увеличился в 30 раз по отношению к начальному при неизменной  $T$  при тех же значениях параметров.

- а) Проиллюстрируйте процесс на  $P$ – $V$ -диаграмме.
- б) Найдите итоговую  $T$  среды.
- в) Найдите итоговое  $P$  среды.
- г) Обоснуйте, на какой стадии среда осуществляет большую работу.

##### *Вариант 2*

1 кмоль идеальной газовой среды ( $PV = nRT$ ) с исходными  $T_0$ ,  $P_0$  и  $V_0$  совершает циклический процесс, при этом:

- 1) значение плотности снижается в два раза в изотермических условиях;
- 2) значение  $T$  снижается наполовину в изохорных условиях;
- 3) значение  $V$  снижается наполовину в изобарных условиях, среда возвращается в исходное состояние по линейной траектории на плоскости  $P$ – $V$ .

- а) Представьте данный цикл на  $P$ – $V$ -,  $T$ – $V$ - и  $T$ – $P$ -диаграммах.
- б) Рассчитайте значение работы, производимой на всех стадиях, определив его с учетом  $T_0$ .

### Вариант 3

1 моль идеальной газообразной среды проходит определенный цикл, при этом происходит:

- 1) рост объема от  $V_0$  до  $V_2$  в изотермических условиях;
- 2) рост объема от  $V_2$  до  $V_3$  в изобарных условиях;
- 3) уменьшение объема от  $V_3$  до  $V_4$  в изотермических условиях;
- 4) изобарное уменьшение объема от  $V_4$  до  $V_1$ .

Примем, что  $V_2 = 2 V_1$  и  $V_3 = 3 V_1$ .

- а) Представьте графически данный цикл на  $P$ – $V$ -диаграмме.
- б) Найдите  $V_3$  и  $V_4$ , опираясь на значения исходных параметров.
- в) На каких стадиях цикла тепловая энергия поглощается газовой средой? Как будет вести себя термодинамическая система при совершении данного циклического процесса: как тепловая или как холодильная машина? Обоснуйте свой ответ.
- г) Выразите итоговую суммарную циклическую работу через  $R$  и исходные величины параметров.

### Вариант 4

Считаем, что рабочим веществом в холодильной и тепловой машинах Карно является один моль идеальной газовой среды. Тепловой агрегат принимает тепловую энергию при 900 К и отдает при 300 К. В процессе высокотемпературного расширения объем удваивается, в процессе низкотемпературного сжатия он уменьшается вдвое. Холодильная машина принимает тепловую энергию при 300 К. Газовый  $V$  в ней возрастает втрое при расширении, снижается втрое при сжатии. В течение полного циклического процесса тепловой агрегат совершает количество работы, необходимое для приведения в действие холодильной машины для реализации одного полного циклического процесса.

- а) Представьте все циклы на  $P$ – $V$ -диаграмме.
- б) При каком значении  $T$  холодильная машина отводит тепловую энергию?

### Вариант 5

1 моль идеальной газовой среды, который в исходном состоянии при  $P_0$ ,  $T_0$  и  $V_0$  участвует в циклическом процессе:

- увеличение  $V$  в изотермических условиях на участке от  $a$  до  $b$ , где он возрастает в два раза;
- рост  $P$  в изохорных условиях на участке от  $b$  до  $c$ ;
- изобарное уменьшение  $V$ , приводящее среду в начальное положение.

Пусть  $C_V = 2R$ .

- а) Рассчитайте  $P$ ,  $V$ ,  $T$  в точках  $b$  и  $c$  с учетом  $R$ ,  $T_0$  и  $V_0$ .
- б) Представьте циклический процесс на  $P$ – $V$ -диаграмме.

в) Рассчитайте  $Q$  и  $W$  для всех стадий, КПД циклического процесса, протекающего по часовой стрелке. Представьте полученные результаты через  $R$  и  $T_0$ .

### Вариант 6

С одним кмолем идеальной газовой среды проводят циклический процесс Карно (проход по  $P$ – $V$ -диаграмме по часовой стрелке).  $T$  нагревателя втрое выше, чем у холодильника.

а) Представьте весь процесс в координатной сетке  $P$ – $V$  и  $T$ – $S$ .

б) Какую физическую сущность обуславливает площадь, ограниченная линиями протекания процесса, при представлении в координатной сетке  $P$ – $V$  и  $T$ – $S$ ?

### Вариант 7

Процесс идеальной газовой среды из исходного положения ( $P_1$ ,  $T_1$  и  $V_1$ ) в итоговое ( $P_2$ ,  $T_2$  и  $V_2$ ) может осуществляться посредством трех квазистатических операций, представленных на диаграмме (рис. 3.5):

- 1A2;
- 1B2;
- 1DC2.

а) Вследствие чего при переходе  $1 \rightarrow 2$  наблюдается увеличение внутренней энергии?

б) Вычислите для всех процессов (1A2, 1B2 и 1DC2) работу, производимую системой, и переданную тепловую энергию при условии неизменности удельной теплоемкости.

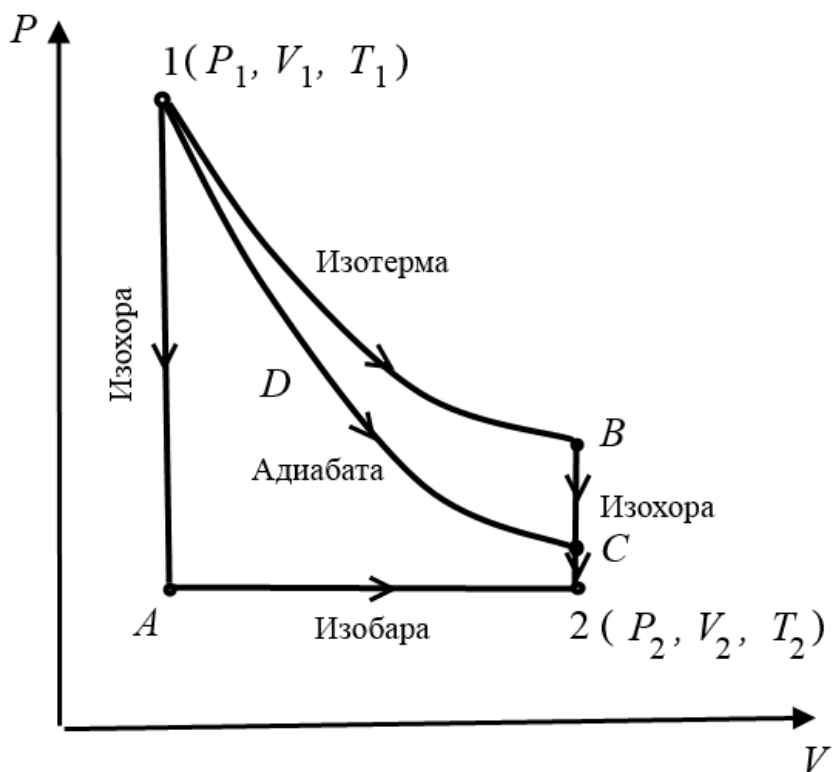


Рис. 3.5

Различные варианты перехода газа из состояния 1 ( $P_1$ ,  $T_1$  и  $V_1$ ) в состояние 2 ( $P_2$ ,  $T_2$  и  $V_2$ )

### Вариант 8

У одного кмоль идеальной газовой среды при  $P = 2$  атм и  $T = 400$  К возрастает  $V$  в два раза. Далее  $V$  растет в изотермических условиях по отношению к исходному (при  $T = 400$  К и  $P = 2$  атм) в десять раз.

- Представьте данный процесс на  $P$ – $V$ -диаграмме.
- Найдите итоговые  $T$  и  $P$  среды.
- На какой стадии среда производит большее количество работы? Обоснуйте ответ.

### Контрольные вопросы

- Какую диаграмму удобнее использовать для определения величины работы при изотермическом изменении агрегатного состояния вещества?
- Из каких термодинамических процессов можно получить цикл Карно?
- Какую геометрическую фигуру образует изображение цикла Карно на диаграмме  $S$ – $T$ ?
- На диаграмме  $P$ – $V$  изотерма или адиабата будет иметь более крутой наклон и почему?
- Изобразите изохорный процесс в координатах  $T$ – $P$ ,  $S$ – $T$ .
- Как графически определить количество подведенной/отведенной теплоты на диаграмме  $P$ – $V$ ?

## 3.4. Расчетно-графическая работа № 2. Использование термодинамического анализа для определения энергозатрат тепломассообменных процессов (на примере процесса сушки)

**Цель работы:** обобщить полученные знания по теме «Характеристические функции. Термодинамические потенциалы. Химические потенциалы», научиться использовать их в профессиональной деятельности, овладеть методикой вычисления теплоты испарения влаги, связанной с материалом, при его различном влагосодержании, используя термодинамический анализ.

**Задание:** для заданного преподавателем варианта задания выполнить расчетно-графическую работу.

**Порядок выполнения задания:** работа выполняется индивидуально.

### Структура отчета

- Цель работы и формулировка задачи.
- Построить изотермическую кривую процесса сорбции влаги материалом на основе исходных данных. На основании построенной кривой дать характеристику исследуемому продукту и рекомендации по выбору конечной влажности материала, являющейся наиболее целесообразной для осуществления процесса хранения.
- Изобразить изотермы сорбции в полулогарифмических координатах и найти их математическую аппроксимацию.
- Определить математическую зависимость изменения величин свободной энергии, связанной энергии и внутренней энергии (теплового эффекта) от

влажности материала в процессе сорбции. На основе полученных уравнений построить графические зависимости изменения энергий от влажности материала.

5. Определить математическую зависимость удельной тепловой энергии испарения от влажности и построить ее графическую интерпретацию.

6. Сформулировать выводы по работе.

### Исходные данные

Таблица 3.3

Варианты индивидуальных заданий

Вариант	Материал	Относительная влажность воздуха $\phi$ , %									T, К
		10	20	30	40	50	60	70	80	90	
		Равновесная влажность образца $W_p$ , кг/кг									
1	образец 1	0,014	0,078	0,109	0,128	0,152	0,192	0,250	0,362	0,575	310
		уч. 1: $\ln \phi = 9,83 W_p - 2,35$ ; уч. 2: $\ln \phi = 30,45 W_p^3 - 37,48 W_p^2 + 15,45 W_p - 2,46$									298
2	образец 2	0,038	0,076	0,095	0,117	0,152	0,210	0,275	0,358	0,541	318
		уч. 1: $\ln \phi = 13,45 W_p - 2,79$ ; уч. 2: $\ln \phi = 21,99 W_p^3 - 28,26 W_p^2 + 12,65 W_p - 2,29$									303
3	образец 3	0,014	0,055	0,071	0,081	0,099	0,135	0,187	0,250	0,338	338
		уч. 1: $\ln \phi = 16,13 W_p - 2,72$ ; уч. 2: $\ln \phi = 76,04 W_p^3 - 65,35 W_p^2 + 19,93 W_p - 2,53$									320
4	образец 4	0,052	0,083	0,095	0,108	0,131	0,159	0,194	0,235	0,295	315
		уч. 1: $\ln \phi = 23,6 W_p - 3,65$ ; уч. 2: $\ln \phi = 68,07 W_p^3 - 62,29 W_p^2 + 20,22 W_p - 2,62$									300
5	образец 5	0,047	0,079	0,093	0,105	0,123	0,146	0,171	0,199	0,234	328
		уч. 1: $\ln \phi = 19,67 W_p - 3,31$ ; уч. 2: $\ln \phi = -32,72 W_p^3 - 12,68 W_p^2 + 13,67 W_p - 2,4$									315
6	образец 6	0,038	0,051	0,057	0,065	0,085	0,124	0,179	0,286	0,595	320
		уч. 1: $\ln \phi = 40,34 W_p - 3,87$ ; уч. 2: $\ln \phi = 13,19 W_p^3 - 19,70 W_p^2 + 9,64 W_p - 1,796$									306
7	образец 7	0,111	0,147	0,160	0,174	0,199	0,261	0,362	0,474	0,589	293
		уч. 1: $\ln \phi = 19,03 W_p - 4,53$ ; уч. 2: $\ln \phi = 35,83 W_p^3 - 45,41 W_p^2 + 19,63 W_p - 3,38$									281
8	образец 8	0,056	0,099	0,121	0,132	0,145	0,179	0,265	0,374	0,482	308
		уч. 1: $\ln \phi = 14,43 W_p - 3,054$ ; уч. 2: $\ln \phi = 63,28 W_p^3 - 67,79 W_p^2 + 24,08 W_p - 3,19$									294
9	образец 9	0,029	0,061	0,076	0,091	0,118	0,153	0,195	0,248	0,317	314
		уч. 1: $\ln \phi = 18,8 W_p - 2,845$ ; уч. 2: $\ln \phi = 46,55 W_p^3 - 45,1 W_p^2 + 15,94 W_p - 2,25$									301
10	образец 10	0,048	0,069	0,076	0,091	0,125	0,163	0,201	0,243	0,288	323
		уч. 1: $\ln \phi = 27,66 W_p - 3,66$ ; уч. 2: $\ln \phi = 238,55 W_p^3 - 154,79 W_p^2 + 35,92 W_p - 3,45$									310



## Теоретическая часть

Термодинамический анализ можно с успехом использовать для расчета энергозатрат в энергоемких процессах химической технологии, в частности в тепломассобменных процессах сушки без проведения дорогостоящих испытаний. В данной работе подтвердим это утверждение.

Для влажных термолабильных материалов статическое равновесие между ним и окружающей средой наступает при условии, когда состояние системы «влажное тело — газ» не изменяется во времени под действием различных внутренних факторов. При таком равновесии количество воды в гигроскопичном сырье зависит от его вида и энергии, содержащейся в нем влаги и ряда параметров, в частности температуры и парциального давления водяных паров над поверхностью продукта.

Г. К. Филоненко [29] предложил проводить математическое описание изотерм двумя уравнениями. Для этого нужно кривую (рис. 3.6) разбить на два участка: первый — от  $W_0$  до  $W_m$ ; второй — от  $W_m$  и выше. Точка  $W_0$  на изотерме характеризует переход от мономолекулярной к полимолекулярной адсорбции и получается пересечением продолжения прямолинейного участка изотермы с осью абсцисс. При реальной сушке материалов влага, связанная силами мономолекулярной адсорбции, не удаляется, поэтому участок изотермы от 0 до  $W_0$  не описывается уравнением изотермы. Точка  $W_m$  характеризует переход от влаги, связанной силами полимолекулярной адсорбции, к капиллярно и осмотически связанной влаге и получается пересечением прямой с кривой изотермы в верхней части графика. Начиная от значений  $W_m$  и, соответственно,  $\varphi_m$  кривая изотермы резко уходит вправо.

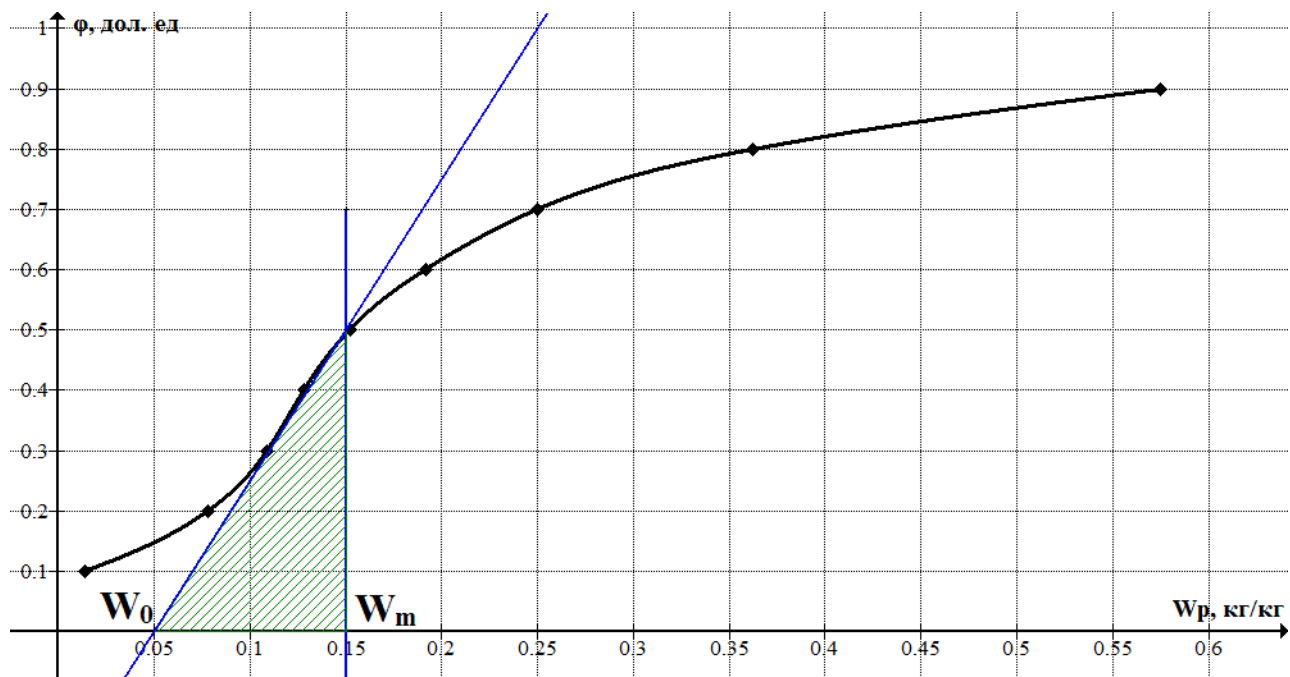


Рис. 3.6

*Разбиение изотермы на участки*

Следуя этому подходу [29], на изотерме, представленной на рисунке 3.6, можно выделить следующие участки: прямолинейный — от  $W_0$  до  $W_m$ , характе-

ризующий адсорбционно-связанную влагу, и криволинейный (можно описать полиномом третьей степени) — от  $W_m$  и выше, характеризующий капиллярно-связанную и осмотическую влагу.

Таким образом, из эмпирически полученной изотермы сорбции выделяются два основных участка, причину появления которых можно аналитически обосновать.

Согласно [2], наиболее правильным методом оценки форм связи влаги с материалом и классификации этих форм является использование для этой цели *энергии связи* как работы обратимого отделения 1 моля влаги в изотермических условиях при определенной влажности без варьирования состава продукта:

$$E = \left( \frac{\partial \Delta F}{\partial W_p} \right)_T = RT \frac{p_s}{p_u} = -RT \ln \varphi, \quad (3.1)$$

где  $R$  — постоянная, которая равняется работе, затраченной на увеличение  $V$  одного моля идеальной газовой среды при постоянном  $P$  и росте  $T$  на 1 К,  $R = 8,314$  Дж/(моль·К);  $p_s$  — давление насыщенного паровой фазы над плоской поверхностью воды, Па;  $p_u$  — давление равновесного пара воды при той же температуре над материалом данной степени оводнения, Па;  $\varphi$  — относительная влажность, кг/кг.

Величина  $E$  определяет свободную энергию одного моля адсорбированного вещества в данном слое. Таким образом, используя соотношение (3.1), можно математически описать изменение свободной энергии по влажности материала в гигроскопической области для двух участков.

Статика процессов взаимодействия с водой и анализ изотерм сорбции позволяют установить и количественно оценить характер изменения термодинамических составляющих уравнения Гиббса — Гельмгольца для изохорно-изобарно-изотермического процесса [16]:

$$\Delta F = \Delta E - T\Delta S,$$

где  $\Delta E$ ,  $\Delta S$  — соответственно изменения внутренней энергии (энтальпии) и энтропии, по влагосодержанию  $W_p$  при  $P$ ,  $T = \text{const}$ .

Продифференцировав его, получим

$$\left( \frac{\partial \Delta F}{\partial W_p} \right)_{T,P} = \left( \frac{\partial \Delta E}{\partial W_p} \right)_{T,P} - T \cdot \left( \frac{\partial \Delta S}{\partial W_p} \right)_{T,P}, \quad (3.2)$$

где энтропийная составляющая свободной энергии  $T \left( \frac{\partial \Delta S}{\partial W_p} \right)_{T,P}$  для большинства материалов играет значительную роль.

Продифференцировав выражение (3.2) по  $T$ , имеем

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial \Delta F}{\partial W_p} \right)_{T,P} = - \left( \frac{\partial \Delta S}{\partial W_p} \right)_{T,P}. \quad (3.3)$$

Учитывая (3.1), выражение для дифференциального изменения энтропии связанной воды будет иметь вид

$$\left( \frac{\partial \Delta S}{\partial W_P} \right)_{T,P} = - \frac{\partial (RT \ln \varphi)}{\partial T} = -R \frac{\partial (T \ln \varphi)}{\partial T}. \quad (3.4)$$

Для определения величины дифференциального изменения связанной энергии от влажности материала, пользуясь соотношением (3.4), необходимо, чтобы  $\ln \varphi$  зависел не только от влажности, но и от температуры. Такая возможность очевидна при наличии изотермы сорбции этого же материала, но при другой температуре, если принять, что смещение изотерм при различных температурах носит линейный характер.

В этом случае обобщенная зависимость  $\ln \varphi = f(W_P, T)$  для линейного участка имеет следующий вид:

$$\ln \varphi = (aT + b)W_P + (cT + d), \quad (3.5)$$

для криволинейного:

$$\ln \varphi = (aT + b)W_P^3 + (cT + d)W_P^2 + (eT + f)W_P + (gT + k). \quad (3.6)$$

Продифференцировав полученные уравнения (3.5) и (3.6) по температуре и умножив полученное изменение энтропии  $\frac{\partial \Delta S}{\partial W_P}$  на  $T$ , найдем искомое изменение энергии.

Расчет дифференциальных изменений связанной энергии сорбции при различных температурах необходим для определения величины удельной теплоты образования пара  $r$ , кДж/кг, в различных технологических условиях проведения процесса сушки. Кроме того, зависимость  $r = f(W, T)$  входит в дифференциальное уравнение теплопереноса [2].

В процессе удаления связанной с материалом влаги теплоту испарения  $r$  можно представить как сумму [2] теплоты парообразования свободной влаги  $r'$ , теплоты смачивания  $r_{\text{см}}$  и теплоты  $r_{\text{энт}}$ , учитывающей энтропийную составляющую в уравнении Гиббса — Гельмгольца:

$$r = r' + r_{\text{см}} + r_{\text{энт}}. \quad (3.7)$$

Теплота парообразования свободной влаги  $r'$  определяется из линейной зависимости от температуры насыщенного пара в диапазоне  $T = 293\text{--}318$  К, полученной из анализа данных о термодинамических свойствах и коэффициентах переноса воды и водяного пара [1, 2]:

$$r' = 3118,458 \cdot 10^3 - 2286T. \quad (3.8)$$

Теплота смачивания  $r_{\text{см}}$  выражается дифференциальным изменением свободной энергии изотермического обезвоживания:

$$r_{\text{см}} = \left| 55,556 \cdot \left( \frac{\partial \cdot F}{\partial W_P} \right)_{T,P} \right|. \quad (3.9)$$

Теплота  $r_{\text{энт}}$  описывается зависимостью

$$r_{\text{энт}} = \left| 55,556 \cdot T \cdot \left( \frac{\partial \Delta S}{\partial W_p} \right)_{T,P} \right|. \quad (3.10)$$

Таким образом, для заданной температуры  $T = 310$  К определяем количество энергии, затраченной на испарение одного килограмма влаги из образца, с учетом (3.8)–(3.10) получаем зависимость  $r = f(W_p)$ .

Знание функциональной зависимости  $r = f(W_p)$  позволяет при ее подстановке в дифференциальное уравнение теплопереноса в процессе сушки исследуемого материала априорно определить необходимые энергозатраты.

### Методика выполнения

1. Построить изотермическую кривую процесса сорбции влаги материалом на основе исходных данных.
2. Построенную кривую разбить на два участка: первый — от  $W_0$  до  $W_m$ ; второй — от  $W_m$  и выше.
3. Дать характеристику исследуемому образцу и рекомендации по выбору его конечной влажности при сушке.
4. Построить полученную изотерму сорбции в полулогарифмических координатах  $\ln p - W_p$ .
5. Провести математическую аппроксимацию полученной кривой для двух участков.
6. Определить математическую зависимость величины изменения свободной энергии от влажности материала в процессе сорбции.
7. Определить математическую зависимость величины изменения связанной энергии от влажности материала в процессе сорбции.
8. Определить математическую зависимость величины изменения внутренней энергии (теплого эффекта) от влажности материала в процессе сорбции.
9. На основе полученных уравнений построить графические зависимости изменения энергии от влажности материала.
10. Определить математическую зависимость удельной тепловой энергии испарения от влажности.
11. Построить ее графическую интерпретацию.
12. Сделать выводы по работе.

### Пример расчета (образец № 1)

2.1. Построение изотермической кривой процесса сорбции влаги материалом на основе исходных данных (рис. 3.7).

2.2. Анализ построенной кривой.

На изотерме, представленной на рисунке 3.8, можно выделить следующие участки: прямолинейный — от  $W_0$  до  $W_m$ , характеризующий адсорбционно-связанную влагу, и криволинейный — от  $W_m$  и выше, характеризующий капиллярно-связанную и осмотическую влагу.

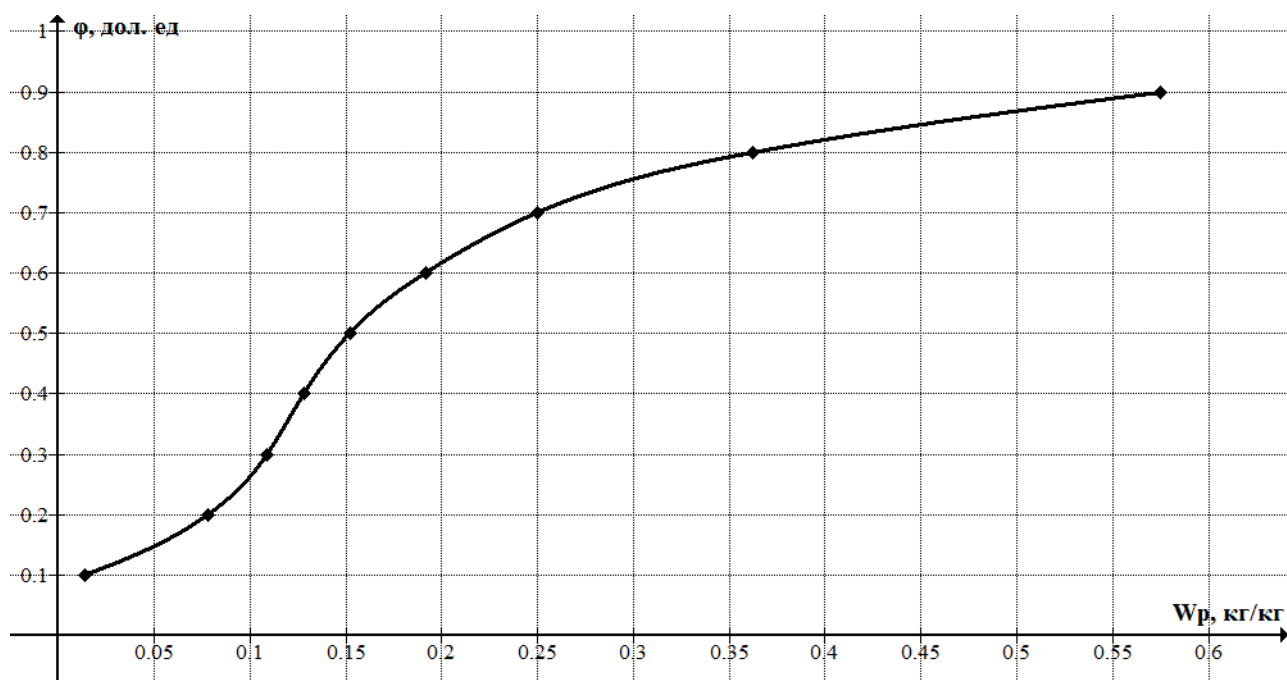


Рис. 3.7

*Построение изотермы сорбции*

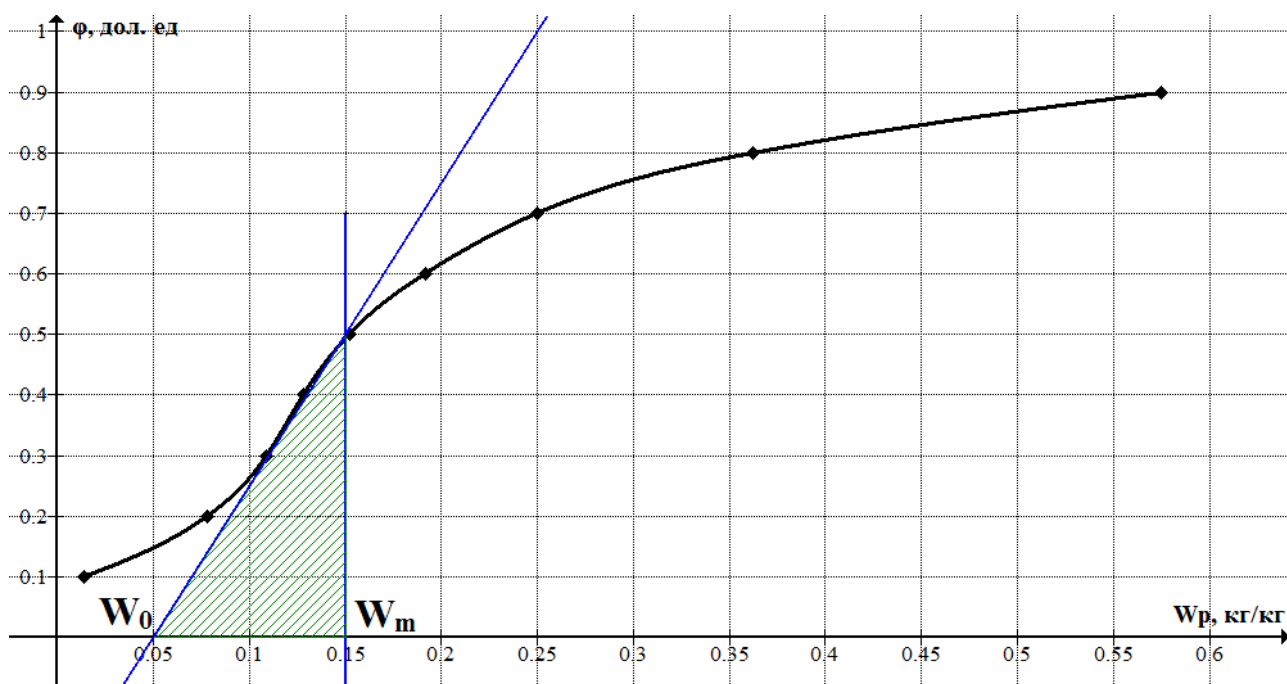


Рис. 3.8

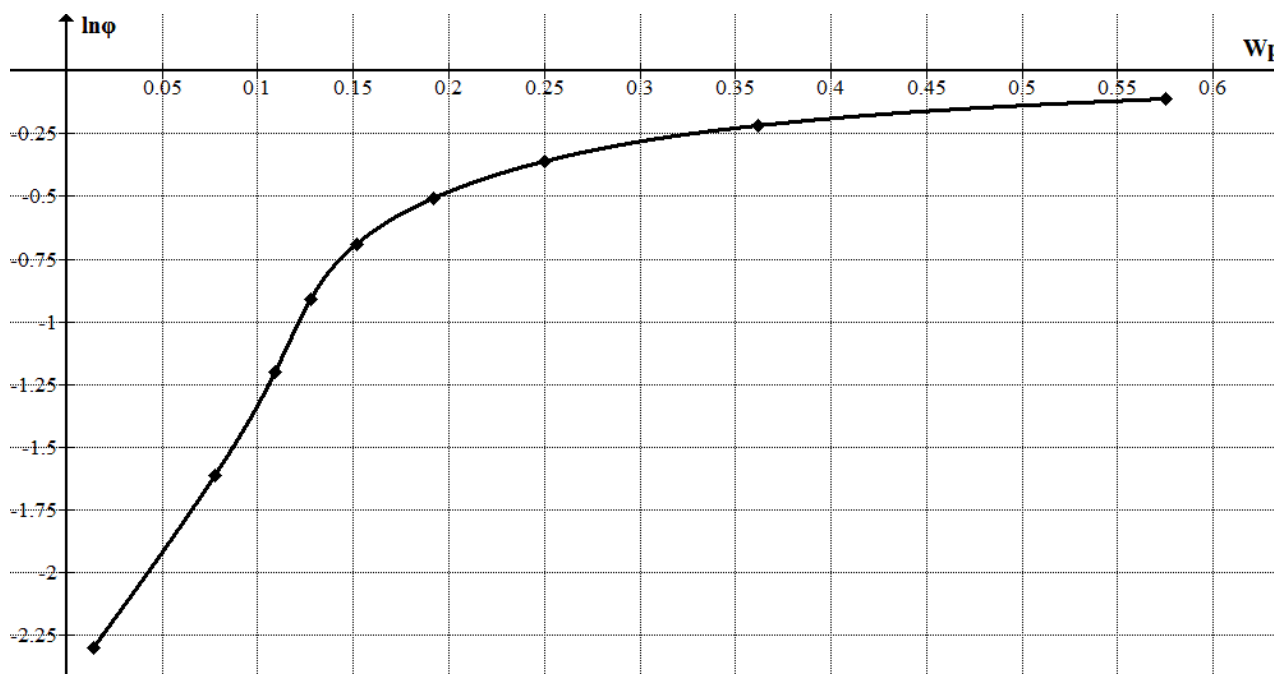
*Разбиение изотермы на участки*

Следует отметить, что первый участок начинается с перехода от зоны мономолекулярной адсорбции к полимолекулярной. В зоне мономолекулярной адсорбции влага наиболее связана с материалом, удаление ее из материала энергетически неоправданно и имеет смысл только при хранении в условиях вакуумирования. Поэтому для высушенного материала при хранении в негерметичной упаковке наиболее целесообразной конечной влажностью является та, которая соответствует диапазону влажностей в адсорбционно-связанном интервале:  $0,05 \leq W_p \leq 0,15$ .

3. Построение полученной изотермы сорбции в координатах  $\ln\varphi$ – $W_p$  и математическое аппроксимирование этой зависимости.

Для построения кривой сорбции в координатах  $\ln\varphi = f(W_p)$  (рис. 3.9) формируем таблицу.

$\varphi$	$\ln\varphi$	$W_p$	$\varphi$	$\ln\varphi$	$W_p$
0,1	–2,3	0,014	0,6	–0,51	0,192
0,2	–1,61	0,078	0,7	–0,36	0,250
0,3	–1,2	0,109	0,8	–0,22	0,362
0,4	–0,91	0,128	0,9	–0,11	0,575
0,5	–0,69	0,152	–	–	–



**Рис. 3.9**

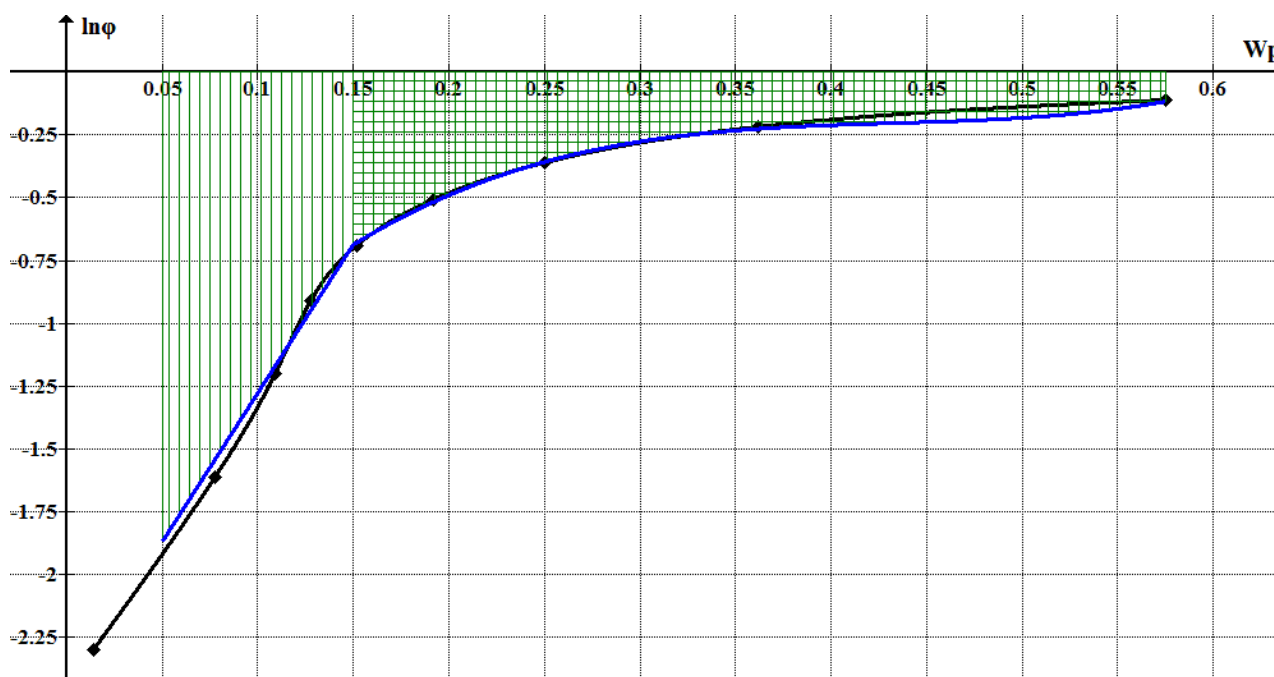
*Кривая сорбции*

Математическую аппроксимацию кривой, представленной на рисунке 3.10, можно выполнить с помощью любой программы, имеющей такие возможности (MS Excel, Graph и др.). Для этого необходимо разбить кривую на два участка:  $0,05 \leq W_p \leq 0,15$  и  $0,15 \leq W_p \leq 0,575$ .

Участок 1:  $\ln\varphi = 11,84W_p - 2,46$ .

Участок 2:  $\ln\varphi = 18,619W_p^3 - 24,187W_p^2 + 10,7W_p - 1,813$ .

4.1. Определить математическую зависимость величин изменения свободной энергии, связанной энергии и внутренней энергии (теплового эффекта) от влажности материала в процессе сорбции.



**Рис. 3.10**

*Кривая сорбции в координатах  $\ln\phi-W_p$*

### **Свободная энергия**

Используя соотношение (3.1), можно математически описать изменение свободной энергии по влажности материала в гигроскопической области для двух участков.

Для первого участка:

$$\frac{\partial \Delta F}{\partial W_p} = -RT \ln \phi = -RT(11,84W_p - 2,46);$$

$$\frac{\partial \Delta F}{\partial W_p} = -8,314 \cdot 310(11,84W_p - 2,46);$$

$$\frac{\partial \Delta F}{\partial W_p} = 6340 - 30516W_p.$$

Для второго участка:

$$\frac{\partial \Delta F}{\partial W_p} = -RT \ln \phi = -RT(18,619W_p^3 - 24,187W_p^2 + 10,7W_p - 1,813);$$

$$\frac{\partial \Delta F}{\partial W_p} = -8,314 \cdot 310(18,619W_p^3 - 24,187W_p^2 + 10,7W_p - 1,813);$$

$$\frac{\partial \Delta F}{\partial W_p} = 62\,320W_p^2 - 47\,987W_p^3 - 27\,578W_p + 4673.$$

### **Связанная энергия**

Учитывая (3.1), выражение для дифференциального изменения энтропии связанной воды будет иметь вид

$$\left(\frac{\partial \Delta S}{\partial W_P}\right)_{T,P} = -\frac{\partial(RT \ln \varphi)}{\partial T} = -R \frac{\partial(T \ln \varphi)}{\partial T}. \quad (3.11)$$

Для определения величины дифференциального изменения связанной энергии от влажности материала, пользуясь соотношением (3.11), необходимо, чтобы  $\ln \varphi$  зависел не только от влажности, но и от температуры. Такая возможность очевидна при наличии изотермы сорбции этого же материала, но при другой температуре, если принять, что смещение изотерм при различных температурах носит линейный характер. В этом случае обобщенная зависимость  $\ln \varphi = f(W_P, T)$  для линейного участка имеет следующий вид:

$$\ln \varphi = (aT + b)W_P + (cT + d), \quad (3.12)$$

для криволинейного:

$$\ln \varphi = (aT + b)W_P^3 + (cT + d)W_P^2 + (eT + f)W_P + (gT + k). \quad (3.13)$$

Продифференцировав полученные уравнения (3.12) и (3.13) по температуре и умножив полученное изменение энтропии  $\frac{\partial \Delta S}{\partial W_P}$  на  $T$ , найдем искомое изменение энергии.

Имеем полученные зависимости для двух участков при температуре 310 К:

- участок 1:  $\ln \varphi = 11,84W_P - 2,46$ ;
- участок 2:  $\ln \varphi = 18,619W_P^3 - 24,187W_P^2 + 10,7W_P - 1,813$ .

Берем из исходных данных зависимости для двух участков при температуре 298 К:

- участок 1:  $\ln \varphi = 9,83W_P - 2,35$ ;
- участок 2:  $\ln \varphi = 30,45W_P^3 - 37,48W_P^2 + 15,45W_P - 2,46$ .

Находим коэффициенты сначала для первого участка, решив для этого системы уравнений:

$$\begin{cases} 310a + b = 11,84 \\ 298a + b = 9,83 \end{cases} \quad \text{и} \quad \begin{cases} 310c + d = -2,46 \\ 298c + d = -2,35 \end{cases}$$

$a$	0,168
$b$	-40,085
$c$	-0,009
$d$	0,382

Зная коэффициенты для первого участка, можно определить для него изменение связанной энергии  $T \frac{\partial \Delta S}{\partial W_P}$  в процессе сорбции материалом влаги.

$$\ln \varphi = (0,168T - 40,085)W_P + (0,382 - 0,009T);$$

$$T \ln \varphi = (0,168T - 40,085)TW_P + (0,382 - 0,009T)T;$$

$$T \ln \varphi = 0,168T^2W_P - 40,085TW_P + 0,382T - 0,009T^2;$$

$$\frac{\partial \Delta S}{\partial W_P} = -R(2 \cdot 0,168TW_P - 40,085W_P + 0,382 - 2 \cdot 0,009T);$$



$$\begin{aligned}\frac{\partial \Delta S}{\partial W_P} &= -R(0,336TW_P - 40,085W_P + 0,382 - 0,018T); \\ T \frac{\partial \Delta S}{\partial W_P} &= -TR(0,336TW_P - 40,085W_P + 0,382 - 0,018T); \\ T \frac{\partial \Delta S}{\partial W_P} &= -2577,34(104,16W_P - 40,085W_P + 0,382 - 5,58); \\ T \frac{\partial \Delta S}{\partial W_P} &= -2577,34(64,075W_P - 5,198); \\ T \frac{\partial \Delta S}{\partial W_P} &= 13\,397 - 165143,1W_P.\end{aligned}$$

Находим коэффициенты для второго участка, решив для этого системы уравнений:

$$\begin{cases} 310a + b = 18,619 \\ 298a + b = 30,45 \end{cases} \quad \text{и} \quad \begin{cases} 310c + d = -24,187 \\ 298c + d = -37,48 \end{cases};$$

$$\begin{cases} 310e + f = 10,7 \\ 298e + f = 15,45 \end{cases} \quad \text{и} \quad \begin{cases} 310g + k = -1,813 \\ 298g + k = -2,46 \end{cases}.$$

$a$	-0,986
$b$	324,253
$c$	1,108
$d$	-367,59
$e$	-0,396
$f$	133,408
$g$	0,054
$k$	-18,527

Зная коэффициенты для второго участка, также можно определить для него изменение связанной энергии  $T \frac{\partial \Delta S}{\partial W_P}$  в процессе сорбции материалом влаги.

$$\begin{aligned}\ln \varphi &= (324,253 - 0,986T)W_P^3 + (1,108T - 367,59)W_P^2 + \\ &\quad + (133,408 - 0,396T)W_P + (0,054T - 18,527); \\ T \ln \varphi &= (324,253 - 0,986T)TW_P^3 + (1,108T - 367,59)TW_P^2 + \\ &\quad + (133,408 - 0,396T)TW_P + (0,054T - 18,527)T; \\ T \ln \varphi &= 324,253TW_P^3 - 0,986T^2W_P^3 + 1,108T^2W_P^2 - 367,59TW_P^2 + \\ &\quad + 133,408TW_P - 0,396T^2W_P + 0,054T^2 - 18,527T; \\ \frac{\partial \Delta S}{\partial W_P} &= -R(324,253W_P^3 - 2 \cdot 0,986TW_P^3 + 2 \cdot 1,108TW_P^2 - 367,59W_P^2 + \\ &\quad + 133,408W_P - 2 \cdot 0,396TW_P + 2 \cdot 0,054T - 18,527); \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \Delta S}{\partial W_P} &= -R(324,253W_P^3 - 2 \cdot 0,986TW_P^3 + 2 \cdot 1,108TW_P^2 - 367,59W_P^2 + \\
&\quad + 133,408W_P - 2 \cdot 0,396TW_P + 2 \cdot 0,054T - 18,527); \\
\frac{\partial \Delta S}{\partial W_P} &= -R(324,253W_P^3 - 1,972TW_P^3 + 2,216TW_P^2 - 367,59W_P^2 + \\
&\quad + 133,408W_P - 0,792TW_P + 0,108T - 18,527); \\
T \frac{\partial \Delta S}{\partial W_P} &= -TR(324,253W_P^3 - 1,972TW_P^3 + 2,216TW_P^2 - 367,59W_P^2 + \\
&\quad + 133,408W_P - 0,792TW_P + 0,108T - 18,527); \\
T \frac{\partial \Delta S}{\partial W_P} &= -2577,34(324,253W_P^3 - 611,32W_P^3 + 686,96W_P^2 - 367,59W_P^2 + \\
&\quad + 133,408W_P - 245,52W_P + 33,48 - 18,527); \\
T \frac{\partial \Delta S}{\partial W_P} &= -2577,34(-287,067W_P^3 + 319,37W_P^2 - 112,112W_P + 14,953); \\
T \frac{\partial \Delta S}{\partial W_P} &= 739\,869W_P^3 - 823\,125W_P^2 + 28\,8951W_P - 38\,539.
\end{aligned}$$

### Внутренняя энергия (тепловой эффект)

Учитывая соотношение (3.2), можно определить изменение внутренней энергии в процессе сорбции материалом влаги:

$$\left( \frac{\partial \Delta E}{\partial W_P} \right)_{T,P} = \left( \frac{\partial \Delta F}{\partial W_P} \right)_{T,P} + T \cdot \left( \frac{\partial \Delta S}{\partial W_P} \right)_{T,P}.$$

Для первого участка:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \Delta E}{\partial W_P} &= (6340 - 30\,516W_P) + (13\,397 - 165143,1W_P); \\
\frac{\partial \Delta E}{\partial W_P} &= 19\,737 - 195659,1W_P.
\end{aligned}$$

Для второго участка:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \Delta E}{\partial W_P} &= (62\,320W_P^2 - 47\,987W_P^3 - 27\,578W_P + 4673) + \\
&\quad + (739\,869W_P^3 - 823\,125W_P^2 + 288\,951W_P - 38\,539); \\
\frac{\partial \Delta E}{\partial W_P} &= 62\,320W_P^2 - 47\,987W_P^3 - 27\,578W_P + 4673 + \\
&\quad + 739\,869W_P^3 - 823\,125W_P^2 + 288\,951W_P - 38\,539; \\
\frac{\partial \Delta E}{\partial W_P} &= 691\,882W_P^3 - 760\,805W_P^2 + 261\,373W_P - 33\,866.
\end{aligned}$$

4.2. На основе полученных уравнений построить графические зависимости изменения энергий от влажности материала.

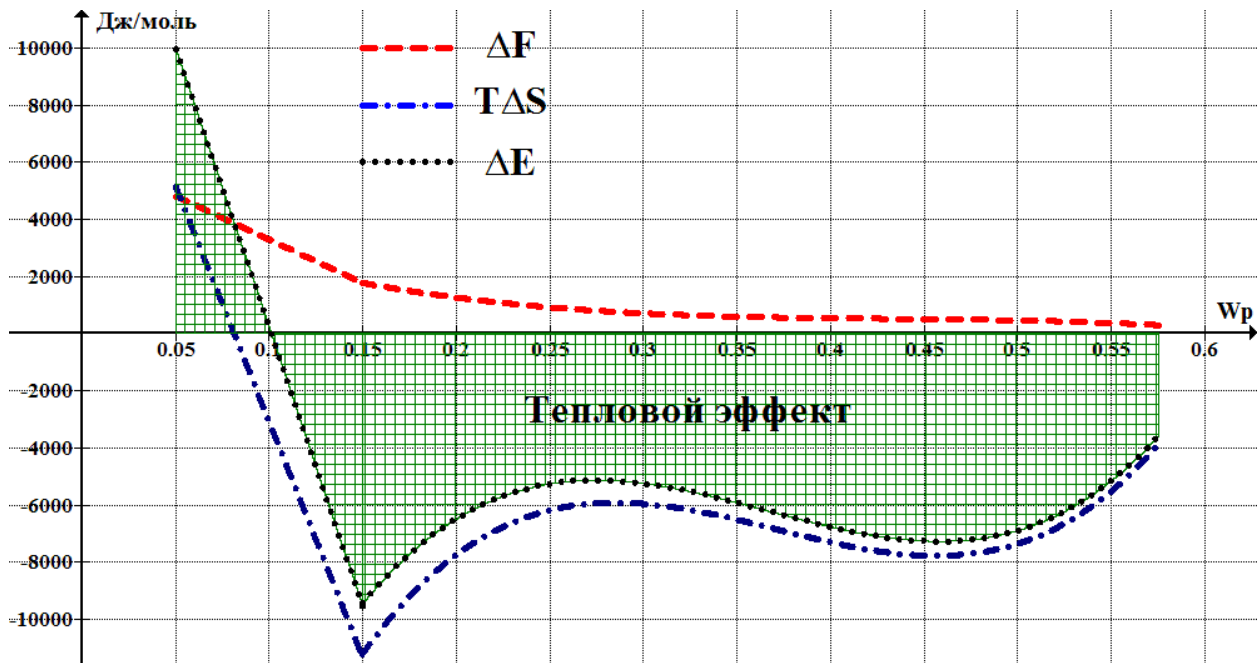


Рис. 3.11

График зависимостей изменения энергий от влажности материала

5.1. Определим математическую зависимость удельной тепловой энергии испарения от влажности.

Для заданной температуры  $T = 310$  К для определения количества энергии, необходимой для испарения одного килограмма влаги из образца, с учетом (3.7)–(3.10) получаем зависимость  $r = f(W_p)$ .

Теплота парообразования свободной влаги для обоих участков — величина постоянная и при  $T = 310$  К равна

$$r' = 3118,458 \cdot 10^3 - 2286 \cdot 310 = 2\,409\,798 \text{ Дж/кг.}$$

Для первого участка:

$$r_{\text{см}} = |55,556 \cdot \Delta F| = |55,556 \cdot (6340 - 30\,516 W_p)|;$$

$$r_{\text{см}} = |352\,225 - 1\,695\,347 W_p|.$$

$$r_{\text{энт}} = |55,556 \cdot T\Delta S| = |55,556(13\,397 - 165\,143,1 W_p)|;$$

$$r_{\text{энт}} = |744\,284 - 9\,174\,690 W_p|.$$

Теплота испарения, связанная с материалом, для первого участка:

$$r = 2\,409\,798 + |352\,225 - 1\,695\,347 W_p| + |744\,284 - 9\,174\,690 W_p|.$$

Для второго участка:

$$r_{\text{см}} = |55,556 \cdot \Delta F| = |55,556(62\,320 W_p^2 - 47\,987 W_p^3 - 27\,578 W_p + 4673)|;$$

$$r_{\text{см}} = |3\,462\,250 W_p^2 - 2\,665\,966 W_p^3 - 1\,532\,123 W_p + 259\,613|.$$

$$r_{\text{энт}} = |55,556 \cdot T\Delta S| = |55,556(739\,869 W_p^3 - 823\,125 W_p^2 + 288\,951 W_p - 38\,539)|;$$

$$r_{\text{энт}} = |41\,104\,162 W_p^3 - 45\,729\,532 W_p^2 + 16\,052\,962 W_p - 2\,141\,073|.$$

Теплота испарения, связанная с материалом, для второго участка:

$$r = 2\,409\,798 + |3\,462\,250 W_p^2 - 2\,665\,966 W_p^3 - 1\,532\,123 W_p + 259\,613| + |41\,104\,162 W_p^3 - 45\,729\,532 W_p^2 + 16\,052\,962 W_p - 2\,141\,073|.$$

5.2. Строим графическую интерпретацию  $r = f(W_p)$  (рис. 3.12).

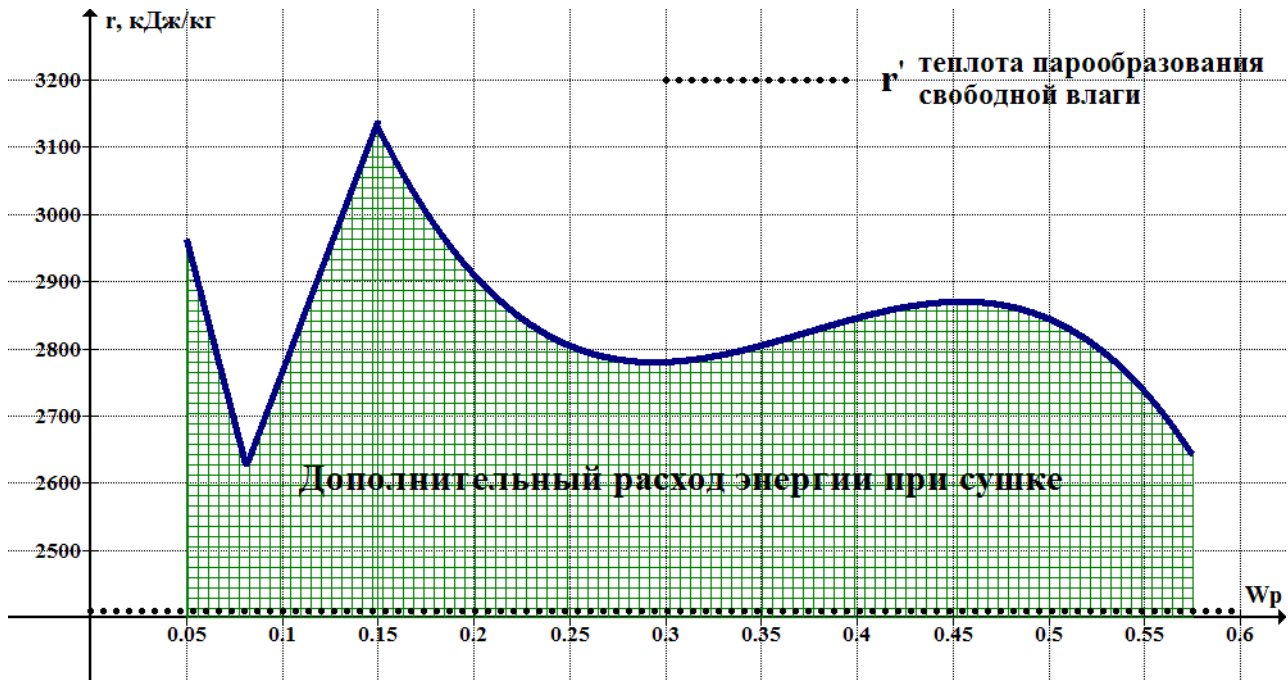


Рис. 3.12

График зависимости удельной теплоты парообразования  $r$ , кДж/кг, от равновесной влажности  $W_p$

## 6. Выводы по работе.

6.1. На изотерме (рис. 3.8), построенной по экспериментальным данным для заданного продукта, можно выделить следующие участки: прямолинейный — от  $W_0 = 0,05$  до  $W_m = 0,15$ , характеризующий адсорбционно-связанную влагу, и криволинейный — от  $W_m = 0,15$  и выше, характеризующий капиллярно-связанную и осмотическую влагу.

6.2. На рисунке 3.12 построены графические зависимости изменений энергий (внутренней, свободной и связанной) от влажности материала, по которым можно оценить:

- тепловой эффект (по зависимости  $\frac{\partial \Delta E}{\partial W_p} = f(\partial W_p)$ );
- часть энергии системы, которая при данных условиях может быть использована для преобразования в механическую работу (по зависимости  $\frac{\partial \Delta E}{\partial W_p} = f(\partial W_p)$ );
- часть энергии системы, которую при данных условиях необходимо дополнительно преодолеть для изменения агрегатного состояния связанной воды с сухим остатком материала и превращения ее в пар (по зависимости  $T \frac{\partial \Delta S}{\partial W_p} = f(\partial W_p)$ ).

6.3. На рисунке 3.13 построена графическая зависимость изменения теплоты парообразования для связанной влаги от влажности материала, по которой можно оценить дополнительный расход энергии при влагоудалении.

## Контрольные вопросы

1. Поясните понятие термодинамического потенциала.
2. Является ли химический потенциал термодинамическим и почему?
3. Представим, что изолированная система находится в состоянии термодинамического равновесия. Согласно методике данной работы изменение какого параметра ведет к возникновению свободной энергии Гельмгольца?
4. Почему в термодинамических расчетах, как правило, используют изменение термодинамических потенциалов, а не их абсолютное значение?
5. Запишите математическую формулировку ПЗТ для термодинамического процесса, дополнительно сопровождающегося массообменом.

### 3.5. Решение задач по теме «Методы оценки термодинамической эффективности химико-технологических процессов и оборудования. Эксергия, виды и способы расчета»

**Цель занятия:** анализируя приведенные ниже примеры, научиться применять полученные теоретические знания о методах расчета энергоэффективности ХТС в практической деятельности. Понимать и уметь аналитически и графически (с использованием диаграмм состояния) рассчитывать потери эксергии. Научиться обоснованно выбирать метод оценки энергоэффективности процесса.

#### Задача 1

В регенеративном теплообменнике протекает процесс неравновесного теплообмена между продуктами сгорания, отдающими тепло в изобарическом процессе 1–2 охлаждения от температуры  $t_1 = 550^\circ\text{C}$  до  $t_2 = 180^\circ\text{C}$ , и сжатым воздухом с начальной температурой  $t_3 = 140^\circ\text{C}$ , получающим тепло также при постоянном давлении в процессе 3–4. Процесс показан на рисунке 3.14 на энтропийной диаграмме. Температура окружающей среды  $20^\circ\text{C}$ . Утечки тепла  $Q_o$  в окружающую среду не учитываются.

Требуется определить эксергетические потери различными методами.

#### Решение

Примем для упрощения расчета, что продукты сгорания имеют свойства воздуха.

#### Энтропийный метод

По справочным данным [31] найдем основные термодинамические характеристики участвующих в процессе теплообмена сред (табл. 3.4).

Таблица 3.4

Температура, °С	Энтальпия, кДж/кг	Энтропия, кДж/(кг·°С)	Изменение энтропии, кДж/(кг·°С)
Среда 1 — продукты сгорания			
$t_1 = 550$	$H_1 = 847,36$	$S_1 = 7,7498$	$\Delta S_1 = S_1 - S_2 = 0,6306$ (см. $T$ - $S$ -диаграмму на рис. 3.14)
$t_2 = 180$	$H_2 = 454,79$	$S_2 = 7,1192$	
Среда 2 — сжатый воздух			
$t_3 = 140$	$H_3 = 414,3$	$S_3 = 7,0252$	$\Delta S_2 = S_4 - S_3 = 0,674$
$t_4 = 513$	$H_4 = 806,87$	$S_4 = 7,6992$	

Конечная температура сжатого воздуха найдена по уравнению расчета тепловой нагрузки теплообменника с учетом отсутствия утечки тепла в окружающую среду:

$$Q = H_1 - H_2 = H_4 - H_3 = 847,36 - 454,79 = 392,57 \text{ кДж/кг.}$$

Тогда  $H_4 = Q + H_3 = 806,87 \text{ кДж/кг.}$

Откуда по справочнику [31]  $t_4 = 513^\circ\text{C.}$

Прирост энтропии системы равен

$$\Delta S = \Delta S_2 - \Delta S_1 = 0,0434 \text{ кДж/(кг} \cdot ^\circ\text{C).}$$

Тогда согласно уравнению Гюи — Стодола эксергетические потери равны

$$D = T_0 \cdot \Delta S = 293 \cdot 0,0434 = 12,71 \text{ кДж/кг.}$$

### Метод эксергетических потоков

Эксергия потока тепла при отводе его от продуктов сгорания определяется по выражению (2.5):

$$\Xi_1 = Q - T_0 \cdot \Delta S_1 = 207,8 \text{ кДж/кг.}$$

Эксергия этого же количества тепла при его подводе к сжатому воздуху:

$$\Xi_2 = Q - T_0 \cdot \Delta S_2 = 195,09 \text{ кДж/кг.}$$

Эксергетические потери:

$$D = \Xi_1 - \Xi_2 = 12,71 \text{ кДж/кг.}$$

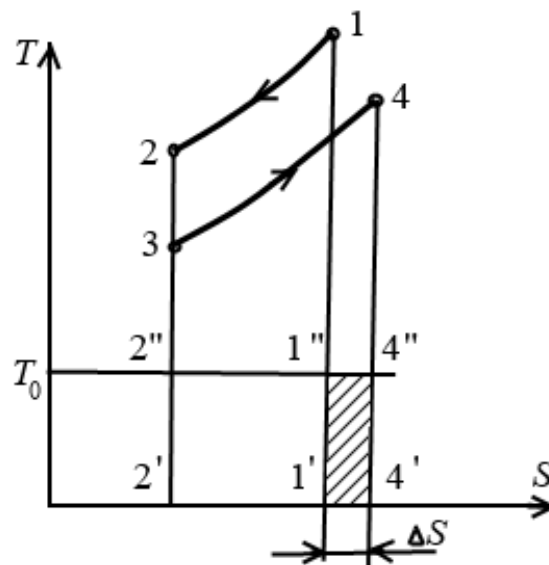


Рис. 3.13

Энтропийная диаграмма процесса теплообмена

На энтропийной диаграмме эксергетические потери изображены заштрихованной площадью, эксергия потока тепла продуктов сгорания — площадью 2''-2-1-1'', эксергия тепла сжатого воздуха — 2''-3-4-4''.

### Задача 2

В паропроводе при прохождении пара протекает процесс неравновесного теплообмена с окружающей средой через изоляцию. За счет него, а также трения потока возникают эксергетические потери. В начале паропровода пар имеет

параметры  $P_1 = 98$  бар,  $t_1 = 500^\circ\text{C}$ , на выходе —  $P_2 = 88$  бар,  $t_2 = 490^\circ\text{C}$ . Определить эксергетические потери, возникающие при перемещении рабочего тела по трубопроводу.

### Решение

#### Энтропийный метод

По справочным данным [31] найдем основные термодинамические характеристики пара для заданных условий и при отсутствии теплообмена с окружающей средой (для сравнения) (табл. 3.5).

Таблица 3.5

Температура, °C	Давление, бар	Энтальпия, кДж/кг	Энтропия, кДж/(кг·°C)	Изменение энтропии, кДж/(кг·°C)
Пар				
$t_1 = 500$	98	$H_1 = 3375$	$S_1 = 6,6070$	
$t_2 = 490$	88	$H_2 = 3362$	$S_2 = 6,6360$	
Пар (изоэнтальпийные условия)				
$t_2' = 500$	88	Не треб.	$S_2' = 6,6525$	$\Delta S_1' = S_2' - S_1 = 0,0455$

При прохождении пара тепло  $\Delta H_1 = H_1 - H_2$  перешло к окружающей среде через изоляцию — это потери в окружающую среду за счет несовершенства изоляции паропровода.

Эксергетические потери, вызванные необратимостью процесса перемещения потока за счет трения, определяются по формуле Гюи — Стодолы:

$$D = T_0 \cdot \Delta S_1 + \Delta H_1 = 293 \cdot 0,029 = 8,50 \text{ кДж/кг.}$$

Тогда суммарные эксергетические потери:

$$\sum D = \Delta H_1 + D = 13 + 8,5 = 21,50 \text{ кДж/кг.}$$

Если бы в паропроводе происходило только понижение давления пара в изоэнтальпийных условиях (без теплообмена с окружающей средой), то потери эксергии:

$$D' = T_0 \cdot \Delta S_1' = 293 \cdot 0,0455 = 13,33 \text{ кДж/кг.}$$

Теперь наглядно видим, что потери эксергии, вызванные внутренним трением в потоке, сопоставимы по значению с потерями за счет несовершенства изоляции. Для увеличения энергетической эффективности процесса перемещения пара в трубопроводе эти потери также необходимо уменьшать.

Определим потери эксергии на энтропийной диаграмме.

На рисунке 3.14 показан процесс перемещения пара волнистой линией 1–2, так как он происходит без внутреннего равновесия.

Эксергетическая потеря  $D$  изобразится площадью 1'–1''–3–3'. Построение этой площади проведено следующим образом. Часть  $D$ , равная  $T_0 \cdot \Delta S_1$ , изображается площадью 11''2''2', а часть, заключающая  $\Delta H_1$ , — площадью 2'–2''–3–3', равной площади 2–4–4'–2'.

Потеря  $D'$  на рисунке 3.15 изображается площадью 1'–1''–4''–4'.

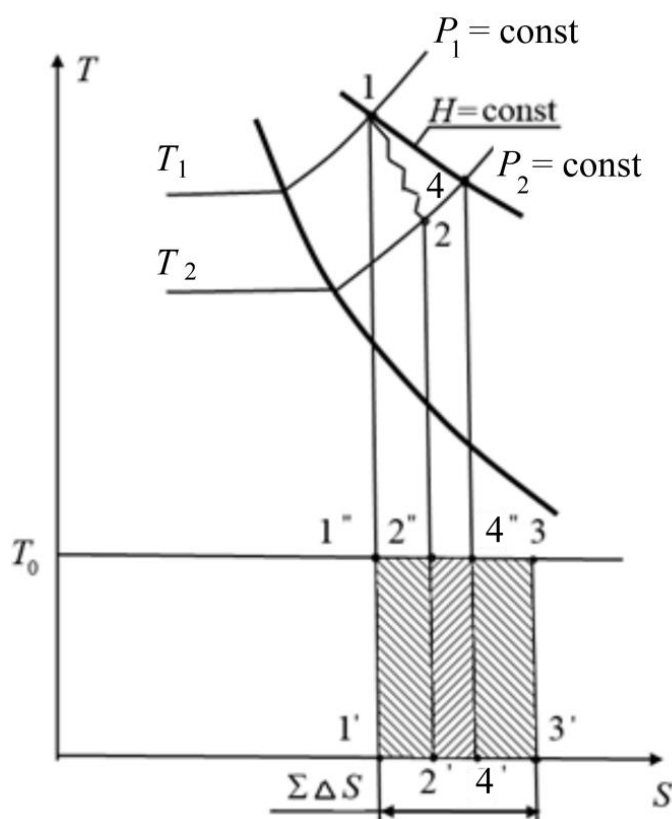


Рис. 3.14

Определение эксергетических потерь в трубопроводе

### Метод эксергетических потоков

Значение  $D$  может быть получено более сложным путем как разность эксергии до поступления пара в трубопровод и после выхода из него.

Эксергия на выходе пара из аппарата, находящегося в технологической линии до паропровода (паровой котел):

$$\mathfrak{E}_1 = H_1 - H_k - T_0 \cdot (S_1 - S_k),$$

где  $H_k$  и  $S_k$  — параметры  $H_2O$  на входе в котел.

Эксергия пара на выходе из трубопровода:

$$\mathfrak{E}_2 = H_2 - H_k - T_0 \cdot (S_2 - S_k).$$

Эксергетическая потеря при любых значениях  $H_k$  и  $S_k$  равна

$$\begin{aligned} D = \mathfrak{E}_1 - \mathfrak{E}_2 &= H_1 - H_k - T_0 \cdot (S_1 - S_k) - H_2 + H_k + T_0 \cdot (S_2 - S_k) = \\ &= H_1 - T_0 \cdot (S_1 - S_2) - H_2 = 21,50. \end{aligned}$$

### Задача 3

Мощность электродвигателя 200 МВт. Известно, что на механическое трение в его подшипниках теряется 3% мощности. Подшипники охлаждаются воздухом, который поступает с температурой окружающей среды  $17^\circ\text{C}$  и удаляется из системы охлаждения с температурой  $50^\circ\text{C}$ . Определить секундные эксергетические потери, возникающие вследствие механического трения в подшипниках электродвигателя, и энергетическую эффективность процесса различными методами.



### Решение

#### а) Метод эксергетических потерь

Из справочной литературы [31] находим энтальпию и энтропию воздуха системы охлаждения подшипников:

$t_1, ^\circ\text{C}$	$H_1, \text{кДж/кг}$	$S_1, \text{кДж/(кг}\cdot\text{град)}$
17	290,2	6,837
$t_2, ^\circ\text{C}$	$H_2, \text{кДж/кг}$	$S_2, \text{кДж/(кг}\cdot\text{град)}$
50	323,40	6,945

Определим работу трения:

$$L_{\text{тр}} = 0,03 \cdot 200\,000 = 6000 \text{ кДж.}$$

Тогда мощность, расходуемая на трение:

$$N_{\text{тр}} = \frac{L_{\text{тр}}}{\tau} = 6000 \text{ кВт.}$$

Примем, что все тепло трения переходит к охлаждающему воздуху. Тогда

$$L_{\text{тр}} = G \cdot \Delta H = G \cdot (H_2 - H_1),$$

где  $G$  — расход воздуха, кг/с.

$$G = \frac{L_{\text{тр}}}{(H_2 - H_1)} = 180,72.$$

Особенность этой задачи в том, что в термодинамическом процессе системы участвует только одно тело — воздух. Поэтому изменение энтропии системы будет равно изменению энтропии охлаждающего воздуха:

$$\Sigma S = S_2 - S_1.$$

Эксергетическая потеря от трения за 1 с составит

$$D = G \cdot T_0 \Sigma S = 5660,2 \text{ кВт.}$$

Абсолютный коэффициент эксергетических потерь:

$$\Omega = \frac{D}{N} = \frac{5660,2}{200\,000} = 2,83\%.$$

Эксергетический КПД:

$$\eta_3 = 1 - \Omega = 97,17\%.$$

#### б) Метод эксергетических потоков

До трения система располагала энергией, соответствующей  $N_{\text{тр}} = 6000$  кВт. Электрическая энергия — это энергия организованных форм, потому эксергия системы в этом состоянии равна энергии:  $\mathcal{E}_1 = N_{\text{тр}}$ .

После перехода работы трения в тепло, которое было передано охлаждающему воздуху, система обладает эксергией нагретого воздуха, равной

$$\mathcal{E}_2 = N_{\text{тр}} G \cdot T_0 \Sigma S = 339,8 \text{ кВт.}$$

Эксергетическую потерю определим по методу эксергетических потоков как разность:

$$D = \mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_2 = 5662,2 \text{ кВт.}$$

Часть тепла трения, равная  $\Xi_2$ , еще может быть вновь превращена в работу. Но если все тепло трения попадает непосредственно в окружающую среду, то эксергетическая потеря будет равна  $N_{тр}$ .

Эксергетический КПД электродвигателя  $\eta_\Xi$  по этому методу определится как отношение полезной эксергии к затраченной, причем полезно использованная эксергия здесь — не только эксергия отходящего воздуха, но и, естественно, физическая эксергия, равная электрической мощности электродвигателя за вычетом потерь на трение:

$$\eta_\Xi = \frac{\Xi_{\text{полез}}}{\Xi_{\text{затр}}} = \frac{(200\,000 - 6000) + 339,8}{200\,000} = 97,17\%.$$

Диаграмма Грассмана — Шаргута приведена на рисунке 3.15 и наглядно поясняет эти соображения.

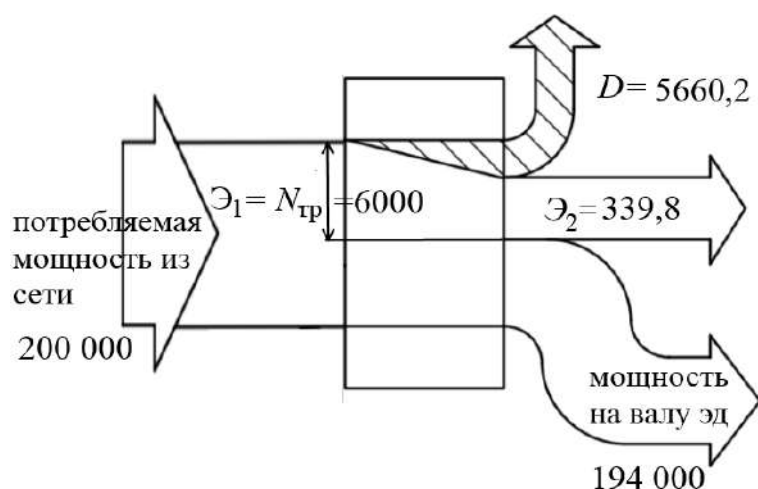


Рис. 3.15

*Диаграмма Грассмана — Шаргута в термодинамической системе  
«электродвигатель — охлаждающий воздух»*

На рисунке 3.16 дана  $T$ – $S$ -диаграмма процесса нагрева воздуха, воспринимающего тепло трения от подшипников электродвигателя.

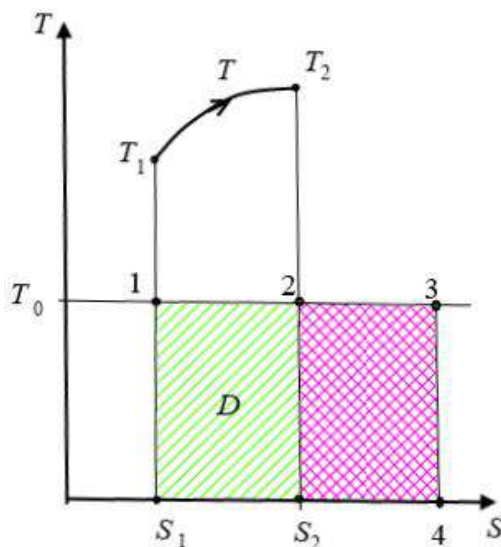


Рис. 3.16

*Определение потерь эксергии на диаграмме  $T$ – $S$*

Работа трения соответствует площади фигуры  $S_1-T_1-T_2-S_2$ , часть ее (ниже линии  $T_0$ ) нельзя никаким способом обратно перевести в работу — это эксергетическая потеря.  $\mathcal{E}_1$  соответствует площади  $1-T_1-T_2-2$ .

В том случае, когда тепло трения полностью переходит окружающей среде ( $T = T_0$ ), эксергетическая потеря изобразится площадью  $1-3-4-S_1$ , равной площади  $S_1-T_1-T_2-S_2$ .

### **в) Энергетический метод**

Расчет по этому методу не дает возможности оценить ценность потока тепла с уходящим воздухом и учитывает только потери на трение. По условию задачи энергетический КПД электродвигателя  $\eta_{\text{дв}}$  равен 97%.

### **Контрольные вопросы**

1. Поясните на энтропийной диаграмме, как опреляется потеря эксергии при перемещении пара по трубопроводу в изоэнтальпийных условиях.
2. Как вы думаете, расчет по какому из методов эксергетического анализа менее трудозатратен? Обоснуйте свой ответ.
3. Почему в эксергетических расчетах мы использовали именно диаграммы состояния систем в координатах  $T-S$ , а не какую-либо другую систему координат ( $P-V$ ,  $H-S$ )?

## **3.6. Практическая работа № 2.**

### **Энергетический анализ эффективности процесса транспортирования пара по трубопроводу**

**Цель работы:** обобщение полученных теоретических знаний по энергетическому методу анализа и приобретение навыков расчета с его помощью эффективности использования энергии при движении насыщенного пара воды по трубопроводу.

**Содержание работы:** определение величины потерь тепла с поверхности трубопровода в окружающее пространство с единицы длины трубопровода и количества образующегося конденсата для неизолированного и изолированного трубопроводов в соответствии с индивидуальным заданием (табл. 3.6). Расчет энергетической эффективности процесса транспортирования, визуализация расчетов посредством диаграммы Сенкея.

**Порядок выполнения задания:** необходимо заранее изучить методические рекомендации по проведению практической работы. Обратить внимание на цель занятия, на основные вопросы для подготовки к занятию, на контрольные вопросы самопроверки, на содержание темы занятия.

### **Постановка задачи и исходные данные**

В трубопроводе (рис. 3.17) движется насыщенный пар. Исходные параметры с учетом варианта берутся из таблицы 3.6.

Движению пара сопутствуют теплотери от внешней поверхности. Они компенсируются за счёт конденсации пара в трубопроводе, что ведет к потреблению поданного пара лишь частично.

Надо оценить эффективность использования теплоизоляции, работы системы в целом и сравнить размеры тепловых потерь в случаях изолированного и неизолированного трубопроводов.

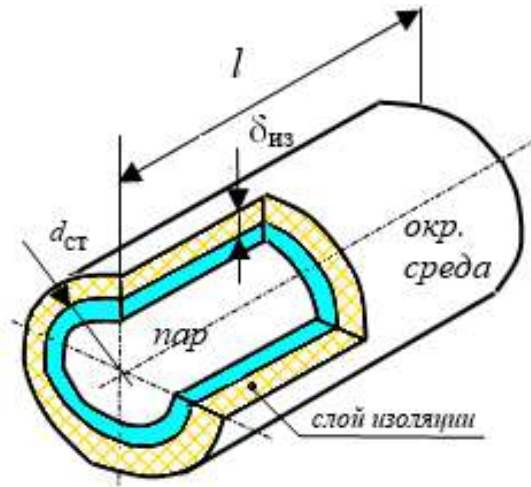


Рис. 3.17

Схема к условию задачи

Таблица 3.6

Исходные данные

Вариант	Размеры трубопровода		Параметры пара		Окружающая среда $t_0, ^\circ\text{C}$	Изоляция	
	диаметр, мм	длина, м	$P$ , атм	$v_p$ , м/с		Материал	Толщина $\delta_{из}$ , мм
1	108×4	100	2,0	10,0	−10	Стеклянная вата	5
2	159×4,5	200	3,0	15,0	0	Шлаковая вата	3
3	219×9,5	300	4,0	5,0	10	Стеклянная вата	6
4	76×3	400	5,0	20,0	20	Шлаковая вата	10
5	114×5	500	2,0	10,0	−5	Минеральная вата	4
6	127×6	100	3,0	15,0	0	Стеклянная вата	3
7	133×8	200	4,0	5,0	−10	Шлаковая вата	5
8	140×8	300	5,0	20,0	0	Стеклянная вата	4
9	152×4	400	2,0	10,0	10	Шлаковая вата	4
10	159×5	500	3,0	15,0	20	Минеральная вата	3
11	168×5	100	4,0	5,0	−5	Стеклянная вата	5
12	177,8×6	200	5,0	20,0	0	Шлаковая вата	4
13	180×4	300	2,0	10,0	−10	Стеклянная вата	5
14	193,7×4	400	3,0	15,0	0	Шлаковая вата	3
15	219×8	500	4,0	5,0	10	Минеральная вата	6
16	244,5×9	100	5,0	20,0	20	Минеральная вата	5
17	273×8	200	2,0	10,0	−5	Стеклянная вата	6
18	325×7	300	3,0	15,0	0	Стеклянная вата	5
19	377×9	400	4,0	5,0	5	Шлаковая вата	3
20	426×10	500	5,0	20,0	5	Минеральная вата	5
21	530×5	100	3,0	15,0	0	Стеклянная вата	3

Вариант	Размеры трубопровода		Параметры пара		Окружающая среда $t_0, ^\circ\text{C}$	Изоляция	
	диаметр, мм	длина, м	$P$ , атм	$v_n$ , м/с		Материал	Толщина $\delta_{из}$ , мм
22	159×6	200	4,0	5,0	–10	Шлаковая вата	5
23	178×8	300	5,0	20,0	0	Стеклянная вата	4
24	193×5	400	2,0	10,0	10	Шлаковая вата	4
25	530×12	500	3,0	15,0	20	Минеральная вата	3
26	426×7	100	4,0	5,0	–5	Стеклянная вата	5
27	325×8	200	5,0	20,0	0	Шлаковая вата	4
28	530×24	300	5,0	20,0	0	Стеклянная вата	4
29	245×5	400	2,0	10,0	10	Шлаковая вата	4
30	219×5	500	3,0	15,0	20	Минеральная вата	3

### Методика расчета

Решение задачи предполагает применение полученных ранее знаний из курса теплотехники по расчетам процесса теплопередачи через круглую многослойную стенку и изученных в данном курсе энергетических методов оценки энергоэффективности процессов химической технологии. Алгоритм расчета состоит из следующих этапов:

1. Рассчитываем общее количество теплоты, вносимое потоком пара.
2. Определяем потери тепла в процессе. Расчеты проводятся для изолированного и неизолированного паропровода.

2.1. Для этого по основному уравнению теплопередачи определяется количество передаваемой теплоты через внешнюю поверхность трубопровода. Расчеты ведутся на 1 погонный метр длины цилиндрической поверхности трубы. Так как необходимая для этого температура наружной поверхности стенки трубопровода  $t_{ст}$  неизвестна, ее определяют графоаналитическим методом решения системы уравнений температурного напора для различных слоев многослойной стенки.

2.2. Определяем рациональную толщину изоляции, обеспечивающую снижение потерь энергии при минимальных энергозатратах.

2.3. Рассчитываем скорости образования конденсата для двух вариантов (изолированный при принятой толщине изоляции и неизолированный паропровод).

2.4. Определяем суммарные потери с поверхности паропровода.

3. Рассчитываем значение коэффициента эффективности перемещения пара по паропроводу.

4. Проводим построение диаграммы Сенкея.

5. Формулируем выводы.

Более подробная методика расчета изложена ниже. Нумерация пунктов расчета в ней сохранена.

1. Общее количество теплоты, вносимое потоком пара:

$$q_{t_{вх}} = q_{m_{пара}} r, \text{ Вт},$$

где  $q_{m\text{пара}}$  — массовый расход пара, транспортируемого по трубопроводу, кг/с:

$$q_{m\text{пара}} = v_{\text{п}} \rho_{\text{п}} \frac{\pi d_{\text{ин}}^2}{4}, \text{ Вт},$$

где  $v_{\text{п}}$  — скорость движения пара в трубе, м/с;  $\rho_{\text{п}}$  — плотность пара (определяется по давлению пара), кг/м<sup>3</sup>.

## 2. Определение тепловых потерь.

2.1. Линейные тепловые потери энергии через внешнюю поверхность трубопровода (приходящиеся на 1 погонный метр длины цилиндрической поверхности трубы):

$$q_{\text{пот}} = K_{\text{нар}} \pi (t_{\text{п}} - t_0), \text{ Вт/м}, \quad (3.14)$$

где коэффициент теплопередачи, Вт/(м<sup>2</sup>·°C), определяется по формуле

$$K_{\text{нар}} = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_{\text{п}} \cdot d_{\text{вн}}} + \frac{1}{\lambda_{\text{ст}}} \ln \frac{d_{\text{ст}}}{d_{\text{вн}}} + \frac{1}{\lambda_{\text{из}}} \ln \frac{d_{\text{ст}} + 2\delta_{\text{из}}}{d_{\text{ст}}} + \frac{1}{\alpha_{\text{в}} \cdot (d_{\text{ст}} + 2\delta_{\text{из}})}}; \quad (3.15)$$

теплопроводность стали  $\lambda_{\text{ст}}$  и изоляции  $\lambda_{\text{из}}$  — по справочным данным.

Коэффициент теплоотдачи от пара внутренней поверхности трубопровода  $\alpha_{\text{п}}$  принять равным из диапазона  $(8 \div 10) \cdot 10^3$  Вт/(м<sup>2</sup>·град).

Коэффициент теплоотдачи между внешней средой и поверхностью трубопровода  $\alpha_{\text{в}}$  находится в зависимости от ее  $t_{\text{ст}}$  следующим образом [24]:

$$\alpha_{\text{в}} = 9,8 + 0,07 \cdot (t_{\text{ст}} - t_0), \text{ Вт/(м}^2\text{·град)}, \quad (3.16)$$

где  $t_{\text{ст}}$  — температура наружной поверхности стенки трубопровода, град;  $t_0$  — температура окружающей среды, град.

Поэтому необходимо определить температуру наружной поверхности стенки трубопровода  $t_{\text{ст}}$ .

$t_{\text{ст}}$  определяют с учетом тождества тепловых потоков от пара к внешней поверхности  $q_1$  и от нее в окружающую трубопровод среду  $q_2$  (см. расчетную схему на рис. 3.18):

$$q_1 = q_2; \quad (3.17)$$

$$q_1 = \alpha_{\text{пр}} (t_{\text{п}} - t_{\text{ст}}); \quad (3.18)$$

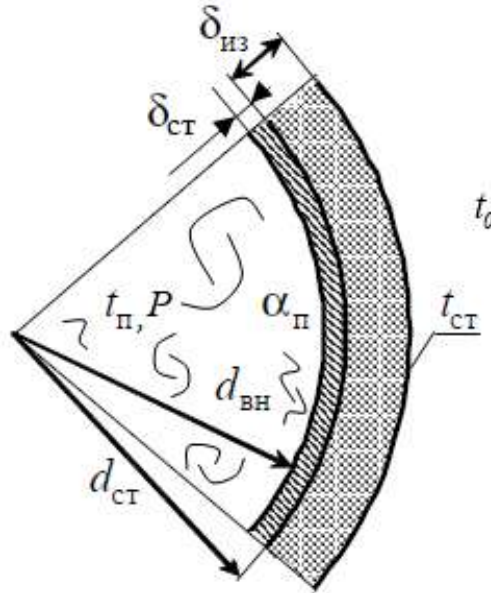
$$q_2 = \alpha_{\text{в}} (t_{\text{ст}} - t_0) (d_{\text{ст}} + 2\delta_{\text{из}}), \quad (3.19)$$

$\alpha_{\text{пр}}$ , Вт/(м<sup>2</sup>·град) — так называемый приведенный коэффициент теплоотдачи со стороны пара (внутренний), который подставляется в формулу для коэффициента теплопередачи, отнесенного к площади наружной поверхности, и зависит от коэффициента теплоотдачи от омывающей среды к стенке, термических сопротивлений стенки и слоя изоляции:

$$\alpha_{\text{пр}} = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_{\text{п}} \cdot d_{\text{вн}}} + \frac{1}{\lambda_{\text{ст}}} \ln \frac{d_{\text{ст}}}{d_{\text{вн}}} + \frac{1}{\lambda_{\text{из}}} \ln \frac{d_{\text{ст}} + 2\delta_{\text{из}}}{d_{\text{ст}}}};$$

$$q_1 = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_{\Pi} \cdot d_{\text{ВН}}} + \frac{1}{\lambda_{\text{СТ}}} \ln \frac{d_{\text{СТ}}}{d_{\text{ВН}}} + \frac{1}{\lambda_{\text{ИЗ}}} \ln \frac{d_{\text{СТ}} + 2\delta_{\text{ИЗ}}}{d_{\text{СТ}}}} (t_{\Pi} - t_{\text{СТ}}); \quad (3.20)$$

$$q_2 = \alpha_{\text{В}}(9,8 + 0,07 \cdot (t_{\text{СТ}} - t_0))(t_{\text{СТ}} - t_0)(d_{\text{СТ}} + 2\delta_{\text{ИЗ}}). \quad (3.21)$$



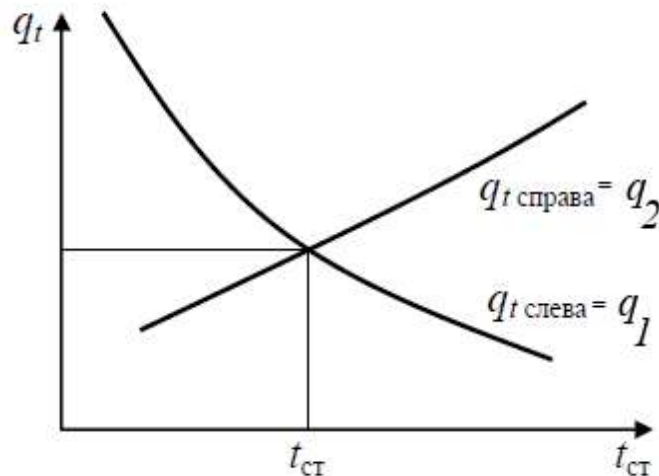
**Рис. 3.18**

*Расчетная схема процесса теплопередачи*

Уравнение (3.17) решается графоаналитически.

Строятся нагрузочные характеристики трубопровода в координатах: температура наружной поверхности стенки трубопровода  $t_{\text{СТ}}$  — тепловые потери  $q_t$  справа  $q_2$  и слева  $q_1$ . Диапазон изменения температуры наружной поверхности стенки принимают от температуры пара  $t_{\Pi}$  до температуры окружающей среды  $t_0$  с произвольно выбранным шагом. Потери справа  $q_2$  и слева  $q_1$  рассчитывают по уравнениям (3.20) и (3.21) соответственно.

Значение температуры наружной поверхности стенки, при котором пересекутся линии, — искомое значение  $t_{\text{СТ}}$  (рис. 3.19).



**Рис. 3.19**

*Нагрузочная характеристика*

Для неизолированной трубы  $t_{ст} \approx t_{п}$ .

Таким образом, учитывая соображения, изложенные в п. 2.1, по уравнениям (3.14)–(3.16) рассчитываем  $q_{тпот}$ , Вт/м. Расчет проводим для изолированного и неизолированного паропровода.

2.2. Определение зависимости величины тепловых потерь от толщины изоляции.

Необходимо задаться шагом изменения толщины изоляции и начиная с  $\delta_{из} = 0$  рассчитать линейные тепловые потери энергии через внешнюю поверхность трубопровода  $q_{тпот}$ , Вт/м.

Построить график этой зависимости (рис. 3.20). По характеру убывания функции  $q_{тпот} = f(\delta_{из})$  видно, что при увеличении толщины слоя изоляции начиная с некоторого значения  $\delta_{из}^{опт}$  дальнейшего снижения потерь не происходит. Это значение принимаем как рационально обоснованное. Если оно не совпадает с заданным, необходимо сформулировать свои рекомендации.

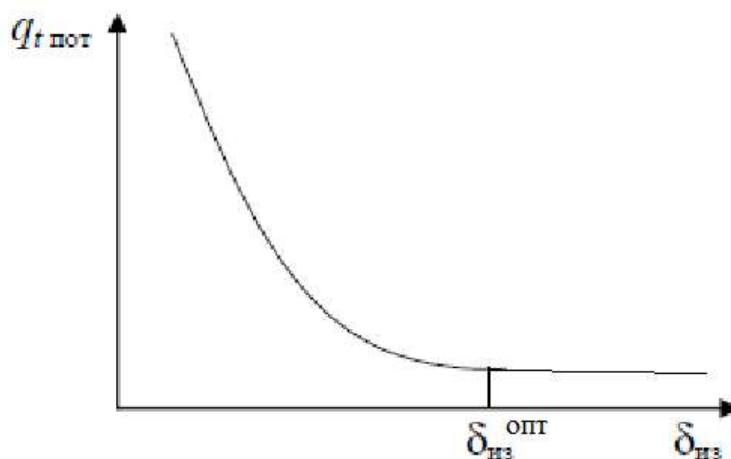


Рис. 3.20

*Зависимость величины потерь от толщины изоляции*

2.3. Расчет интенсивности процесса конденсации.

Скорость конденсации обусловлена толщиной изоляции. Надо провести сравнительную оценку скорости конденсации в разных вариантах процесса (паропровод с изоляцией и без нее):

$$q_{тконд} = \frac{q_{тпот}}{r}, \text{ кг/(м}\cdot\text{с)},$$

где  $r$  — теплота конденсации пара, Дж/кг.

2.4. Определение суммарных потерь с поверхности паропровода:

$$q_{тпот\Sigma} = q_{тпот}l, \text{ Вт},$$

где  $l$  — длина трубопровода, м.



3. Расчет значения коэффициента эффективности перемещения пара по паропроводу:

$$\eta = 1 - \frac{q_{t\text{пот}} \Sigma}{q_{t\text{ВХ}}} < 1.$$

4. Построение диаграммы Сенкея.

5. Сделать вывод, в котором привести анализ диаграммы Сенкея, указать величины, оказывающие влияние на затраты тепла, предложить меры повышения энергетической эффективности анализируемого процесса.

### **Контрольные вопросы**

1. Раскройте суть энергетического метода анализа.

2. Какие факторы оказывают влияние на затраты тепла?

3. Для чего нужна диаграмма Сенкея и как ее получить?

4. Укажите пути повышения энергетической эффективности анализируемого процесса.

5. Опишите методику проведения энергетического анализа для данного процесса. Чем будут отличаться полученные результаты при анализе энергетическим и эксергетическим методами данной задачи?

## **3.7. Практическая работа № 3. Эксергетический анализ процесса теплопередачи в поверхностном теплообменнике**

**Цель работы:** закрепить навыки расчета эксергии теплоты, определить эффективность использования эксергии при передаче теплоты в теплообменнике.

**Требования к выполнению данного задания:** выполнить практическую работу, сделать выводы и ответить на контрольные вопросы.

**Порядок выполнения задания:** необходимо заранее изучить методические рекомендации по проведению практической работы. Обратить внимание на цель занятия, на основные вопросы для подготовки к занятию, на контрольные вопросы самопроверки.

**Форма контроля** — отчет по практическим работам.

**Требования к оформлению задания:** составить конспект по практической работе, включив в него название работы, краткое изложение теоретической части, указать расчетные формулы (при наличии), схематичные рисунки (при наличии), указать ход выполнения работы, представить письменный вывод.

### **Постановка задачи и исходные данные**

В поверхностном теплообменном аппарате среда 1 нагревается от  $t_{н1}$  до  $t_{к1}$ , при этом среда 2 охлаждается от  $t_{н2}$  до  $t_{к2}$ . Расход среды 1 равен  $G_1$ , кг/ч. Фазовые переходы отсутствуют. Определить потери эксергии, возникающие при теплопередаче. Потерями теплоты пренебречь. Расчет провести методом эксергетических потоков.

Таблица 3.7

## Технологические параметры проведения процесса теплообмена

Вариант	Среда 1	Температура, °С		Расход $G_1$ , кг/ч	Среда 2	Температура, °С	
		Начальная $t_{1н}$	Конечная $t_{1к}$			Начальная $t_{2н}$	Конечная $t_{2к}$
1	Вода	20	90	1300	Бензол	70	40
2	Анилин	30	80	2400	Толуол	100	60
3	Бензол	40	70	1500	Сероуглерод	35	20
4	Толуол	25	60	4800	Вода	96	55
5	Сероуглерод	5	35	1000	Анилин	140	80
6	Метанол	20	60	900	Уксусная кислота	80	40
7	Ацетон	25	50	1900	Толуол	90	60
8	Этанол	20	55	5500	Изопропанол	70	30
9	Уксусная кислота	40	120	1500	Вода	85	55
10	Толуол	20	90	1400	Анилин	120	70
11	Изопропанол	30	70	1500	Бензол	70	45
12	Вода	30	90	1600	Толуол	95	70
13	Анилин	20	90	2000	Бензол	70	35
14	Бензол	40	80	1300	Анилин	110	65
15	Толуол	35	70	3500	Сероуглерод	40	25
16	Анилин	20	90	3000	Метанол	55	10
17	Бензол	40	80	1800	Ацетон	50	20
18	Сероуглерод	10	40	1600	Этанол	55	20
19	Метанол	20	40	2300	Ацетон	50	18
20	Ацетон	15	50	1700	Метанол	45	20
21	Этанол	20	70	4500	Ацетон	50	35
22	Уксусная кислота	20	110	1300	Этанол	55	25
23	Толуол	20	85	2400	Уксусная кислота	90	45
24	Изопропанол	30	70	1500	Толуол	80	55
25	Бутанол	25	95	4800	Изопропанол	70	40
26	Бензол	20	70	1300	Ацетон	45	20
27	Метанол	20	70	4500	Этанол	55	35
28	Ацетон	20	110	1300	Уксусная кислота	90	55
29	Этанол	40	80	1300	Вода	70	40
30	Уксусная кислота	35	70	3500	Вода	60	40

## Методика расчета

Потери эксергии в теплообменнике в общем случае представляют сумму четырех потерь: потери, вызванные конечной разностью температур, потери из-за местных гидравлических сопротивлений, обусловленных конструкцией аппарата, внешние потери с потоком тепла через изоляцию и потери, вызванные теплопроводностью вдоль теплообменника. Последние имеют незначительную величину, потерями в окружающую среду можно пренебречь по условию. Зна-

чит, необходимо определить величину потерь от разности температур и гидравлических сопротивлений.

Решение задачи можно проводить двумя методами: эксергетических потерь и эксергетических потоков. Решим задачу методом эксергетических потоков, как требуется по условию.

Для этого определим значения всех потоков эксергии (горячего и холодного) теплоносителей на входе и выходе теплообменника.

Удельная эксергия теплоты рассчитывается для потока с изменяющейся температурой в общем виде по формуле (2.9):

$$\mathcal{E}_Q = \int_{T_0}^T (dT - T_0) \cdot dS,$$

$Q$  — передаваемый тепловой поток;  $T_0$  — температура окружающей среды;  $T$  — температура теплоносителя.

Для изобарных условий на входе в аппарат получим для среды 1:

$$\mathcal{E}_{Q_{\text{вх}}}^1 = \int_{T_0}^{T_{\text{н1}}} (dT - T_0) \cdot dS = G_1 \cdot c_{P1} \cdot (T_{\text{н1}} - T_0) - G_1 \cdot c_{P1} \cdot T_0 \cdot \ln \frac{T_{\text{н1}}}{T_0}.$$

Для среды 2:

$$\mathcal{E}_{Q_{\text{вх}}}^2 = \int_{T_0}^{T_{\text{к2}}} (dT - T_0) \cdot dS = G_2 \cdot c_{P2} \cdot (T_{\text{к2}} - T_0) - G_2 \cdot c_{P2} \cdot T_0 \cdot \ln \frac{T_{\text{к2}}}{T_0}.$$

Для изобарных условий на выходе из аппарата получим для среды 1:

$$\mathcal{E}_{Q_{\text{вых}}}^1 = \int_{T_0}^{T_{\text{к1}}} (dT - T_0) \cdot dS = G_1 \cdot c_{P1} \cdot (T_{\text{к1}} - T_0) - G_1 \cdot c_{P1} \cdot T_0 \cdot \ln \frac{T_{\text{к1}}}{T_0}.$$

Для среды 2:

$$\mathcal{E}_{Q_{\text{вых}}}^2 = \int_{T_0}^{T_{\text{к2}}} (dT - T_0) \cdot dS = G_2 \cdot c_{P2} \cdot (T_{\text{к2}} - T_0) - G_2 \cdot c_{P2} \cdot T_0 \cdot \ln \frac{T_{\text{к2}}}{T_0}.$$

$c_{P1}$ ,  $c_{P2}$  — средние изобарные массовые теплоемкости сред, определяются по справочной литературе.

Так как температуры теплоносителей изменяются вдоль поверхности теплообмена, но для определения средних изобарных теплоемкостей необходимо предварительно вычислить средние значения температуры потоков:

$$T_{1\text{ср}} = \frac{T_{\text{н1}} - T_{\text{к1}}}{\ln \frac{T_{\text{н1}}}{T_{\text{к1}}}} \quad \text{и} \quad T_{2\text{ср}} = \frac{T_{\text{н2}} - T_{\text{к2}}}{\ln \frac{T_{\text{н2}}}{T_{\text{к2}}}}.$$

Баланс эксергии по методу эксергетических потоков:

$$G_1 \cdot \mathcal{E}_{Q_{\text{вх}}}^1 + G_2 \cdot \mathcal{E}_{Q_{\text{вх}}}^2 = G_1 \cdot \mathcal{E}_{Q_{\text{вых}}}^1 + G_2 \cdot \mathcal{E}_{Q_{\text{вых}}}^2 + D,$$

где  $G_1, G_2$  — удельные массовые расходы теплоносителей.

Расход второй среды  $G_2$  можно определить из уравнения теплового баланса с учетом того, что теплоносители не совершают фазового перехода и потери тепла в окружающую среду отсутствуют:

$$G_1 \cdot c_{P1} \cdot (T_{H1} - T_{K1}) = G_2 \cdot c_{P2} \cdot (T_{K2} - T_{H2}),$$

$$G_2 = \frac{G_1 \cdot c_{P1} \cdot (T_{H1} - T_{K1})}{c_{P2} \cdot (T_{K2} - T_{H2})}.$$

Потери эксергии:

$$D = G_1 \cdot \mathfrak{E}_{Q_{ВХ}}^1 + G_2 \cdot \mathfrak{E}_{Q_{ВХ}}^2 - (G_1 \cdot \mathfrak{E}_{Q_{ВЫХ}}^1 + G_2 \cdot \mathfrak{E}_{Q_{ВЫХ}}^2).$$

Эксергетический КПД:

$$\eta_{\mathfrak{E}} = \frac{G_1 \cdot \mathfrak{E}_{Q_{ВЫХ}}^1 + G_2 \cdot \mathfrak{E}_{Q_{ВЫХ}}^2}{G_1 \cdot \mathfrak{E}_{Q_{ВХ}}^1 + G_2 \cdot \mathfrak{E}_{Q_{ВХ}}^2}.$$

Для наглядности последовательность расчета сведем в таблицу 3.8.

Таблица 3.8

Среда 1								
$T_{н1}, \text{ К}$	$T_{к1}, \text{ К}$	$T_{1\text{ср}}, \text{ К}$	$c_{P1},$ $\text{Дж/кг}\cdot\text{К}$	$\mathfrak{E}_{Q_{\text{ВХ}}}^1,$ $\text{Дж/кг}$	$\mathfrak{E}_{Q_{\text{ВЫХ}}}^1,$ $\text{Дж/кг}$	$G_1 \cdot \mathfrak{E}_{Q_{\text{ВХ}}}^1,$ $\text{Вт}$	$G_1 \cdot \mathfrak{E}_{Q_{\text{ВЫХ}}}^1,$ $\text{Вт}$	
Среда 2								
$T_{н2}, \text{ К}$	$T_{к2}, \text{ К}$	$T_{2\text{ср}}, \text{ К}$	$c_{P2},$ $\text{Дж/кг}\cdot\text{К}$	$\mathfrak{E}_{Q_{\text{ВХ}}}^2,$ $\text{Дж/кг}$	$\mathfrak{E}_{Q_{\text{ВЫХ}}}^2,$ $\text{Дж/кг}$	$G_2,$ $\text{кг/ч}$	$G_2 \cdot \mathfrak{E}_{Q_{\text{ВХ}}}^2,$ $\text{Вт}$	$G_2 \cdot \mathfrak{E}_{Q_{\text{ВЫХ}}}^2,$ $\text{Вт}$
							$\Sigma$	$\Sigma$

По данным таблицы 3.8 требуется также построить диаграмму Грассмана — Шаргута для теплообменника (на рис. 3.21 показана типовая диаграмма Грассмана — Шаргута для рекуперативного теплообменника).

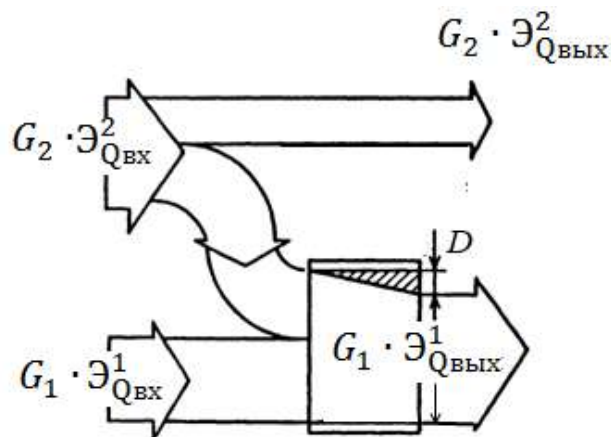


Рис. 3.21

Диаграмма Грассмана — Шаргута для рекуперативного теплообменника

Сделать выводы по работе.

### Контрольные вопросы

1. Каков физический смысл эксергии теплоты?
2. Что такое окружающая среда?
3. Что представляет собой диаграмма Грассмана — Шаргута?
4. Почему осуществление процесса теплообмена неизбежно сопровождается уменьшением потенциала взаимодействия (температуры)?
5. Каким образом можно повысить эксергетический КПД рекуперативного теплообменника? Можно ли ответить на этот вопрос, основываясь на данных эксергетического анализа, проведенного методом потоков эксергии?
6. Каков энергетический КПД теплообменника, работающего в условиях, соответствующих задаче?

### 3.8. Практическая работа № 4.

#### Определение потерь эксергии на необратимость в химических процессах посредством анализа термодинамических характеристик химических реакций

**Цель работы:** научиться рассчитывать потери эксергии и степень необратимости химических процессов на примере окисления аммиака, используя законы химической термодинамики.

**Требования к выполнению данного задания:** выполнить практическую работу, сделать выводы и ответить на контрольные вопросы.

**Порядок выполнения задания:** необходимо заранее изучить методические рекомендации по проведению практической работы. Обратить внимание на содержание темы и цель занятия, на контрольные вопросы самопроверки.

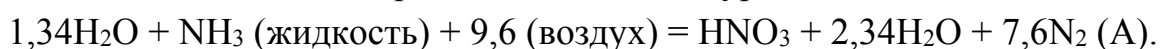
**Форма контроля** — отчет по практическим работам.

**Требования к оформлению задания:** составить конспект по практической работе, включив в него тему (название) работы, краткое изложение теоретической части, указать расчетные формулы (при наличии), указать ход выполнения работы, представить письменный вывод.

#### Постановка задачи и исходные данные

Аммиак вводится в процесс в виде жидкости при температуре  $t_1$  и давлении его паров  $P_1$ . Другие реагенты — вода и воздух — находятся при температуре  $t_2$  и давлении  $P_2 = 1$  атм. Конечный продукт процесса — 60% масс. азотная кислота, неиспользуемые компоненты воздуха имеют температуру  $25^\circ\text{C}$  и давление 1 атм. Пусть степень превращения аммиака в азотную кислоту равна 100%.

Полный химический процесс описывается уравнением



Параметры окружающей среды  $t_0$  и  $P_0 = 1$  атм.

Определить, какую полезную работу может дать полностью обратимый процесс получения 60%-ной азотной кислоты из аммиака (эксергию химического превращения).

Рассмотреть реакцию получения азотной кислоты из аммиака, протекающую в реальных условиях, посредством необратимого окисления на платине при температуре  $t_3$ . Определить потери эксергии в этом процессе.

Сделать вывод и дать рекомендации для обеспечения минимальной диссипации (возрастания энтропии) в данном химическом процессе.

Таблица 3.9

**Исходные данные**

Вариант	$t_0, ^\circ\text{C}$	$t_1, ^\circ\text{C}$	$t_2, ^\circ\text{C}$	$t_3, ^\circ\text{C}$	$P_1, \text{атм}$
1	15	20	15	800	8,0
2	16	21	16	810	8,1
3	17	22	17	820	8,2
4	18	23	18	830	8,3
5	19	19	19	840	8,4
6	20	18	14	850	8,5
7	21	20	15	860	8,6
8	22	20	16	870	8,7
9	15	22	15	880	8,0
10	16	23	16	890	8,1
11	17	19	17	900	8,2
12	18	20	18	800	8,3
13	19	21	19	810	8,4
14	20	22	15	820	8,5
15	21	23	16	830	8,6
16	22	19	17	840	8,7
17	15	18	18	850	8,0
18	16	20	19	860	8,1
19	17	20	15	870	8,2
20	18	20	16	880	8,3
21	19	21	17	890	8,4
22	20	22	18	900	8,5
23	21	23	19	800	8,6
24	22	19	15	810	8,7
25	15	18	16	820	8,0
26	16	20	17	830	8,1
27	17	20	18	840	8,2
28	18	18	19	850	8,3
29	19	15	15	860	8,4
30	20	16	16	870	8,5

**Основные теоретические положения**

Для изучения химических процессов можно применять наряду с общими принципами и понятиями термодинамики также специальный понятийный и математический аппарат химической термодинамики.

### Основные положения термохимии

Наиболее важными для практических целей результатами изменения состояния систем являются величины затрат или отдачи энергии, величины полезной работы, совершаемой системой. Эти величины связаны с изменением соответствующего термодинамического потенциала, т. е. с разностью значений этого потенциала в начальном и конечном состояниях системы. Из всех функций состояния системы только энтропия, согласно третьему началу термодинамики, определяется по абсолютной величине, тогда как абсолютные значения внутренней энергии, энтальпии, свободной энергии и свободной энтальпии принципиально установить невозможно. Однако все функции состояния могут быть определены как разность  $(U - U_0, H - H_0)$  по отношению к некоторому стандартному состоянию, в котором они равны  $U_0, H_0$  и т. д. Тогда

$$\Delta U = U_2 - U_1 = (U_2 - U_0) - (U_1 - U_0), \quad (3.22)$$

$$\Delta H = H_2 - H_1 = (H_2 - H_0) - (H_1 - H_0). \quad (3.23)$$

Выбор стандартного состояния не обусловлен какими-либо принципиальными ограничениями и определяется лишь соображениями практического характера. Стандартное состояние систем находится как термодинамически равновесное при давлении в одну нормальную атмосферу (760 мм рт. ст., или 101 325 Па) и температуре 0 К ( $-273,15^\circ\text{C}$ ) или 298,15 К ( $+25^\circ\text{C}$ ).

Состояние систем при отсутствии внешних силовых полей характеризуется заданием либо их давления и температуры, либо объема и температуры. Термодинамические свойства системы при постоянном стандартном давлении в одну нормальную атмосферу являются функциями только температуры и называются *стандартными термодинамическими функциями системы* (теплоемкость  $C_p(P, T)$ , энтропия  $S(P, T)$ , энтальпия  $H(P, T)$ , свободная энтальпия (энергия Гиббса)  $G(P, T)$ ). Значения термодинамических свойств при любом другом значении давления  $P$  системы выразятся через соответствующие стандартные термодинамические функции и поправки на отклонение давления системы от стандартного.

В химических реакциях внутренняя энергия, энтропия, теплоемкость или свободная энтальпия образующихся веществ, как правило, отличаются от значений соответствующей величины исходных веществ, рассматриваемых при тех же температуре и давлении, что и конечные вещества. Разность между величинами термодинамических потенциалов для конечных продуктов и исходных веществ при неизменных температуре и давлении называется *энтальпией, энтропией, теплоемкостью или свободной энтальпией реакции при заданных значениях температуры и давления*:

$$\Delta H^r(P, T), \Delta S^r(P, T), \Delta C_p^r(P, T), \Delta G^r(P, T).$$

Связь между этими величинами выражается основным уравнением химической термодинамики

$$\Delta G^r(P, T) = \Delta H^r(P, T) - T\Delta S^r(P, T). \quad (3.24)$$

Химические реакции сопровождаются изменением внутренней энергии системы, что выражается в выделении или поглощении ею некоторого количе-

ства тепла. Количество тепла, выделенное или поглощенное во время химической реакции при постоянном объеме или давлении и равенстве температуры конечных продуктов и исходных веществ, называется *тепловым эффектом реакции*. В термохимии принята следующая система знаков: тепловой эффект экзотермической реакции считают положительным, эндотермической реакции — отрицательным.

Важно, что количество тепла, получающееся в реакции, определяется изменением какой-либо функции состояния веществ, участвующих в реакции, только тогда, когда выполняется одно из следующих условий:

1) процесс — обратимый, изотермический. В этом случае полученное тепло равно  $T\Delta S$  (а не  $\Delta H$ );

2) процесс необратимый, а работа производит перемещение среды при постоянном давлении (условия, которые определяют количество работы). В этом случае выделяемое тепло определяется начальным и конечным состояниями и равно  $\Delta H$ ;

3) необратимый процесс происходит при постоянном объеме (работа равна нулю). Выделяемое тепло равно  $\Delta U$ .

Таким образом, для каждой реакции может быть определен либо изохорный  $Q_{V,T}$ , либо изобарный  $Q_{P,T}$  тепловой эффект. Согласно ПЗТ эти тепловые эффекты равны соответственно изменениям внутренней энергии  $\Delta U(V, T)$  или энтальпии  $\Delta H(V, T)$  реагирующей системы при температуре  $T$ .

Согласно соотношению между энтальпией и внутренней энергией произвольной системы отмечается аналогичное соотношение между их изменениями при температуре  $T$ :

$$\Delta H(p, T) = \Delta U(V, T) + \Delta(p \cdot V)_T, \quad (3.25)$$

где  $\Delta(p \cdot V)_T$  — разность значений произведения  $pV$  реагирующей системы в начале и в конце реакции при одной и той же температуре  $T$ .

В химической технологии наибольшее практическое значение имеют химические реакции, протекающие при постоянном давлении.

Изобарный тепловой эффект  $Q_{P,m}$  произвольной химической реакции может быть выражен через мольные энтальпии ( $H_\mu$ ) исходных веществ и конечных продуктов реакции согласно *закону Гесса*:

$$Q_{P,T} = \Delta H_\mu(T) = \sum_{i=1}^m y_i \cdot H_\mu(Y_i, T) - \sum_{k=1}^n x_k \cdot H_\mu(X_k, T), \quad (3.26)$$

где  $\Delta H_\mu(T)$  — энтальпия реакции;  $X_1, X_2, \dots, X_n$  — исходные вещества;  $Y_1, Y_2, \dots, Y_m$  — конечные продукты реакции;  $x_1, x_2, \dots, x_n$  — стехиометрические коэффициенты исходных веществ;  $y_1, y_2, \dots, y_m$  — стехиометрические коэффициенты конечных продуктов.

Одним из следствий закона Гесса является зависимость теплового эффекта реакции от температуры — *уравнения Кирхгофа*: температурный коэффициент теплового эффекта реакции (энтальпии) равен изменению теплоемкости системы, происходящей в результате процесса.



Еще одно очень важное следствие закона Гесса: тепловой эффект (энтальпия) любой реакции равен разности сумм энтальпии образования конечных продуктов и исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta H^r(T) = \sum_{i=1}^m y_i \cdot H(Y_i, T) - \sum_{k=1}^n x_k \cdot H(X_k, T), \quad (3.27)$$

где  $\Delta H^r(X_k, T)$  — энтальпия реакции образования соединения  $X_k$  из  $Y_i$  соединений.

Таким образом, тепловой эффект произвольной химической реакции может быть выражен формулой (3.27) через энтальпии образования компонентов реакции. Поэтому основной термохимической характеристикой любого химического вещества в определенном фазовом состоянии является его энтальпия образования из элементов.

Фазовые состояния химических элементов, в которых они известны в стандартных условиях, называются их *стандартными фазовыми состояниями*. В термохимии приняты следующие стандартные фазовые состояния химических элементов: для кислорода, водорода, азота, фтора, хлора — двухатомный газ ( $O_2$ ,  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $F_2$ ,  $Cl_2$ ); для углерода — графит (C); для брома — жидкость ( $Br_2$ )<sub>ж</sub>; для йода — кристаллический йод (I)<sub>к</sub>; для серы — кристаллическая ромбическая сера (S)<sub>кр ромб</sub>; для инертных газов — одноатомные газы (He, Ne) и т. д.; для всех металлов, кроме ртути, — кристаллическое состояние.

Значения энтальпии образования веществ из элементов в стандартных условиях ( $p_0 = 101\,325$  Па,  $T_0 = -298,15$  К) приводятся в специальной справочной литературе [31].

### Методика расчета

1. Определение эксергии химического превращения аммиака в азотную кислоту.

Рассмотрим полный химический процесс получения азотной кислоты из аммиака:  $1,34H_2O + NH_3$  (жидкость) + 9,6 (воздух) =  $HNO_3 + 2,34H_2O + 7,6N_2$ , где 1,34 моля воды в левой части уравнения соответствуют тому количеству, которое требуется, чтобы получить 60%-ную кислоту, а 7,6 молей азота в правой части уравнения показывают то количество азота, которое поступило в процесс с двумя молями кислорода, подаваемого в смеси с азотом.

1.1. Стандартные значения свободной энтальпии (энергии Гиббса) и энтальпии образования соединений, входящих в уравнение реакции (А), при 25°C определим по справочнику [31] и сведем в таблицу 3.10.

Таблица 3.10

**Стандартные термодинамические потенциалы  
(стандартная энтальпия, стандартная энергия Гиббса, стандартная энтропия)  
исходных веществ и продуктов реакции**

Вещество	$\Delta H_{298}$ , кДж/моль	$\Delta G_{298}$ , кДж/моль	$S_{298}$ , кДж/мольК
H <sub>2</sub> O (ж)			
NH <sub>3</sub> (ж)			

Вещество	$\Delta H_{298}$ , кДж/моль	$\Delta G_{298}$ , кДж/моль	$S_{298}$ , кДж/мольК
Воздух (г)			
HNO <sub>3</sub> (ж)			
N <sub>2</sub> (г)			

Стандартную энтальпию абсолютно сухого воздуха приближенно можно найти, зная его изобарную теплоемкость при данной температуре  $c_{p,298}^{\text{возд}} = 1$  кДж/кг:  $\Delta H_{298}^{\text{возд}} = c_{p,298}^{\text{возд}}(t - 0)$ , т. е. удельная энтальпия сухого воздуха, кДж/кг, численно равна его температуре в градусах Цельсия.

1.2. Согласно закону Гесса по уравнению (3.27) можно рассчитать энтальпию реакции образования азотной кислоты при стандартных условиях  $\Delta H_{298}^r$ :

$$\Delta H_{298}^r = \Delta H_{298}^{\text{HNO}_3} + 2,34\Delta H_{298}^{\text{H}_2\text{O}} + 7,6\Delta H_{298}^{\text{N}_2} - (1,34\Delta H_{298}^{\text{H}_2\text{O}} + \Delta H_{298}^{\text{NH}_3} + 9,6\Delta H_{298}^{\text{воздух}}).$$

1.3. Изменение энтропии в реакции определим по уравнению

$$\Delta S_{298}^r = \Delta S_{298}^{\text{HNO}_3} + 2,34\Delta S_{298}^{\text{H}_2\text{O}} + 7,6\Delta S_{298}^{\text{N}_2} - (1,34\Delta S_{298}^{\text{H}_2\text{O}} + \Delta S_{298}^{\text{NH}_3} + 9,6\Delta S_{298}^{\text{воздух}}).$$

1.4. Тогда согласно основному уравнению химической термодинамики (3.37) изменение энергии Гиббса реакции:

$$\Delta G_{298}^r = \Delta H_{298}^r - 298\Delta S_{298}^r.$$

1.5. Так как в реакции участвуют газы, необходимо определить объемные изменения в этом процессе при 25°C и давлении 1 атм:

$$\Delta(pV)_{298} = \Delta n^r RT,$$

где  $\Delta n^r$  — изменение числа молей газов в реакции.

1.6. Изменение внутренней энергии в рассматриваемом изотермическом процессе при 25°C:

$$\Delta U_{298} = \Delta H_{298}^r - \Delta(pV)_{298}.$$

1.7. Рассматриваемый реальный процесс проходит согласно условию, когда только конечные продукты имеют стандартную температуру, в то время как жидкий аммиак находится при давлении своих паров при температуре 20°C, а воздух вместе с 1,34 моль воды, необходимыми для получения 60%-ной кислоты, поступает при температуре 15°C. Поэтому к значениям  $\Delta U_{298}$  и  $\Delta S_{298}^r$  необходимо ввести поправку на температуру согласно уравнению Кирхгофа. Ввиду незначительных отклонений температур от стандартного значения прием изменение удельной теплоемкости компонентов равным нулю, и поправка также будет равна нулю.

Следовательно, эксергия химической реакции определится согласно уравнению потока эксергии:

$$\mathcal{E} = \Delta U_{298} + p_0 \Delta V - T_0 \Delta S'_{298}, \text{ кДж/моль},$$

где  $p_0$  и  $T_0$  — параметры среды, которые принимаются соответственно равными 1 атм и 288 К.

Из этого следует, что в процессе можно получить  $\mathcal{E}$ , кДж/моль, энергии (например, электрической) на 1 г·моль полученной кислоты. Это требует обратимых условий работы. В следующем пункте определим потери эксергии при необратимом протекании процесса.

2. Определение потерь эксергии в реальном необратимом процессе окисления аммиака на платиновом электроде.

2.1. Методика расчета необратимых потерь в результате протекания химической реакции состоит в определении увеличения энтропии системы в целом  $\sum S$ , складывающейся из расчета увеличения энтропии системы  $\Delta S$ , в которой происходит реакция, и  $\Delta S_{\text{окр}}$  другого тела. Как было уже отмечено, количество тепла, получающееся в реакции, определяется изменением какой-либо функции состояния веществ, участвующих в реакции, только тогда, когда выполняется одно из условий (обратимость/необратимость процесса, постоянство температуры, давления или объема). Рассчитав с помощью первого закона теплоту, переданную системе (температура постоянна)  $\Delta U = 0$ , найдем энтропию окружающей среды. Для необратимого процесса работа, обусловленная изменением объема системы при постоянном давлении, производится в результате реакции, и тепло, переданное другому телу, равно  $-\Delta H$ , т. е. уменьшению энтальпии этой системы:  $\Delta S_{\text{окр}} = -\Delta H/T$ .

Общее изменение энтропии, вызванное протеканием химической реакции, происходящей при постоянных температуре и давлении, равно

$$\sum S = \Delta S - \Delta H/T. \quad (3.28)$$

Согласно уравнению Гиббса — Гельмгольца приращение энергии Гиббса в химических реакциях при постоянной температуре можно найти по формуле

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S. \quad (3.29)$$

Сопоставим (3.28) и (3.29), получим

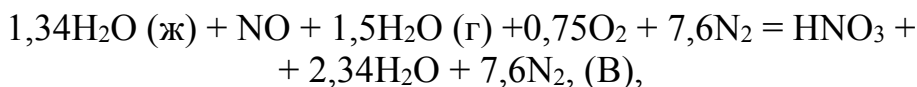
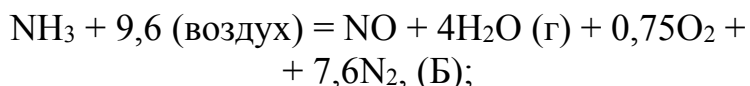
$$\sum S = -\Delta G/T.$$

Потеря эксергии согласно уравнению Гюи — Стодолы:

$$T_0 \sum S = -\Delta G T_0 / T. \quad (3.30)$$

2.2. Для того чтобы воспользоваться уравнением (3.30), полная реакция (А) должна быть разделена на две составляющие ее реакции, которые протекают на платиновом катализаторе. Первая реакция — каталитическое окисление аммиака — проходит при  $t_3$  и 1 атм в необратимых условиях, т. е. без совершения работы (кроме преодоления атмосферного давления). Соответственно, вторая реакция поглощения окиси азота должна проходить при 25°C и 1 атм. В этих условиях выделяющееся при реакции тепло приводит к изменению функции состояния, в данном случае  $\Delta H$ .

Таким образом,



где 1,5 моль водяного пара в правой части (Б) образуется в реакции окисления, а 1,34 моль воды в левой части (В) соответствует дополнительному количеству воды, которое должно быть прибавлено для получения 60%-ной кислоты. Запись уравнения в форме, включающей инертные компоненты, такие как азот, помогает правильному подсчету изменения свободной энергии, в который не включен небольшой по абсолютному значению член, обусловленный свободной энергией смешения.

Стандартные значения свободной энтальпии (энергии Гиббса) и энтальпии образования соединений, входящих в уравнение реакций (Б) и (В) при 25°C, определим по справочнику [31] и сведем в таблицу 3.11.

Таблица 3.11

**Стандартные термодинамические потенциалы (стандартная энтальпия, стандартная энергия Гиббса, стандартная энтропия) исходных веществ и продуктов реакции**

Вещество	$\Delta H_{298}$ , кДж/моль	$\Delta G_{298}$ , кДж/моль	$S_{298}$ , кДж/мольК
H <sub>2</sub> O (ж)			
H <sub>2</sub> O (г)			
NH <sub>3</sub> (ж)			
NO (г)			
Воздух (г)			
HNO <sub>3</sub> (ж)			
O <sub>2</sub> (г)			
N <sub>2</sub> (г)			

Согласно закону Гесса по уравнению (3.27) можно рассчитать энтальпию реакции (Б)  $\Delta H_{298}^{rБ}$ :

$$\Delta H_{298}^{rБ} = \Delta H_{298}^{\text{NO}} + 4\Delta H_{298}^{\text{H}_2\text{O}(\text{г})} + 0,75\Delta H_{298}^{\text{O}_2} + 7,6\Delta H_{298}^{\text{N}_2} - \left( \Delta H_{298}^{\text{NH}_3} + 9,6\Delta H_{298}^{\text{воздух}} \right)$$

и энтальпию реакции (В)  $\Delta H_{298}^{rВ}$ :

$$\Delta H_{298}^{rВ} = \Delta H_{298}^{\text{HNO}_3} + 2,34\Delta H_{298}^{\text{H}_2\text{O}(\text{ж})} + 7,6\Delta H_{298}^{\text{N}_2} - (1,34\Delta H_{298}^{\text{H}_2\text{O}} + \Delta H_{298}^{\text{NO}} + 1,5\Delta H_{298}^{\text{H}_2\text{O}(\text{г})} + 0,75\Delta H_{298}^{\text{O}_2} + 7,6\Delta H_{298}^{\text{N}_2}).$$

Изменение энтропии  $\Delta S_{298}^{rБ}$  и  $\Delta S_{298}^{rВ}$  в реакциях определим аналогично п. 1.3 с учетом стехиометрических коэффициентов анализируемых реакций. Тогда, согласно основному уравнению химической термодинамики (3.24), изменение энергии Гиббса в реакциях:

$$\Delta G_{298}^{rБ} = \Delta H_{298}^{rБ} - 298\Delta S_{298}^{rБ},$$

$$\Delta G_{298}^{rВ} = \Delta H_{298}^{rВ} - 298\Delta S_{298}^{rВ}.$$

Используя уравнение (3.30), находим потери эксергии в реакции (Б):

$$D_{(Б)} = \Delta G_{298}^{rБ} \frac{T_0}{T_3}, \text{ кДж на 1 моль NO.}$$

Подобно этому в реакции (В):

$$D_{(В)} = \Delta G_{298}^{rВ} \frac{T_0}{298}, \text{ кДж на 1 моль HNO}_3.$$

Складывая обе величины потерь эксергии, получим общую потерю, равную  $\sum D = D_{(Б)} + D_{(В)}$ , кДж на 1 моль  $\text{HNO}_3$ . Это будет количество энергии, которое неизбежно теряется при получении полезной работы, в случае, если обе реакции осуществляются при описанных условиях необратимости.

2.3. Если весь процесс осуществлен как обратимый, то можно получить, как подсчитано в п. 1.7,  $\mathcal{E}$ , кДж/моль, полезной работы (эксергии). Максимальное количество полезной эксергии, которое может быть получено в описанных условиях необратимости, составит

$$\mathcal{E}_{\text{полез}} = \mathcal{E} - \sum D, \text{ кДж/моль HNO}_3.$$

3. В заключение необходимо проанализировать полученные результаты, сделать основные выводы, позволяющие дать рекомендации для обеспечения минимального возрастания энтропии и снижения тем самым потерь эксергии.

### 3.9. Практическая работа № 5.

#### Расчет эксергии топлива неизвестного состава для составления эксергетического баланса химико-технологической системы с тепломассообменной аппаратурой

**Цель работы:** приобрести навыки расчета эксергии топлив (газообразного, жидкого, твердого), научиться пользоваться для осуществления этих расчетов справочной литературой по химическому составу, физико-химическим и структурно-механическим свойствам топлива различного происхождения.

**Требования к выполнению данного задания:** выполнить практическую работу, сделать выводы и ответить на контрольные вопросы.

**Порядок выполнения задания:** необходимо заранее изучить методические рекомендации по проведению практической работы. Обратить внимание на цель занятия, на основные вопросы для подготовки к занятию, на контрольные вопросы.

**Форма контроля** — отчет по практическим работам.

**Требования к оформлению задания:** составить конспект по практической работе, включив в него тему (название) работы, краткое изложение теоретической части, указать расчетные формулы (при наличии), схематичные ри-

сунки (при наличии), указать ход выполнения работы, представить письменный вывод.

### Постановка задачи и исходные данные

В соответствии с вариантом индивидуального задания (табл. 3.12) выбрать методику расчета и рассчитать топливную эксергию при значении параметров ( $T$  и  $P$ ), равных параметрам внешней среды. Состав и характеристики топлива приведены в литературных источниках [9].

Таблица 3.12

#### Исходные данные

Вариант	Вид топлива	Месторождение, марка, сорт, рабочий состав, зольность
1	Каменный уголь	Необогащенный рассортированный, ГОСТ 32464-2013
2	Бурый уголь	Необогащенный рассортированный, ГОСТ 32464-2013
3	Мазут	Топочный 100, 2,00%, 20С по ГОСТ 10585-2013 «Топливо нефтяное. Мазут. Технические условия»
4	Дрова	Хвойной породы, ГОСТ 3243-88
5	Торф	Низкой степени разложения, ГОСТ Р 51213-98
6	Антрацит	Обогащенный, ГОСТ 32464-2013
7	Кокс	КЛ 1, литейный каменноугольный, ГОСТ 3340-88
8	Древесный уголь	Марка А, сорт высший, ГОСТ 7657-84
9	Горючие сланцы	Прибалтийского бассейна, группа 1СК по ГОСТ 7754-89
10	Каменный уголь	Рядовой уголь, ГОСТ 32464-2013
11	Кокс	КЛ 3, литейный каменноугольный, ГОСТ 3340-88
12	Сапропелитовые угли	Барзасское месторождение
13	Мазут	Топочный 40, 1,00%, 20С по ГОСТ 10585-2013 «Топливо нефтяное. Мазут. Технические условия»
14	Кокс	КЛ 2, литейный каменноугольный, ГОСТ 3340-88
15	Древесный уголь	Марка Б, сорт первый, ГОСТ 7657-84
16	Антрацит	Рядовой, ГОСТ 32464-2013
17	Антрацит	Необогащенный рассортированный, ГОСТ 32464-2013
18	Сапропелитовые угли	Барзасское месторождение
19	Каменный уголь	Обогащенный, ГОСТ 32464-2013
20	Древесный уголь	Марка Б, сорт второй, ГОСТ 7657-84
21	Бурый уголь	Обогащенный, ГОСТ 32464-2013
22	Торф	Кусковой топливный для коммунально-бытовых нужд, ГОСТ Р 51062-97
23	Дрова	Лиственной породы, ГОСТ 3243-88
24	Бурый уголь	Рядовой уголь, ГОСТ 32464-2013
25	Древесный уголь	Марка В, ГОСТ 7657-84
26	Горючие сланцы	Прибалтийского бассейна, группа 3СК по ГОСТ 7754-89

Вариант	Вид топлива	Месторождение, марка, сорт, рабочий состав, зольность
27	Древесный уголь	Марка А, сорт первый, ГОСТ 7657-84
28	Древесный уголь	Марка А, сорт второй, ГОСТ 7657-84
29	Горючие сланцы	Прибалтийского бассейна, группа 2СК по ГОСТ 7754-89
30	Кокс	КЛ 2, литейный каменноугольный, ГОСТ 3340-88

### Теоретические основы работы

В химической промышленности широкое распространение приобрели топки, функционирующие на твердом, жидком и газовом топливе. Интересен с инженерной точки зрения расчет этих установок с учетом эксергии, так как при таком подходе появляется реальный шанс существенного повышения и эффективности их работы и проведения необратимых процессов смешивания и горения. Топка komponуется преимущественно из камер сжигания топлива и смешения продуктов сжигания с воздухом до нужной  $T$ . Входная эксергия системы определяется суммой из эксергий топлива и окислителя, преимущественно воздуха. В таком варианте химическая часть эксергии воздуха отсутствует или приравнивается к нулю. В камере горения эксергия топливно-воздушной смеси преобразуется в эксергию продуктов сжигания с высокой  $T$ . При сжигании топлива наблюдается снижение эксергии. Для определения потерь эксергии необходимо знать эксергии топлива и продуктов сгорания.

Большая часть топливной эксергии является химической вследствие того, что в реальности применяют топливо с такими же параметрами, как у внешней среды.

Топливная химическая эксергия тождественна работе, затрачиваемой на обратимое преобразование топлива в продукты горения до достижения между ними и внешней средой равновесия. При этом необходимо отметить наличие связи между химической эксергией топлива и такими общеизвестными его характеристиками, как высшая  $Q_v$  и низшая  $Q_n$  теплотворные способности, отнесенные соответственно к рабочей, сухой и горючей массе, а также теплота сгорания  $Q_{сг}$ . Ряд исследователей предлагают химическую топливную эксергию считать тождественной химической энергии, выделяющейся при сжигании и являющейся максимальной теплотворной топливной способностью. Для топлив, являющихся чистыми (однородными) органическими веществами, не содержащими атомы S, F, Br, Cl, I, как следует из методики (см. п. 3.10) и условий определения химической энергии элементов, значения теплоты сгорания и высшей теплотворной способности совпадают со значением химической энергии, т. е.  $Q_v = Q_{сг} = \mathcal{E}_{хим}$ . Если рассматриваемое топливо содержит в своем составе кроме элементов C, H, N, O серу или галогены, которые при сгорании не образуют энергетически обесцененных соединений, то его химическая энергия будет отличаться от теплотворной способности на величину химической энергии продуктов сгорания серы и галогенов. Таким образом, допущение

$Q_B = Q_{\text{сг}} = \mathcal{E}_{\text{хим}}$  нельзя считать оправданным, так как при этом нарушается единство уровня отсчета для всех веществ, участвующих в процессе.

Химическая эксергия газообразного топлива известного состава рассчитывается по методике Шаргута, рассмотренной в следующей работе. Химическая энергия и эксергия твердых и жидких топлив с неоднородной и неизвестной структурой (каменного и бурого углей, торфа, дров, кокса, нефти, мазута и т. п.) по этой методике не могут быть определены, поскольку неизвестны значения стандартной энтальпии и энергии Гиббса их образования. Кроме того, неизвестны структурные связи всех содержащихся в таком топливе элементов. Поэтому для расчета химической энергии и эксергии топлив с неоднородной и неизвестной структурой применяются различные приближенные методы [21, 26].

### Методика расчета

#### Методика З. Ранта

З. Ранта предложил использовать аналогии, относящиеся к однородным органическим топливам, для которых значения указанных величин могут быть рассчитаны. После вычисления химической энергии многих однородных органических топлив З. Ранта рассчитал отношение эксергии к теплотворной способности и определил среднее значение этого отношения отдельно для жидких и газообразных топлив. Предположив, что данное отношение справедливо и для неоднородного технического топлива, З. Ранта рекомендовал следующие расчетные формулы:

- для химической эксергии жидкого топлива, в молекуле которого содержится более одного атома углерода:

$$\mathcal{E}_{\text{хим}} = 0,975Q_B; \quad (3.31)$$

- для химической эксергии газообразного топлива, в молекуле которого содержится более одного атома углерода:

$$\mathcal{E}_{\text{хим}} = 0,95Q_B. \quad (3.32)$$

Твердое топливо, по мнению З. Ранта, допустимо рассматривать как смесь горючих элементов углерода, серы и свободного водорода, который остался бы, если бы весь кислород был связан с водородом в виде  $\text{H}_2\text{O}$ . То есть З. Ранта считает возможным не брать во внимание изменения эксергии, возникающие в результате образования большинства химических связей в твердом топливе, которые, строго говоря, правильно учесть невозможно. Кроме того, эксергия содержащейся в топливе воды принимается равной нулю. Учитывая, что химическая эксергия элементов С, Н и S незначительно отличается от их теплотворной способности, получаем следующую формулу химической эксергии для каменных и бурых углей:

$$\mathcal{E}_{\text{хим}} = Q_H. \quad (3.33)$$

#### Методика В. Фратшера

В. Фратшер попытался учесть структурные связи при определении химической эксергии углей [26]. Для этого им был разработан метод расчета абсо-



лутной энтропии угля как взвешенной суммы абсолютных энтропий составляющих его элементов. При этом вместо энтропии углерода Фратшер ввел заменяющую ее величину, которая должна учитывать энтропию химических связей. При определении этой величины им учитывалась только энтропия образования соединений с водородом углерода, содержащегося в летучих компонентах, и не рассматривалось изменение энтропии в результате образования химических связей с другими элементами (O, N и S).

Достоверность результатов по этой методике расчета была подтверждена только для трех групп углеводородов: парафины, циклопарафины и углеводороды бензольного ряда.

#### *Методика Я. Шаргута и Т. Стырыльска*

Эти исследователи пытались уточнить метод З. Ранга путем введения в корреляционные функции химического состава топлива. Рассматриваемые ими однородные органические вещества были разбиты на отдельные характерные группы в зависимости от их химического состава: насыщенные углеводороды ( $C_nH_{2n+2}$ ), циклопарафины ( $C_{2n}H_{2n}$ ), углеводороды этиленового ( $C_nH_{2n}$ ) и ацетиленового ( $C_nH_{2n-2}$ ) ряда, ароматические углеводороды и т. д. Для каждой группы составлены корреляционные функции, выражающие зависимость между отношением нормальной химической эксергии к теплотворной способности и числами, характеризующими химический состав вещества. В качестве таких чисел приняты атомные отношения H/C, O/C, N/C, S/C.

После предварительного подбора вида корреляционных функций методом наименьших квадратов выбраны наиболее достоверные значения коэффициентов, которые используются затем в расчетных формулах для определения химической эксергии неоднородного технического топлива.

Однако необходимо подчеркнуть, что уровень отсчета по Я. Шаргуту ниже уровня отсчета по З. Ранту на величину так называемой остаточной химической эксергии, которая включает в себя работу реакций девальвации продуктов сгорания топлива, работу выделения из окружающей среды добавочных веществ отсчета и работу растворения результирующих веществ в окружающей среде.

Методы практического использования методики Я. Шаргута и Т. Стырыльска достаточно проблематичны ввиду сложности расчетных зависимостей.

#### *Метод И. Д. Захарова*

И. Д. Захаров получил удобные расчетные формулы для определения значений химической эксергии технических топлив [26]. Предлагаемые им формулы учитывают такие общеизвестные качественные характеристики топлив, как зольность ( $A$ ), влажность ( $W$ ), содержание кислорода ( $O$ ) и др.

Им получены корреляционные формулы, связывающие низшую химическую эксергию с низшей теплотворной способностью:

- для каменных углей и антрацитов:

$$\mathcal{E}_{\text{хим}}^p = (1,009 + \frac{0,131 \cdot O^p + 0,116W^p}{100 - (A^p + W^p)}) \cdot Q_{\text{н}}^p; \quad (3.34)$$

- для бурых углей и торфа:

$$\mathcal{E}_{\text{хим}}^P = \left( 0,978 + \frac{0,267 \cdot O^P + 0,103W^P}{100 - (A^P + W^P)} \right) \cdot Q_{\text{H}}^P; \quad (3.35)$$

- для малосернистых мазутов:

$$\mathcal{E}_{\text{хим}}^P = 1,01 \cdot Q_{\text{H}}^P; \quad (3.36)$$

- для сернистых мазутов:

$$\mathcal{E}_{\text{хим}}^P = 1,02 \cdot Q_{\text{H}}^P. \quad (3.37)$$

Приведенные выражения (3.34)–(3.37) могут быть использованы для нахождения значений химической эксергии технических органических топлив при проведении расчетов энергобалансов различных термодинамических систем. В отдельных случаях для этих целей применяются также методики Фратшера, Ранта и Шаргута и Стырыльска.

### Контрольные вопросы

1. По отношению к какому расходу определяется теплотворная способность топлива?
2. Как связаны низшая и высшая теплотворные способности топлива?
3. Почему в общем случае нельзя точно рассчитать эксергию твердого топлива и необходимо прибегать к приближенным расчетам?
4. Какое влияние оказывает содержание серы на эксергию топлива?

## 3.10. Практическая работа № 6.

### Расчет химической эксергии сложных соединений по методу Я. Шаргута

**Цель работы:** сформировать знания основ расчета химической эксергии веществ (по методу Я. Шаргута).

**Требования к выполнению данного задания:** выполнить практическую работу, сделать выводы и ответить на контрольные вопросы.

**Порядок выполнения задания:** необходимо заранее изучить методические рекомендации по проведению практической работы. Обратить внимание на цель занятия, на основные вопросы для подготовки к занятию, на контрольные вопросы самопроверки после каждой практической работы, на содержание темы занятия.

**Форма контроля** — отчет по практическим работам.

**Требования к оформлению задания:** составить конспект по практической работе, содержащий тему (название) работы, краткое изложение теоретической части, указать расчетные формулы (при наличии), схематичные рисунки (при наличии), указать ход выполнения работы, представить письменный вывод.

### Постановка задачи и исходные данные

В соответствии с индивидуальным вариантом задания рассчитать химическую эксергию сложного соединения (табл. 3.13).

Исходные данные

Вариант	Вещество	Состояние	Вариант	Вещество	Состояние
1	Ca(OH) <sub>2</sub>	т	16	Mg(OH) <sub>2</sub>	т
2	CaSO <sub>4</sub>	т (ангидрит)	17	Cl <sub>2</sub>	г
3	CdCl <sub>2</sub>	т	18	HNO <sub>3</sub>	ж
4	CdS	т	19	NO	г
5	CdSO <sub>4</sub>	т	20	NO <sub>2</sub>	г
6	CoO	т	21	NaCl	т
7	CH <sub>4</sub>	г (метан)	22	O <sub>3</sub>	г (озон)
8	CS <sub>2</sub>	ж	23	S	т II (ромбическая)
9	CuCl <sub>2</sub>	т	24	SO <sub>2</sub>	г
10	CuSO <sub>4</sub>	т	25	ZnSO <sub>4</sub>	т
11	H <sub>2</sub>	г	26	ZnCl <sub>2</sub>	т
12	HCl	г	27	NaOH	т II
13	H <sub>2</sub> S	г	28	Na <sub>2</sub> S	т
14	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	ж	29	Pb <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	т
15	MgO	т	30	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	т

Примечание: т — твердые вещества, ж — жидкость, г — газ.

### Теоретические основы работы

Значительным недостатком классического метода расчета энергобалансов является неуниверсальность подхода, так как в различных сложных химических процессах получения одного и того же вещества (например, в металлургии) результат расчета напрямую зависит от тех основных реакций, которые приняты для описания рассматриваемого процесса (см. п. 3.8). Поэтому здесь возникают значительные расхождения в результатах, вследствие чего целесообразен учет химической энергии уже на этапе расчета энтальпии исходных и конечных материалов процесса. Этот прием используется для составления балансовых уравнений в теплоэнергетике при проектировании процессов сгорания, в которых топливо приносит химическую энергию, получаемую перемножением его количества на теплотворную способность (тепловую энергию сжигания), а с продуктами сжигания уносится химическая энергия (химический недожог), зависящая от содержания и топливной ценности горючих компонентов. Опираясь на вышеизложенное, можно сделать вывод о том, что химическая энергия связана со всяким химическим веществом, а не только с компонентами, в которых присутствуют водород и углерод.

Таким образом, существенным этапом в развитии эксергетического метода является развитие методов расчета эксергии веществ, которые позволяют, заранее вычислив эксергию представляющих интерес химических соединений и элементов, пользоваться этими значениями аналогично тому, как пользуются в металлургии, энергетике и других отраслях понятиями и величинами теплотворной способности и теплоты сгорания. То есть основная идея состоит в том, чтобы связать химическую энергию и эксергию с веществом, а не с реакцией.

Таким образом, исключается необходимость составления протекающих в анализируемом химическом процессе химических реакций для определения выделяемой и потребляемой энергии (см. п. 3.8), что значительно упрощает работу и сокращает объем вычислений.

Автором этой идеи является Я. Шаргут [27]. В настоящее время разработано несколько методик расчета химической эксергии (методики Я. Шаргута, И. Х. Озолинга и В. С. Степанова, S. Yamauehi, K. Fueki [35] и др.), которые несколько отличаются терминологией и, как следствие, подходами расчета, что до недавнего времени тормозило внедрение эксергетического метода в практику. Работы этих авторов были обобщены, проанализированы и сопоставлены в [24].

Методика Шаргута позволяет определить как реакцию составяющую, так и химическую эксергию вещества в потоке в целом (см. п. 2.2).

*Алгоритм расчета следующий.*

1. Выбрать уровень отсчета для определения химической эксергии.

Для каждого элемента установить вещество отсчета (субстанцию отнесения) — энергетически полностью обесцененное вещество, содержащееся при нормальных условиях в окружающей среде.

Поскольку и в химических реакциях, и в физических процессах смешения и разделения не изменяется только количество каждого химического элемента, было бы целесообразным принять для каждого химического элемента в качестве начала отсчета простое вещество, состоящее из этого элемента. Однако в природе большинство элементов в чистом виде не встречаются. Для получения элемента в чистом виде необходимо затратить значительное количество энергии, поэтому такое вещество будет иметь значительную химическую эксергию.

Рассматривая в качестве компонентов окружающей среды атмосферу и верхние слои литосферы, компоненты гидросферы в виде ионов и неионизированных веществ, содержащихся в морской воде, Я. Шаргут подобрал вещества отсчета для 37 элементов. Это наиболее распространенные в природе вещества, которые обладают к тому же минимальной химической эксергией по отношению к другим веществам отсчета, в частности к кислороду воздуха (не вступающим с ним в реакцию окисления). Вещества отсчета для некоторых элементов представлены в [27]. В качестве обесцененных веществ им приняты газообразные компоненты атмосферного воздуха:  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  и инертные газы, а для остальных элементов за вещества отсчета взяты продукты выветривания литосферы — высшие окислы, карбонаты, силикаты и т. п. В дальнейших исследованиях список веществ отсчета был расширен и на компоненты гидросферы (см. работы В. С. Степанова и др.). Химическая энергия и эксергия веществ отсчета при нормальных условиях равны нулю.

2. Для каждого элемента составить уравнение реакции отнесения (девальвации), т. е. химической реакции для идеализированного процесса приведения рассматриваемого элемента в состояние принятого для него вещества отсчета. В данной реакции кроме рассматриваемого элемента участвуют только вещества отсчета всех присущих ей химических элементов. Те из них, которые участвуют в реакции как исходные, называются дополнительными веществами,

а включаемые в правую часть уравнения (относящуюся к продуктам) — результирующими веществами отсчета.

В таблице 3.14 приведены такие реакции девальвации для некоторых элементов. Если соответствующие уравнения суммировать, то можно составить уравнение реакции девальвации для любого химического соединения. Сложение уравнений реакции девальвации допустимо только при стехиометрических расчетах.

3. Изменение энтальпии в реакции девальвации Я. Шаргут называет *энтальпией девальвации (обесценивания)* и относит к рассматриваемому элементу, т. е. принимает ее за величину химической энергии этого элемента. Изменение энтропии в ней было названо *энтропией девальвации*. По аналогии изменение свободной энтальпии — *свободной энтальпией девальвации*.

*Методика их расчета изложена ниже.*

4. Свободная энтальпия девальвации вещества является основной составляющей его эксергии. Кроме нее при определении нормальной химической эксергии Шаргут предлагает учитывать распространенность элемента в окружающей среде, полагая, что чем меньше распространен элемент в окружающей среде, тем больше должна быть эксергия его соединений. Эту часть эксергии он называет *остаточной химической эксергией* (в более поздней литературе других авторов ее называют *концентрационной эксергией* [24]). Она равна работе изотермического перехода результирующих химически чистых веществ в состояние термодинамического равновесия с окружающей средой и обратного перехода дополнительных веществ отсчета из состояния окружающей среды в химически чистые вещества. Вещества, составляющие окружающую среду (атмосфера и литосфера), представляются как идеальные растворы веществ отсчета. Поэтому остаточную химическую эксергию можно найти по известным зависимостям как суммарное изменение энтропии при изотермическом сжатии/расширении в результате химического превращения. Возникающие при этом расчете погрешности обусловлены применением зависимостей, строго справедливых лишь для идеальных растворов, а также невозможностью точного определения мольного содержания веществ отсчета в окружающей среде.

Для веществ окружающей среды химическая эксергия будет состоять только из остаточной эксергии. Для идеальных газов она определяется так:

$$\mathcal{E}_{\text{конц}} = R_{\mu_j} \cdot T_0 \cdot \ln \frac{p_0}{p_j} = R_{\mu_j} \cdot T_0 \cdot \ln \frac{1}{N_j},$$

где  $R_{\mu_j}$  — индивидуальная газовая постоянная  $j$ -го компонента газа, определяемая как отношение универсальной газовой постоянной к молярной массе компонента;  $p_j$ ,  $N_j$  — парциальное давление и мольная доля  $j$ -го компонента в атмосфере [24].

Ряд авторов [5, 26, 35] возражают в принципе против учета концентрационной составляющей. Величина этой части эксергии в какой-то мере отображает увеличение затрат на добычу и производство менее распространенного элемента. Но отражение это только качественное. Использовать подобную величину

ну для количественных оценок, на наш взгляд, нецелесообразно, поскольку при ее определении не учитываются реальные условия и процессы добычи и получения рассматриваемого материала. Сырье для производства того или иного продукта (например, металла) добывается с содержанием полезного элемента, очень сильно отличающимся от его мольного (среднего) содержания в окружающей среде. Именно благодаря тому, что литосфера не ведет себя как раствор, мы реально имеем дело с месторождениями разных элементов, откуда и добывается сырье для их производства.

Одной из основных причин, по которой ряд специалистов считают эту составляющую несущественной, будет то, что ее величина преимущественно находится в пределах определения степени точности основных термодинамических постоянных, применяемых в вычислении химической энергии и эксергии веществ. Об этом достаточно убедительно свидетельствуют результаты сопоставления численных значений этих характеристик, полученных по различным методикам (см. табл. 2.5 в [26]).

Вместе с тем нельзя не учитывать того факта, что различная трактовка понятия химической эксергии вещества, безусловно, затрудняет его широкое использование для практических расчетов. Поэтому для пользы дела желательно выработать общую, возможно, компромиссную точку зрения по этому вопросу. Например, такую, когда, не отвергая в целом необходимость учета остаточной эксергии вещества при анализе некоторых процессов (разделение компонентов атмосферного воздуха, получение продуктов из водных растворов и т. п.), следует договориться, что в общем случае включать её в значения химической эксергии элементов нецелесообразно. Использование характеристик, учитывающих эту составляющую, при технологических процессах со сложными и многообразными химическими преобразованиями (как в химии, металлургии и ряде других отраслей) приводит к результатам, несопоставимым с результатами, полученными методами классической термохимии, что, конечно, не способствует широкому внедрению в практику этих весьма полезных термодинамических характеристик.

### **Методика расчета химической эксергии элементов и соединений по Шаргуту**

Возможны два пути расчета.

#### *Первый способ*

1.1. Рассчитать энтальпию, энтропию девальвации, свободную энтальпию девальвации элементов, входящих в химическое соединение.

Рассмотрим конкретный пример — найдем эксергию вещества СаО.

Веществом отсчета для химического элемента кальция Са является кальцит СаСО<sub>2</sub> (результатирующее вещество). В реакцию девальвации входят дополнительные вещества отсчета — газообразные компоненты атмосферного воздуха О<sub>2</sub> и СО<sub>2</sub>.

Реакция девальвации (табл. 3.14):



Изменение энтальпии в такой реакции Я. Шаргут называет энтальпией девальвации (обесценивания) и относит к рассматриваемому элементу, т. е. принимает ее за величину химической энергии этого элемента:

$$i_{\varepsilon} = \Delta H_{\varepsilon}^0 + \sum_j \Delta H_j^0 - \sum_k \Delta H_k^0, \quad (3.38)$$

где  $\Delta H^0$  — стандартная теплота образования в стандартном состоянии ( $T_0 = 298,15$  К, или  $25,15^{\circ}\text{C}$ ;  $p_0 = 101,325$  кПа); индексы  $\varepsilon, j, k$  — соответственно рассматриваемого элемента, дополнительного и результирующего веществ отсчета.

Аналогично изменение энтропии в ней было названо энтропией девальвации  $\sigma_{\varepsilon}$ :

$$\sigma_{\varepsilon} = \sum_j m_j i_j^0 + \Delta G_z^0, \quad (3.39)$$

где  $S$  — абсолютная энтропия в стандартном состоянии; индексы  $\varepsilon, j, k$  — соответственно рассматриваемого элемента, дополнительного и результирующего веществ отсчета.

Свободную энтальпию девальвации  $e_{\varepsilon}$  можно найти аналогично:

$$e_{\varepsilon} = \Delta G_{\varepsilon}^0 + \sum_j \Delta G_j^0 - \sum_k \Delta G_k^0, \quad (3.40)$$

где  $\Delta G^0$  — свободная стандартная энергия или разность изобарных потенциалов при образовании вещества отсчета из простых веществ в стандартном состоянии.

Величина свободной энтальпии девальвации может быть определена и на основании энтальпии и энтропии девальвации, поскольку между ними имеется следующая зависимость:

$$e_{\varepsilon} = i_{\varepsilon} - T_0 \cdot \sigma_{\varepsilon},$$

где  $T_0$  — абсолютная температура, характеризующая стандартное состояние (298,15 К).

В специальной справочной литературе [31] имеются значения стандартной теплоты (энтальпии), свободной энтальпии (изобарного потенциала) и абсолютной энтропии образования однородных химических веществ, которые служат основой для расчета обсуждаемых величин. Указанные константы для веществ, нужные для нашего примера, приведены в [31].

Тогда в соответствии с формулами (3.38)–(3.40) для энтальпии девальвации кальция имеем:

$$i_{\text{Ca}} = 0,0 + 0,0 + (-393,51) - (-1206,9) = 813,39 \text{ кДж/моль};$$

для энтропии девальвации:

$$\sigma_{\text{Ca}} = 41,63 + 1/2 - 205,04 + 213,68 - 92,9 - 264,93 \text{ Дж/(моль·град)};$$

и, наконец, для свободной энтальпии девальвации:

$$e_{\text{Ca}} = 813,39 - 298,15 - 264,93 - 10^{-3} = 734,4 \text{ кДж/моль}.$$

1.2. Расчет энтальпии, энтропии девальвации, свободной энтальпии девальвации химического соединения.

При известных величинах химической энергии и эксергии элементов (простых веществ) могут быть определены значения химической энергии и эксергии любых соединений. Для этого необходимо знать химический состав, а также энтальпию и энергию Гиббса образования рассматриваемого соединения.

Соотношения для вычисления химических энергии и эксергии:

$$i_z = \sum_j m_j i_j^0 + \Delta H_z^0 \quad \text{и} \quad e_z = \sum_j m_j e_j^0 + \Delta G_z^0,$$

где  $i_j$  и  $e_j$  — соответственно химическая энергия и эксергия  $j$ -го простого компонента, входящего в сложное вещество  $z$ ;  $m_j$  — содержание  $j$ -го компонента в молях;  $\Delta H_z^0$  — стандартная теплота образования, т. е. изменение энтальпии при реакции образования вещества  $z$  из простых веществ в стандартном состоянии;  $\Delta G_z^0$  — стандартная свободная энтальпия (энергия Гиббса) образования, т. е. изменение изобарного потенциала при реакции образования вещества  $z$  из простых веществ в стандартном состоянии.

Итак, применение химической энергии и эксергии простых элементов, рассчитанных в п. 1, а также значений стандартной энтальпии и энергии Гиббса образования веществ [31] позволяет проводить расчеты величин химической энергии и эксергии для соединения.

Например, используя рассчитанное ранее в примере значение энтальпии девальвации кальция и приведенное в [31] значение стандартной теплоты образования оксида кальция  $\Delta H_{\text{CaO}}^0 = -635,5$  кДж/моль, можно установить значение энтальпии девальвации последнего:

$$i_{\text{CaO}} = 1 \cdot 813,39 + (-635,5) = 177,89 \text{ кДж/моль}.$$

При этом необходимо принять, что вещество обладает положительной химической энергией и эксергией, если при его взаимодействии с окружающей средой выделяется энергия (совершается работа), и отрицательной, если для такого взаимодействия необходимо затратить энергию (работу). Точность вычисления значений энергии и эксергии веществ соответствует точности используемых в расчетах термодинамических характеристик. Для термодинамических констант сохраняются знаки, указанные в справочной литературе.

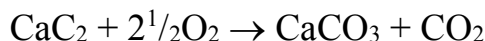
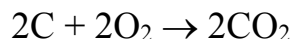
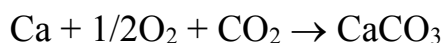
### *Второй способ*

Аналогичным образом (см. п. 1.1 и 1.2) могут быть найдены значения химической энергии, энтропии девальвации и свободной энтальпии девальвации для химического соединения. Для этого сначала необходимо получить реакции девальвации для него сложением соответствующих реакций для содержащихся в соединении элементов. Суммирование тепловых эффектов при этом недопустимо, так как суммарное значение термодинамических функций химического соединения не является суммой значений соответствующих функций входящих в него элементов. Рассчитываются для соединения энтальпия девальвации, эн-



тропии девальвации и свободная энтальпия девальвации по тем же формулам, что и для химического элемента.

Так, например, используя уравнения частичных реакций из таблицы 3.14, можно найти уравнение отсчета для  $\text{CaC}_2$ :



В результирующей реакции отсчета дополнительные вещества записаны слева, результирующие — справа.

Еще раз подчеркнем, что совершенно недопустимо суммировать термодинамические эффекты частичных реакций (например, изменение энтальпии), так как суммарное значение термодинамических функций химического соединения не есть сумма их значений для химических элементов, входящих в это соединение!

2. Расчет эксергии химического соединения (для первого и второго способов).

В данной работе рассчитываем только реакционную составляющую эксергии. Согласно изложенному выше в теоретической части работы она равна свободной энтальпии девальвации  $e$ .

Таблица 3.14

Уравнения реакции девальвации для элементов

Элемент	Вещество отсчета		Уравнение девальвации
	формула	состояние	
Al	$\text{Al}_2\text{SiO}_5$	т. кристалл.	$\text{Al} + 3/4\text{O}_2 + 1/2\text{SiO}_2 \rightarrow 1/2\text{Al}_2\text{SiO}_5$
C	$\text{CO}_2$	г.	$\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$
Ca	$\text{CaCO}_3$	т. кристалл. кальцит	$\text{Ca} + 1/2\text{O}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$
Cd	$\text{CdCO}_3$	т. кристалл.	$\text{Cd} + 1/2\text{O}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CdCO}_3$
Co	$\text{CoO}$	т.	$\text{Co} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CoO}$
Cu	$\text{CuCO}_3$	т.	$\text{Cu} + 1/2\text{O}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CuCO}_3$
Fe	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	т. кристалл.	$\text{Fe} + 3/4\text{O}_2 \rightarrow 1/2\text{Fe}_2\text{O}_3$
H	$\text{H}_2\text{O}$	г.	$\text{H} + 1/4\text{O}_2 \rightarrow 1/2\text{H}_2\text{O}$
Mg	$\text{MgCO}_3$	т. кристалл.	$\text{Mg} + 1/2\text{O}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{MgCO}_3$
Mn	$\text{MnO}_2$	т. кристалл.	$\text{Mn} + \text{O}_2 \rightarrow \text{MnO}_2$
N	$\text{N}_2$	г.	$\text{N} \rightarrow 1/2\text{N}_2$
Na	$\text{NaSO}_4$	т. кристалл.	$\text{Na} + 1/2\text{CaSO}_4 + 1/2\text{CO}_2 + 1/4\text{O}_2 \rightarrow 1/2\text{NaSO}_4 + 1/2\text{CaCO}_3$
Ni	$\text{NiO}$	т. кристалл.	$\text{Ni} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{NiO}$
O	$\text{O}_2$	г.	$\text{O} \rightarrow 1/2\text{O}_2$

Эле- мент	Вещество отсчета		Уравнение девальвации
	формула	состояние	
P	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	т. кристалл.	$\text{P} + 5/4\text{O}_2 + 3/2\text{CaCO}_3 \rightarrow 1/2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3/2\text{CO}_2$
Pb	$\text{PbCO}_3$	т.	$\text{Pb} + 1/2\text{O}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{PbCO}_3$
S	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	т.	$\text{S} + 3/2\text{O}_2 + \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaSO}_4 + \text{CO}_2$
Si	$\text{SiO}_2$	т.	$\text{Si} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2$
Sn	$\text{SnO}_2$	т.	$\text{Sn} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SnO}_2$
Zn	$\text{ZnCO}_3$	т.	$\text{Zn} + 1/2\text{O}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{ZnCO}_3$

### Контрольные вопросы

1. Как выбирается уровень отсчета химической эксергии?
2. Дайте определение реакционной и концентрационной составляющих химической эксергии.
3. Какие газообразные элементы согласно методике Шаргута выбираются за отсчетные и почему?
4. Поясните принцип составления уравнения реакции девальвации.
5. На каком этапе эксергетического анализа могут пригодиться полученные в этой практической работе навыки?

## СПИСОК РЕКОМЕНДОВАННОЙ И ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Александров А. А.* Теплофизические свойства рабочих веществ в теплоэнергетике / А. А. Александров, К. А. Орлов, В. Ф. Очков. — М. : Издательский дом МЭИ, 2009. — 223 с.
2. *Алексян И. Ю.* Развитие научных основ процессов высокоинтенсивной сушки продуктов животного и растительного происхождения : автореф. дис. ... д-ра техн. наук. — М., 2001. — 52 с.
3. *Борде И. И.* Эксергетический анализ тепло- и массообменных установок. — Рига : РПИ, 1970. — 42 с.
4. Эксергетические расчеты технических систем : справочное пособие / В. М. Бродянский, Г. П. Верховкер, Я. Я. Карчев [и др.] ; под ред. А. А. Долинского, В. М. Бродянского. — Киев : Наук. думка, 1991. — 360 с.
5. *Бродянский В. М.* Эксергетический метод и его приложения / В. М. Бродянский, В. Фратшер, К. Михалек. — М. : Энергоатомиздат, 1988. — 288 с.
6. Эксергетический анализ процессов химической технологии (на примере технологии цемента) / М. А. Вердиян, Д. А. Бобров, А. М. Вердиян [и др.]. — М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2004. — 68 с.
7. Вопросы термодинамического анализа (эксергетический метод) : сборник статей / пер. Л. П. Андреева, Н. В. Калинина, А. В. Мартынова ; под ред. В. М. Бродянского. — М. : МИР, 1965. — 250 с.
8. *Гохштейн Д. М.* Современные методы термодинамического анализа энергетических установок. — М. : Энергия, 1969. — 368 с.
9. *Грошев А. П.* Технический анализ / под ред. Н. А. Филипповой. — М. : ГНТИ технической литературы, 1958.
10. *Козлов Н. А.* Техническая термодинамика и теплотехника : учебное пособие. — Владимир : Издательство Владимирского государственного университета, 2010. — 180 с.
11. *Журавлев В. А.* Термодинамика необратимых процессов в задачах и решениях. — Ижевск : Удмуртский университет, 1998. — 151 с.
12. *Карапетьянц М. Х.* Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ / М. Х. Карапетьянц, М. Л. Карапетьянц. — М. : Химия, 1968. — 472 с.
13. *Кубо Р.* Термодинамика. — М. : Мир, 1970. — 304 с.
14. *Лейтес И. Л.* Теория и практика химической энерготехнологии / И. Л. Лейтес, М. Х. Сосна, В. П. Семенов. — М. : Химия, 1988. — 280 с.
15. *Лоренц Г. А.* Лекции по термодинамике. — Ижевск : НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2001. — 176 с.
16. *Никитина Л. М.* Гигроскопические параметры и коэффициенты массопереноса во влажных материалах. — М. : Энергия, 1967. — 499 с.
17. *Павлов К. Ф.* Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии : учебное пособие / К. Ф. Павлов, П. Г. Романков, А. А. Носков. — М. : Альянс, 2007. — 576 с.

18. *Пригожин И.* Введение в термодинамику необратимых процессов. — Ижевск : НИЦ «Регулярная и хаотическая термодинамика», 2001. — 160 с.
19. *Пригожин И.* Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур / И. Пригожин, Д. Кондепуди ; пер. с англ. Ю. А. Данилова, В. В. Белого. — М. : Мир, 2002. — 461 с.
20. *Сажин Б. С.* Эксергетический анализ работы промышленных установок / Б. С. Сажин, А. П. Булеков, В. Б. Сажин. — М., 2000. — 297 с.
21. *Смирнов В. А.* Термодинамические расчеты основных процессов в энергохимико-технологических системах : учебное пособие / В. А. Смирнов, Л. Ф. Шибаева, С. В. Миносьянц. — М. : Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева, 1988. — 68 с.
22. *Степанов В. С.* Анализ энергетического совершенства технологических процессов. — Новосибирск : Наука, 1984.
23. *Тер Хаар Д.* Элементарная термодинамика : пер. с англ. / Д. Тер Хаар, Г. Тер Хаар. — М., 1968. — 220 с.
24. *Чечеткин А. В.* Теплотехника : учебник / А. В. Чечеткин, Н. А. Занемолец. — М. : Высш. школа, 1986. — 344 с.
25. *Рабинович О. М.* Сборник задач по технической термодинамике. — М. : Машиностроение, 1973. — 344 с.
26. *Степанов В. С.* Химическая энергия и эксергия веществ. — Новосибирск : Наука. Сиб. отделение, 1990. — 163 с.
27. *Шаргут Я.* Эксергия / Я. Шаргут, Р. Петела. — М. : Энергия, 1968. — 278 с.
28. *Фен Дж.* Машины, энергия, энтропия : пер. с англ. — М. : Мир, 1986. — 336 с.
29. Сушка пищевых растительных материалов / Г. К. Филоненко, М. А. Гришин, Я. М. Гольденберг [и др.]. — М. : Пищевая промышленность, 1971. — 440 с.
30. *Сажин Б. С.* Эксергетический метод в химической технологии / Б. С. Сажин, А. П. Булеков. — М. : Химия, 1992. — 208 с.
31. Термодинамические свойства индивидуальных веществ : электронный справочник : в 6 т. — М. : Наука, 1978–2004.
32. *Янтовский Е. И.* Потoki энергии и эксергии. — М. : Наука, 1988. — 144 с.
33. *Гиббс Д. В.* Термодинамика, статическая физика : пер. с англ. — М. : Наука, 1982. — 237 с.
34. *Morowitz H.* Enropy for Biologists. An Introduction to Thermodynamics. — N. Y. : Academic Press : INC, 1971. — P. 192.
35. *Spickermann Chr.* Entropies of Condensed Phases and Complex Systems. — Berlin Springer — Verlag Berlin Heidelberg, 2011. — P. 243.
36. *Yamauehi S.* New thermodynamic functions, theta function and reference exergy of elements / S. Yamauehi, K. Fueki // Data for science and technology: Proc. of 7-th CODATA conf., Kyoto, 1980. — Oxford, 1981. — P. 242–245.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>Условные обозначения .....</b>	<b>3</b>
<b>Введение .....</b>	<b>4</b>
<b>Часть первая. Термодинамика — основа современной энергетики .....</b>	<b>6</b>
1.1. Предмет термодинамики. Внутренняя энергия. Вычисление работы в термодинамике. Нулевой закон термодинамики. Шкала Кельвина .....	6
1.2. Количество теплоты. Теплоёмкость. Первый закон термодинамики. Теплота и энтальпия .....	16
1.3. Термодинамические процессы. Изохорный процесс. Изобарный процесс. Изотермический процесс. Адиабатный процесс .....	26
1.4. Термодинамические циклы (Карно, Отто, Дизеля): описание и сравнительная характеристика .....	33
1.5. Параметры и взаимодействия. Энтропия. Вычисление изменения энтропии в некоторых случаях. Свойства энтропии .....	47
1.6. Второй закон термодинамики. Свободная энергия. Математическое выражение второго закона термодинамики. Принцип возрастания энтропии .....	57
1.7. Политропный процесс. Удобство диаграммы $S-T$ . Статистическое рассмотрение энтропии (принцип Больцмана). Ограничение второго закона .....	69
1.8. Преобразования Лежандра. Характеристические функции. Термодинамические потенциалы. Химический потенциал. Третий закон термодинамики .....	79
<b>Часть вторая. Законы термодинамики — инструмент для анализа энергоэффективности процессов химической технологии .....</b>	<b>88</b>
2.1. Методы анализа эффективности энергопотребления в химико-технологических системах. Энергетический метод .....	88
2.2. Эффективность преобразования энергии. Эксергия .....	94
2.3. Определение значения эксергии для различных видов энергии .....	107
2.4. Эксергетический анализ химико-технологических систем .....	114
2.5. Энтропийный метод анализа (метод вычитания эксергетических потерь) химико-технологических систем .....	126
<b>Часть третья. Расчетный практикум .....</b>	<b>134</b>
3.1. Решение задач по теме «Начала термодинамики, основные соотношения, термодинамические параметры» .....	134
3.2. Практическая работа № 1. Начала термодинамики, термодинамические функции и параметры .....	152
3.3. Расчетно-графическая работа № 1. Диаграммы состояния термодинамических систем .....	155

3.4. Расчетно-графическая работа № 2. Использование термодинамического анализа для определения энергозатрат тепломассообменных процессов (на примере процесса сушки) .....	158
3.5. Решение задач по теме «Методы оценки термодинамической эффективности химико-технологических процессов и оборудования. Эксергия, виды и способы расчета» .....	172
3.6. Практическая работа № 2. Энергетический анализ эффективности процесса транспортирования пара по трубопроводу .....	178
3.7. Практическая работа № 3. Эксергетический анализ процесса теплопередачи в поверхностном теплообменнике .....	184
3.8. Практическая работа № 4. Определение потерь эксергии на необратимость в химических процессах посредством анализа термодинамических характеристик химических реакций .....	188
3.9. Практическая работа № 5. Расчет эксергии топлива неизвестного состава для составления эксергетического баланса химико-технологической системы с тепломассообменной аппаратурой .....	196
3.10. Практическая работа № 6. Расчет химической эксергии сложных соединений по методу Я. Шаргута .....	201
<b>Список рекомендованной и использованной литературы .....</b>	<b>210</b>

*Любовь Михайловна ТИТОВА,  
Альберт Хамед-Харисович НУГМАНОВ,  
Игорь Юрьевич АЛЕКСАНЯН*

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ  
ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИХ ТЕХНОЛОГИЙ**

*Учебное пособие*

Издание второе, исправленное

Зав. редакцией  
инженерно-технической литературы *Е. В. Баженова*  
Ответственный редактор *Т. С. Спирина*  
Подготовка макета *О. О. Николаева*  
Корректор *Т. А. Кошелева*  
Выпускающий *Е. А. Романова*

ЛР № 065466 от 21.10.97  
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028  
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб

**Издательство «ЛАНЬ»**  
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com  
196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, д. 1, лит. А  
Тел./факс: (812) 336-25-09, 412-92-72  
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

Подписано в печать 04.12.20.  
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 70×100<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Печать офсетная. Усл. п. л. 17,55. Тираж 30 экз.

Заказ № 1527-20.

Отпечатано в полном соответствии с качеством  
предоставленного оригинал-макета в АО «Т8 Издательские Технологии».  
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.