М·П·ВУКАЛОВИЧ И·И·НОВИКОВ

ТЕРМОДИНАМИКА

ТЕРМОДИ

М. П. ВУКАЛОВИЧ
И. И. НОВИКОВ

ТЕРМОДИНАМИКА

Допущено Министерством высшего и среднего специального образования СССР в качестве учебного пособия для высших учебных заведений

2001

74

80

397271

Москва
«МАШИНОСТРОЕНИЕ»
1972

В 88
УДК 536 (07)

Вукалович М. П., Новиков И. И. **Термодинамика.** Учебное пособие для вузов. М., «Машиностроение», 1972, 672 с.

Книга представляет собой систематический курс термодинамики равновесных и неравновесиых процессов, в котором рассматриваются как состояния равновесия и равновесные процессы изменения состояния тел, так и необратимые процессы, прежде всего процессы течения вязких жидкостей и теплообмена в различных условиях.

Данная книга написана с учетом действующих программ для вузов энергетического и физико-технического профиля и предназначена в качестве учебного пособия для студентов при изучении термодинамики, а также теплопередачи и гидродинамики. Вследствие того, что рассматриваемые вопросы в большинстве случаев освещаются шире, чем это предусмотрено программами, книга может быть полезна аспирантам, инженерам, научным работникам. Табл. 27, ил. 368.

Рецензенты: д-р техн. наук проф. **А. И. Андрющенко**, проф. **В. С. Силецкий**

БЕЛГОРОДСКАЯ
Областная
БИБЛИОТЕКА

3-3-2
1-72

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие

Часть первая

ОСНОВАНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ

Глава 1. **Осиовные понятия** 7
1.1. Термодинамика—феноменологическая иаука о превращеннях эиергии тел 7
1.2. Основиые поиятия 8
1.3. Термодииамический процесс 19
1.4. Работа и теплота процесса 20
1.5. Обратимые и необратимые процессы 24
Глава 2. **Начала термоднамикн** . . 26
2.1. Первое наиало термодинамики—закон сохранения и превращеиия энергии . . . 26
2.2. Внутренняя энергия и энтальпия 28
2.3. Аналитическое выражение первого начала термодинамики 35
2.4. Теплоемкость 36
2.5. Второе иачало термодинамики 43
2.6. Превращение теплоты в работу в тепловом двигателе 46
2.7. Термодинамическая температура 52
2.8. Энтропия 55
2.9. Абсолютная температура как интегрирующий делитель элемеитариого количества теплоты 65
2.10. Аналитическое выражение второго иачала термодииамики 70
2.11. Максимальиая полезная внешняя работа 80
2.12. Третье иачало термодииамики 85
2.13. Статистическая природа второго иачала термодииамики 88
Глава 3. **Термодинамическое равновесие** 96
3.1. Термодинамические потеициалы 96
3.2. Уравиения Гиббса—Гельмгольца 105
3.3. Химический потенциал. Неравенство Гиббса 105
3.4. Условия равновесия термодинамических систем . . . 109
3.5. Дифференциальиые уравнеиия термодииамики в частиых производиых 118
Глава 4. **Равновесне фаз** 123
4.1. Условия равиовесия фаз . . 123
4.2. Термодииамические диаграммы и таблицы 135
4.3. Правило фаз 139
4.4. Теплота фазового перехода 140
4.5. Давление равиовесно сосуществующих фаз 143
4.6. Общее выражение для характеристических функций 146
4.7. Дифференциальиые уравнения термодииамики в частных производных в переменных x и T 149
4.8. Историческое развитие термодинамики 153
Глава 5. **Основные термодинамические процессы и циклы** 158
5.1. Термодинамический метод исследования 158
5.2. Изотермический процесс . . 165
5.3. Изобарический процесс . . 167
5.4. Изохорический процесс . . . 168
5.5. Адиабатический процесс . . 170
5.6. Политропический процесс . . 179
5.7. Смешение идеальных газов 181
5.8. Обратимые циклы 188
Глава 6. **Свойства газов и жндкостей** 193
6.1. Реальные газы 193
6.2. Уравнение состояния реальиых газов 197
6.3. Коэффициенты переноса . . 205
6.4. Смесь реальиых газов . . . 207
Глава 7. **Прнменение методов подобия и размериостей в термодинамнке** 210
7.1. Термодииамическое подобие 210
7.2. Параметры подобия в термодинамике 215
7.3. Критериальные зависимости для термодииамических свойств веществ 217
Глава 8. **Свойства паров и жидкостей** 222
8.1. Испарение и коиденсация . . 222
8.2. Свойства вещества в области критической точки 238
8.3. Насыщениый пар 263
8.4. Влажный пар 271
8.5. Перегретый пар 283
Глава 9. **Изоэнтропическое течение газов и жидкостей** 287
9.1. Основиые уравнеиия течения 287
9.2. Поступательно-вращательное течение идеальной жидкости 294
9.3. Скорость распространения слабых воли 297
9.4. «Кризис» течеиия и критическая скорость 301
9.5. Изоэитропическое течение газов и паров в каналах . . . 303
9.6. Непрерывный переход через скорость звука 313
9.7. Неизоэнтропическое течение газа по трубам 322

Часть вторая

ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ

Глава 10. **Основные постулаты термодинамики необратимых процессов** 331
10.1. Предмет и метод термодинамики иеобратимых процессов 331

10.2. Основные феноменологические соотношения 332
10.3. Общее выражение для диссипативной функции . . . 341
10.4. Диссипативная функция вязкой и теплопроводящей жидкости 354
10.5. Термодинамика термоэлектрических явлений 356
Глава 11. **Течение вязкой и теплопроводящей жидкости** 362
11.1. Основные уравнения движения 362
11.2. Уравнения движения и переноса теплоты в пограничном слое 370
11.3. Сопротивление движению в ламинарном потоке жидкости 375
11.4. Сопротивление движению в турбулентном потоке жидкости 391
Глава 12. **Теория теплопередачи** . . . 437
12.1. Основные определения . . 437
12.2. Передача теплоты теплопроводностью 437
12.3. Теплообмен при внешнем обтекании твердого тела жидкостью 439
12.4. Теплообмен при течении жидкости в трубе 453
12.5. Теплообмен при кипении жидкости и конденсации пара 464

Часть третья

ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Глава 13. **Химическое равновесие** . . 483
13.1. Основные понятия 483
13.2. Химические реакции . . . 485
13.3. Закон действующих масс 492
13.4. Максимальная работа реакций 497
Глава 14. **Растворы** 499
14.1. Условия равновесия в растворах 499
14.2. Идеальные растворы . . . 501
14.3. Разбавленные растворы . . 502
14.4. Критические состояния . . 507
14.5. Диаграмма состояния двойного раствора 509

Часть четвертая

ТЕХНИЧЕСКИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ (ТЕХНИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА)

Глава 15. **Термодинамические основы анализа и оптимизации процессов преобразования энергии** 513
15.1. Техническая термодинамика — научная база современной энергетики 513
15.2. Анализ циклов тепловых двигателей 515
15.3. Оптимизация рабочих циклов и процессов 523
Глава 16. **Циклы поршневых тепловых двигателей и машин** 534
16.1. Цикл двигателя внутреннего сгорания с подводом теплоты при постоянном объеме 534
16.2. Цикл двигателя внутреннего сгорания с подводом теплоты при постоянном давлении 536
16.3. Цикл двигателя внутреннего сгорания со смешанным подводом теплоты . . . 538
16.4. Сравнение циклов двигателей внутреннего сгорания 540
16.5. Рабочий процесс компрессора 540
Глава 17. **Циклы газотурбинных установок и реактивных двигателей** 548
17.1. Принцип действия газотурбинных установок 548
17.2. Циклы газотурбинных установок со сгоранием топлива при постоянном давлении 549
17.3. Циклы газотурбинных установок со сгоранием топлива при постоянном объеме . . 559
17.4. Сравнение циклов газотурбинных установок со сгоранием топлива при постоянном давлении и постоянном объеме 564
17.5. Циклы реактивных двигателей 565
Глава 18. **Циклы паросиловых установок** 572
18.1 Принцип действия и устройство паросиловой установки 572
18.2. Теоретический цикл паросиловой установки 573
18.3. Влияние параметров пара на термический к. п. д. цикла 578
18.4. Цикл с промежуточным перегревом пара 580
18.5. Регенеративный цикл . . . 583
18.6. Бинарный цикл 585
18.7. Циклы парогазовых установок 587
18.8. Цикл ядерной энергетической установки 591
Глава 19. **Прямое получение электрической энергии** 594
19.1. Топливные элементы . . . 594
19.2. Термоэлектрические генераторы 601
19.3. Солнечные батареи 606
19.4. Термоэмиссионные преобразователи 607
19.5. Магнитогидродинамические генераторы 610
Глава 20. **Циклы холодильных машин и трансформаторов** 614
20.1. Холодильный цикл 614
20.2. Циклы холодильных машин 616
20.3. Трансформаторы теплоты (термотрансформаторы) . . 627
Приложение 634

Лауреат Ленинской и Государственной премий д-р техн. наук проф. М. П. Вукалович, неутомимой энергии которого в значительной степени эта книга обязана своим появлением, скончался до выхода ее в свет. Пусть же данный труд будет еще одним напоминанием об этом замечательном человеке и ученом.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Развитие науки и техники за последние два десятилетия характеризуется возросшим интересом к термодинамике и значительным расширением приложений ее к различным явлениям. В качестве примера можно указать на проблемы прямого, или безмашинного получения электрической энергии в топливных элементах, термоэлектрических генераторах, термоэмиссионных преобразователях, магнитогидродинамических генераторах. Существенно увеличился также перечень рабочих тел и областей их использования, а в изучении свойств веществ были получены новые важные результаты. Все это делает необходимым более глубокое изучение свойств веществ и систематизацию накопленных в этой области сведений.

В настоящей книге рассматриваются в основном проблемы преобразования внутренней энергии тел в полезную внешнюю работу, что предопределило энергетический аспект книги в целом.

Современное состояние термодинамики позволяет производить исчерпывающий анализ всех этапов реального процесса превращения энергии тел в полезную работу. Термодинамика равновесных состояний дает возможность характеризовать особенности каждого из возможных состояний равновесия и общий энергетический эффект равновесного процесса, а термодинамика необратимых процессов — оценить диссипацию энергии в любом из реальных процессов, а следовательно, и действительный к. п. д. (или коэффициент использования энергии) данного процесса.

Развитие термодинамики необратимых процессов сделало возможным изучение сложных явлений, состоящих из нескольких одновременно происходящих процессов разной природы, и привело к созданию единого способа феноменологического описания их. Это в свою очередь сделало правомерным, а возможно и обязательным, совместное рассмотрение явлений, которые изучались ранее независимо одно от другого. Исходя из этого в книге эффекты диссипации энергии при движении жидкости или газа, т. е. перенос импульса и теплоты, рассматриваются как составные части термодинамики. Едва ли кто-нибудь в настоящее время будет оспаривать, что теплопередача является одним из разделов «динамики» теплоты, т. е. термодинамики.

Содержание книги формировалось с учетом действующих программ вузов, причем во многих случаях материал книги выходит за пределы указанных программ, поэтому возможно книга представит интерес и для более широких кругов читателей, в том числе для аспирантов, инженеров, научных работников.

В книге большое место отведено основаниям термодинамики, без чего невозможно последовательное изложение термодинамического метода анализа.

Первая, вторая и третья части, главы 15, 19 и 20, § 17.5, 18.1, 18.5 и 18,8, а также приложение написаны И. И. Новиковым, главы 16, 17 и 18 — М. П. Вукаловичем.

И. Новиков

Часть первая. ОСНОВАНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ

Глава 1. **Основные понятия**

1.1. Термодинамика — феноменологическая наука о превращениях энергии тел. 1.2. Основные понятия. 1.3. Термодинамический процесс. 1.4. Работа и теплота процесса. 1.5. Обратимые и необратимые процессы.

Глава 2. **Начала термодинамики**

2.1. Первое начало термодинамики — закон сохранения и превращения энергии. 2.2. Внутренняя энергия и энтальпия. 2.3. Аналитическое выражение первого начала термодинамики. 2.4 Теплоемкость. 2.5. Второе начало термодинамики. 2.6. Превращение теплоты в работу в тепловом двигателе. 2.7. Термодинамическая температура. 2.8. Энтропия. 2.9. Абсолютная температура как интегрирующий делитель элементарного количества теплоты. 2.10. Аналитическое выражение второго начала термодинамики. 2.11. Максимальная полезная внешняя работа. 2.12. Третье начало термодинамики. 2.13. Статистическая природа второго начала термодинамики.

Глава 3. **Термодинамическое равновесие**

3.1. Термодинамические потенциалы. 3.2. Уравнения Гиббса—Гельмгольца. 3.3. Химический потенциал. Неравенство Гиббса. 3.4 Условия равновесия термодинамических систем. 3.5. Дифференциальные уравнения термодинамики в частных производных

Глава 4. **Равновесие фаз**

4.1. Условия равновесия фаз. 4.2. Термодинамические диаграммы и таблицы. 5.3. Правило фаз. 4.4. Теплота фазового перехода. 4.5. Давление равновесно сосуществующих фаз. 4.6. Общее выражение для характеристических функций. 4.7. Дифференциальные уравнения термодинамики в частных производных в переменных x и T. 4.8. Историческое развитие термодинамики.

Глава 5. **Основные термодинамические процессы и циклы**

5.1. Термодинамический метод исследования. 5.2. Изотермический процесс. 5.3. Изобарический процесс. 5.4. Изохорический процесс. 5.5. Адиабатический процесс. 5.6. Политропический процесс. 5.7. Смешение идеальных газов. 5.8. Обратимые циклы.

Глава 6. **Свойства газов и жидкостей**

6.1. Реальные газы. 6.2. Уравнение состояния реальных газов 6.3. Коэффициенты переноса. 6.4. Смесь реальных газов.

Глава 7. **Применение методов подобия и размерностей в термодинамике**

7.1. Термодинамическое подобие. 7.2. Параметры подобия в термодинамике. 7.3. Критериальные зависимости для термодинамических свойств веществ.

Глава 8. **Свойства паров и жидкостей**

8.1. Испарение и конденсация. 8.2. Свойства вещества в области критической точки. 8.3. Насыщенный пар. 8.4. Влажный пар. 8.5. Перегретый пар.

Глава 9. **Изоэнтропическое течение газов и жидкостей**

9.1. Основные уравнения течения. 9.2. Поступательно-вращательное течение идеальной жидкости. 9.3. Скорость распространения слабых волн. 9.4. «Кризис» течения и критическая скорость. 9.5. Изоэнтропическое течение газов и паров в каналах. 9.6. Непрерывный переход через скорость звука. 9.7. Неизоэнтропическое течение газа по трубам.

1.1 ТЕРМОДИНАМИКА — ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ НАУКА О ПРЕВРАЩЕНИЯХ ЭНЕРГИИ ТЕЛ

Термодинамика есть феноменологическая теория макроскопических процессов, сопровождающихся превращениями энергии; по своему содержанию и методам она относится к макроскопической физике и составляет один из важнейших разделов последней.

Предметом изучения термодинамики являются закономерности превращения энергии в различных физических, химических и других процессах; можно сказать, что термодинамика представляет собой в самом общем смысле науку об энергии. Термодинамика не ограничивается анализом каких-либо отдельных или частных видов энергии, как это имеет место, например, в механике, где изучается лишь энергия механического движения (т. е. кинетическая и потенциальная энергия тела), но рассматривает все существующие виды энергии и всевозможные ее превращения. Отличительной чертой термодинамики является введение в совокупность исследуемых видов энергии внутренней энергии тел, что собственно и делает термодинамику общей наукой о превращениях энергии. Действительно, любой макроскопический процесс сопровождается изменением внутренней энергии участвующих в процессе тел, вследствие чего превращение внутренней энергии является наиболее общей особенностью макроскопических процессов. Так как внутренняя энергия обусловлена движением составляющих тело частиц, называемым тепловым, то содержание термодинамики можно формулировать как изучение теплового движения, понимаемого в самом широком смысле.

Исторически термодинамика возникла в результате анализа превращения теплоты в работу в паровых машинах; со своего основания до наших дней изучение закономерностей превращения внутренней энергии тел в работу и теплоту и взаимных превращений теплоты и работы составляет главное содержание термодинамики.

Будучи феноменологической теорией, термодинамика исходит из понятий, данных опытом, и базируется на нескольких экспериментально установленных законах. К числу ее основных законов относятся *первое начало термодинамики*, представляющее собой частную форму всеобщего закона природы — закона сохранения и превращения энергии — применительно к тепловым явлениям, и *второе начало термодинамики*, характеризующее направление протекающих в природе макроскопических процессов.

Кроме этих двух основных законов, важное, хотя и более ограниченное значение, имеют *тепловая теорема* (*третье начало термодинамики*), определяющая численное значение важнейшей термодинамической функции тела — энтропии — в состоянии равновесия при температуре абсолютного нуля, и *условие взаимности*, составляющее базу термодинамики неравновесных (необратимых) процессов.

В самом общем смысле задача термодинамики состоит в исследовании всех возможных состояний любой из совокупности тел и выявлении общих связей, характеризующих различные состояния подобных систем. Термодинамика устанавливает условия равновесия систем; вскрывает связи между макроскопическими свойствами систем; характеризует превращения энергии при изменении состояния системы, т. е. при происходящих в системе процессах.

Термодинамика пользуется феноменологическим методом описания. Важное преимущество этого метода заключается в том, что благодаря строгости логического построения становится не только возможным выяснить физи-

ческую суть самых различных явлений (и притом с наиболее общих позиций, поскольку отправным пунктом для анализа являются такие фундаментальные законы природы как первое и второе начала термодинамики), но и установить для этих явлений количественные соотношения.

Термодинамика содержит множество примеров, свидетельствующих о силе и универсальности феноменологического метода. Не используя в явном виде физические модели и не опираясь, как правило, на интуитивные представления, термодинамика показывает, как с помощью немногих обобщенных понятий (главными из которых являются энергия, энтропия, термодинамический потенциал) можно описать различные физические, химические и другие процессы.

Всеобщность и плодотворность термодинамического анализа, а также значение термодинамики для изучения явлений природы подчеркивались многими учеными.

1.2. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Теплота и работа. Взаимодействующие тела передают одно другому некоторое количество энергии; при этом соответственно изменяется состояние каждого из тел.

Передача энергии от одного тела к другому может осуществляться несколькими способами.

Первый способ передачи энергии хорошо известен из механики и состоит в совершении работы одним из взаимодействующих тел над другим. Если при взаимодействии двух тел энергия никакими другими способами не передается (для чего достаточно, чтобы во-первых, температуры тел были одинаковыми или, если температуры тел различны, тела были бы теплоизолированы одно от другого и, во-вторых, обмена веществом между телами не происходило), то увеличение энергии тела равно работе L, произведенной над ним другим телом.

Аналитически бесконечно малая работа тела выражается соотношением

$$dL = \sum_i A_i' \, da_i,$$

где A_i' — сила, действующая на рассматриваемое тело со стороны других тел или, что то же самое, со стороны окружающей среды; a_i — соответствующая силе A_i' координата, характеризующая, в частности, внешние условия; из этого следует, что совершение работы сопровождается изменением внешних условий, в которых находится тело.

Принято считать, что работа, произведенная телом, положительна, а работа, совершенная над телом (т. е. полученная им), отрицательна.

Второй способ передачи энергии не связан с совершением работы одним телом над другим и состоит в переходе энергии от более нагретого тела к менее нагретому телу.

В частном случае взаимодействия двух тел, когда работа не производится и обмен веществом отсутствует, энергия, переданная данному телу более нагретым телом, представляет собой *теплоту*.

Вообще полученная телом теплота есть избыток энергии, переданной данному телу другими телами, по сравнению с произведенной над телом работой и энергией, переданной телу в результате обмена веществом.

Количество теплоты принято обозначать Q, причем теплота, полученная или поглощенная данным телом, считается положительной, а теплота, отданная телом, — отрицательной.

В табл. 1.1 приводятся основные единицы измерения энергии и мощности.

Работа и теплота представляют собой энергию, передаваемую одним телом другому за время процесса взаимодействия; будучи результатом этого процесса, работа и теплота являются функциями процесса. Это означает,

Таблица 1.1

Единицы измерения энергии и мощности

Наименование величин	Единицы измерения	Система единиц	Сокращенное обозначение единиц измерения		Значение в единицах СИ
			русское	международное	
Энергия, работа, количество теплоты	джоуль	СИ	*дж*	J	—
	эрг	СГС	*эрг*	erg	$1 \cdot 10^{-7}$ *дж*
	калория	Внесистемная единица	*кал*	cal	4,1868 *дж*
	киловатт-час	То же	*квт·ч*	kW·h	$3{,}6 \cdot 10^{6}$ *дж*
	электроновольт	»	*эв*	eV	$1{,}6021 \cdot 10^{-19}$ *дж*
Мощность, поток энергии	ватт	СИ	*вт*	W	—
	эрг в секунду	СГС	*эрг/сек*	erg/s	$1 \cdot 10^{-7}$ *вт*
	калория в секунду	Внесистемная единица	*кал/сек*	cal/s	4,1868 *вт*
	килокалория в час	То же	*ккал/ч*	kcal/h	1,163 *вт*

что величина произведенной телом работы и количество полученной телом теплоты зависят от условий, в которых осуществляется изменение состояния тела, т. е. от характера процесса, или, другими словами, от пути, по которому происходит переход тела из начального состояния в конечное.

Кроме передачи энергии в виде работы и теплоты, энергия, как это уже отмечалось выше, может передаваться путем переноса массы от одного тела к другому, т. е. в результате обмена веществом.

Таким образом, существуют три способа передачи энергии: путем совершения работы, посредством получения или отдачи теплоты и с помощью переноса массы.

Каждый из этих способов передачи энергии осуществляется при определенном, т. е. специфическом взаимодействии (контакте) между телами, которое может быть *механическим*, *тепловым* и *массовым*.

В этой и последующих начальных главах рассматриваются только первые два способа передачи энергии.

Термодинамическое состояние. Термодинамика изучает макроскопические системы, состоящие из большого числа материальных частиц или полей.

Термодинамической системой называют совокупность материальных тел, (а также полей) находящихся в механическом и тепловом взаимодействии, а также обменивающихся друг с другом веществом. Механическое взаимодействие между телами осуществляется посредством механических сил, в частности, сил давления, электромагнитных и других сил; тепловое взаимодействие состоит в передаче тепла и осуществляется путем теплопроводности (при непосредственном тепловом контакте) или радиации тепла; обмен веществом состоит в переносе вещества через границы области, занимаемой телом.

Системы, в которых возможны все три типа взаимодействия, составляют класс *открытых систем*; к ним относятся также системы, в которых происходят химические реакции.

Системы, в которых обмен веществ не происходит, называют *закрытыми системами*.

Если термодинамическая система не может обмениваться теплотой с другими системами (окружающей средой), то ее называют *теплоизолированной* или *адиабатически изолированной* системой.

Оболочка, через которую тепловое взаимодействие невозможно, называется *адиабатической*.

Систему, совершенно не взаимодействующую с другими системами (окружающей средой), называют *изолированной системой*.

Систему, состоящую из одной фазы вещества (одного или нескольких), называют *гомогенной*. В соответствии с различными видами агрегатного состояния вещества различают газообразную, жидкую и твердую (кристаллическую) фазы.

Система, имеющая во всех своих частях одинаковые свойства, называется *однородной*.

Система, которая состоит из нескольких различных гомогенных частей, отделенных друг от друга поверхностями раздела, называется *гетерогенной*.

В каждом из состояний термодинамическая система обладает вполне определенными свойствами (величинами). Эти свойства могут быть *интенсивные* и *экстенсивные*. Первые не связаны с массой системы, вторые (они называются также *аддитивными*) зависят от массы системы. Если систему разделить на несколько вполне аналогичных частей (подсистем), то интенсивные свойства каждой из частей будут те же самые, что и всей системы в целом; экстенсивные величины каждой из частей будут равны соответствующим величинам системы в целом, поделенным на число частей. В однородной системе экстенсивные свойства пропорциональны массе системы.

Макроскопические величины, характеризующие состояние термодинамической системы, а следовательно, и ее свойства, называются *термодинамическими параметрами* системы.

Каждому состоянию термодинамической системы отвечают определенные значения по крайней мере некоторых термодинамических параметров; это значит, что термодинамические параметры являются вообще функциями состояния.

Термодинамические параметры условно можно разбить на *внешние* и *внутренние*. Внешние параметры характеризуют состояние окружающей среды; внутренние — определяют состояние системы при данных внешних параметрах (условиях). Такое деление является условным, так как рассматриваемую систему всегда можно считать частью единой расширенной системы, состоящей из системы и окружающей среды, вследствие чего все параметры будут представляться внутренними.

Из совокупности большого числа термодинамических параметров особо должны быть выделены те, при помощи которых описываются процессы взаимного превращения теплоты и работы; они получили название *термических параметров*. Главнейшими термическими параметрами являются температура, давление и объем.

Если состояние термодинамической системы не меняется с течением времени, т. е. если свойства системы, а следовательно, и термодинамические параметры ее, сравниваемые в два различных момента времени, одинаковы, то говорят, что система находится в *термодинамическом равновесии*.

Состояние равновесия отличается от стационарного состояния системы (когда значения термодинамических параметров поддерживаются неизменными во времени за счет внешнего воздействия) тем, что при прекращении внешнего воздействия в системе, находившейся до этого в стационарном состоянии, некоторые из термодинамических параметров будут изменяться, тогда как в системе, находящейся в равновесии, все без исключения термодинамические параметры сохраняют постоянное значение.

Если равновесие имеет место в каждой из частей, составляющих систему, но между отдельными частями — всеми или некоторыми — равновесие отсутствует, или если, несмотря на то, что состояние системы в результате внеш-

них воздействий меняется во времени (например, при движении тела), но значения термодинамических параметров в любой момент времени и в любой точке системы не отличаются от равновесных значений их в соответствующих данному моменту времени внешних условиях, то такое равновесие называется *локальным*.

Типичный пример локального равновесия представляет собой система из двух находящихся в равновесии тел разной температуры (система, состоящая из нескольких тел различной температуры, называется *термически неоднородной*). Хотя при этом каждое из тел само по себе находится в равновесии, между телами равновесие отсутствует: если осуществить тепловой контакт между телами, начнется передача теплоты от одного тела к другому. Термодинамическое состояние системы, состоящей из локально-равновесных частей, характеризуется температурами каждой из частей системы.

Термодинамические параметры системы имеют в состоянии равновесия, в том числе и в локально-равновесном состоянии, вполне определенные значения; этим состояние равновесия отличается от неравновесного состояния, когда некоторые из этих параметров могут не иметь определенного значения.

Равновесие системы обусловливается внутренними факторами и поэтому однозначно характеризуется теми из внутренних параметров, которые не зависят от размеров системы, т. е. интенсивными внутренними параметрами. Параметры, выбранные в качестве определяющих состояние равновесия системы, называют *независимыми*; все другие термодинамические параметры или вообще любые свойства системы в равновесном состоянии, могут быть выражены через эти независимые параметры и являются поэтому *зависимыми*, т. е. функциями независимых параметров. Число независимых параметров, определяющих равновесное состояние, различно для разных систем; оно устанавливается из опыта или с помощью кинетической теории вещества.

Закон теплового равновесия (нулевое начало термодинамики). Понятие теплового равновесия является одним из главнейших исходных термодинамических понятий.

Опыт показывает, что *если системы I и II находятся в тепловом равновесии с третьей системой III, то системы I и II будут также в тепловом равновесии друг с другом.*

Этот вытекающий из опыта закон называют иногда [1] *нулевым началом термодинамики* (в отличие от первого и второго начал). Значение этого закона заключается в том, что он приводит к выводу о существовании температуры как характеристики теплового равновесия системы.

Температура есть присущая каждому состоянию равновесия интенсивная величина; у всех систем, находящихся в тепловом равновесии друг с другом, температуры одинаковы. Наоборот, у систем, не находящихся между собой в тепловом равновесии, температуры различны.

Температура определяет направление перехода теплоты, т. е. выступает прежде всего как мера нагретости тела.

Температура может быть измерена при помощи различных термометрических устройств (термометров), применение которых основывается на том, что два соприкасающихся тела через некоторое время приходят к состоянию теплового равновесия, т. е. принимают одинаковую температуру. Отсчет температуры производится по шкале температур. Шкала температур устанавливается путем деления разности показаний термометра в двух произвольно выбранных постоянных температурных точках на некоторое число равных частей, называемых *градусами*. Для измерения температур более высоких или более низких, чем выбранные температурные точки, с обеих сторон шкалы наносят добавочные деления той же величины. Так как выбор постоянных температурных точек и цены деления шкалы является произвольным, то может быть множество различных шкал температуры.

[1] По предложению Фаулера и Гугенгейма.

Температура тела, измеряемая по одной из подобных температурных шкал, будет зависеть от свойств применяемого термометрического вещества. Поэтому она называется *эмпирической* температурой в отличие от *термодинамической* температуры, способ измерения которой исключает влияние свойств термометрического вещества.

Термодинамическая температура тела может быть измерена при помощи газового термометра, в котором в качестве термометрического вещества взят предельно разреженный, т. е. практически идеальный газ.

Существуют две температурные шкалы: *термодинамическая температурная шкала и международная практическая температурная шкала* 1948 г.

Термодинамическая температурная шкала (ее называют также абсолютной) характеризуется тем, что нулевая точка этой шкалы представляет собой наинизшую термодинамически возможную температуру; эта точка называется *абсолютным нулем*.

Международная практическая температурная шкала основывается на шести реперных точках с фиксированными значениями температуры (точка кипения кислорода, тройная точка воды, точки кипения воды и серы, точки затвердевания серебра и золота).

Единицами измерения температуры по термодинамической шкале являются *градус Кельвина* — °К и *термодинамический градус Цельсия* — °С (терм.); по международной практической температурной шкале — *международный практический градус Цельсия* — °С (межд. 1948) и *международный практический градус Кельвина* — °К (межд. 1948) [1].

Между температурой по термодинамической температурной шкале, выраженной в градусах Кельвина и в градусах Цельсия, имеет место соотношение

$$T^\circ \text{ K} = t^\circ \text{ C} + 273{,}15,$$

из которого следует, что абсолютный нуль равен — 273,15° С.

Принцип самоненарушимости термодинамического равновесия. В системе, находящейся в состоянии термодинамического равновесия, передача теплоты от одних частей системы к другим или к окружающей среде, а также перемещение отдельных частей системы, и обмен веществом между частями системы или, что то же самое, изменение массы компонентов системы отсутствуют, т. е. имеет место *тепловое*, *механическое и массовое* (фазовое или химическое) равновесие.

Из этого следует, что состояние термодинамического равновесия неизолированной системы, взаимодействующей с окружающей средой, однозначно определяется заданием внешних условий, т. е. внешних параметров, и температуры системы (равной при равновесии температуре окружающей среды). Любая система, *находящаяся в неизменных внешних условиях, рано или поздно приходит к состоянию термодинамического равновесия, каково бы ни было начальное состояние ее*; *самопроизвольно выйти из состояния равновесия система не может* (*принцип самоненарушимости термодинамического равновесия*).

Уравнение состояния. Равновесное состояние термодинамической системы, а следовательно, и макроскопические свойства системы в состоянии равновесия вполне определяются ее внешними параметрами и температурой.

Из этого следует, что в состоянии равновесия между термодинамическими параметрами системы существует зависимость типа

$$f(p, T, V \ldots) = 0. \qquad (1.1)$$

Уравнение (1.1), связывающее значение давления p, температуры T, объема V и других интенсивных термодинамических параметров данного

[1] Термодинамическая и международная практическая шкалы температур очень мало различаются. В случае практических измерений для сокращения индексы «(межд. 1948)» и «(терм.)» могут быть опущены.

тела в состоянии равновесия, называется *термическим уравнением состояния тела*.

Термическое уравнение состояния в термодинамике считается известным, т. е. должно задаваться вместе с подлежащей изучению термодинамической системой. Сказанное относится вообще к выражению любой из действующих в термодинамической системе сил A_j.

Напомним, что д а в л е н и е численно равно силе, действующей на единицу площади поверхности тела перпендикулярно к последней. Давление измеряется в ньютонах на квадратный метр ($н/м^2$), барах (*бар*), атмосферах (*ат*), миллиметрах ртутного и водяного столбов.

Числовые соотношения между различными единицами давления приводятся в табл. 1.2.

Таблица 1.2

Соотношение между единицами измерения давления

Единицы измерения	Система единиц	Сокращенное обозначение единиц измерения		Значение в единицах СИ
		русское	международное	
Ньютон на квадратный метр	СИ	$н/м^2$	N/m^2	—
Дина на квадратный сантиметр	СГС	$дин/см^2$	dyn/cm^2	0,1 $н/м^2$
Бар	Внесистемная единица	*бар*	bar	$1 \cdot 10^5$ $н/м^2$
Техническая атмосфера	То же	*ат*	at	98 066,5 $н/м^2$
Миллиметр ртутного столба	»	*мм рт. ст.*	mm Hg	133,322 $н/м^2$
Миллиметр водяного столба	»	*мм вод. ст.*	mm H_2O	9,80665 $н/м^2$

Давление тела измеряется при помощи манометров, барометров и вакуумметров, устройство которых обычно основывается на уравновешивании усилий, передающихся от тела (уравновешивание осуществляется посредством веса столба жидкости, деформацией различного рода пружин или нагрузкой на поршень).

Однородное тело. *Состояние равновесия однородного тела определяется двумя независимыми параметрами* [1] (в качестве которых можно выбрать любую пару термодинамических параметров, например, удельный объем v и температуру тела T или давление p и температуру T и т. д.); все другие термодинамические параметры в состоянии равновесия могут быть представлены как функции двух независимых параметров.

Удельный объем v представляет собой объем единицы массы, т. е. 1 *кг* данного вещества.

Между удельным объемом v вещества и его плотностью (равной массе 1 $м^3$ данного вещества) существует следующее очевидное соотношение:

$$v = \frac{1}{\rho}.$$

В одном моле любого вещества (т. е. в $\mu \cdot 10^{-3}$ *кг* его, где через μ обозначена относительная молекулярная масса) содержится одно и то же число молекул, равное числу Авогадро $N_A = 6{,}02252 \cdot 10^{23}$.

[1] При этом предполагается, что никакого внешнего поля сил, действующих на тело, нет, так как в противном случае тело не могло бы иметь повсюду одинаковую плотность.

В 1 $м^3$, или, что то же самое, в ρ $кг/м^3$ вещества заключается $10^3\,\rho/\mu$ молей и, следовательно, содержится $N_A \cdot 10^3\,\rho/\mu$ молекул. Таким образом, число молекул в единице объема определяется формулой

$$n = \frac{N_A \cdot 10^3}{\mu v}.$$

В дальнейшем используется количество вещества, в 10^3 раз превышающее моль; оно называется *киломолем* и обозначается *кмоль*.

В качестве независимого параметра состояния можно выбирать не только удельный объем тела v, но и его мольный объем $V_\mu = \mu v = \frac{G}{M} v$, равный объему 1 *кмоль*, или весь объем $V = Gv$, занимаемый телом, поскольку при $G = \text{const}$ величины v и V или V_μ различаются только постоянным множителем (здесь G — масса тела в *кг*; $M = G/\mu$ — число киломолей в данном количестве вещества).

Уравнение состояния однородного тела имеет вид

$$f(p, T, V) = 0. \tag{1.2}$$

В кинетической теории газообразного и жидкого состояний вещества доказывается, что

$$p = Z_{сж} nkT, \tag{1.3}$$

причем

$$\frac{m\overline{w}^2}{2} = \frac{3}{2} kT,$$

где $Z_{сж}$ — коэффициент пропорциональности, называемый *коэффициентом сжимаемости*; n — число молекул в единице объема или молекулярная плотность; k — константа Больцмана, равная $1{,}38054 \cdot 10^{-23}$ *дж/град*; m — масса молекулы; $\overline{w}$ — средняя скорость теплового движения молекул.

Чтобы вычислить среднюю скорость движения молекул, надо знать распределение молекул по скоростям. Согласно кинетической теории молекулы газа движутся с различными скоростями, причем число молекул, скорость которых заключена между w и $w + dw$, определяется формулой Максвелла:

$$dn_w = 4\pi n \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mw^2}{2kT}} w^2\, dw.$$

Из уравнения (1.3) видно, что давление газа или жидкости будет тем больше, чем выше абсолютная температура T и чем больше число молекул n в единице объема.

При отсутствии внешних силовых полей жидкость и газ представляют собой однородные тела. Поэтому n будет равно общему числу молекул N, поделенному на объем V, занимаемый телом.

Подставив в выражение для p значение $n = N/V$, получим

$$p = Z_{сж} \frac{kNT}{V}. \tag{1.4}$$

Коэффициент сжимаемости различен для разных веществ. Он зависит от действующих между молекулами сил и поэтому является функцией температуры T и плотности ρ; точное выражение этой функции в настоящее время известно лишь для газообразного состояния вещества.

Уравнение (1.4) в принципе справедливо как для газообразного, так и для жидкого состояний вещества. Для газов коэффициент $Z_{сж}$ не очень сильно отличается от единицы, а при достаточно малых плотностях практически равен единице.

Следовательно, для разреженных газов

$$p = \frac{kNT}{V}.$$

Зависимость между параметрами p, T и V для данного однородного тела в состоянии равновесия можно изобразить графически, выполнив соответствующие уравнению (1.2) построения в пространстве p, V, T. В этом трехмерном термодинамическом пространстве уравнение состояния каждого тела характеризуется некоторой поверхностью, называемой *термодинамической поверхностью* данного тела (рис. 1.1). Каждая из точек на этой поверхности соответствует равновесному состоянию рассматриваемого тела.

Идеальный газ. В идеальном газе силы межмолекулярного взаимодействия отсутствуют, а сами молекулы рассматриваются как материальные точки. В этом случае уравнение состояния для 1 *кмоль* газа имеет согласно выражению (1.4) вид

$$p = kN_A \cdot 10^3 \frac{T}{V_\mu}. \qquad (1.5)$$

Таблица 1.3

Значения газовой постоянной для различных веществ

Вещество	Химическая формула	Молекулярная масса	Газовая постоянная в *дж/(кг·град)*
Водород	H_2	2,016	4124,3
Гелий	He	4,003	2077,2
Метан	CH_4	16,043	518,3
Аммиак	NH_3	17,031	488,2
Вода	H_2O	18,016	461,5
Азот	N_2	28,013	296,8
Окись углерода	CO	28,011	296,8
Воздух	—	28,97	287,0
Кислород	O_2	32,000	259,8
Двуокись углерода	CO_2	44,011	189,9

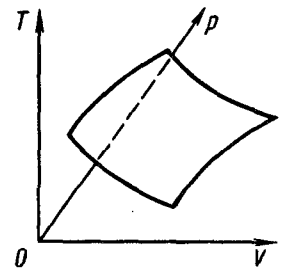


Рис. 1.1. Термодинамическая поверхность

Произведение константы Больцмана k на число молекул в 1 *кмоль* вещества, равное числу Авогадро N_A, умноженному на 10^3, называется *универсальной газовой постоянной* и обозначается через R_μ:

$$R_\mu = kN_A \cdot 10^3. \qquad (1.6)$$

Универсальная газовая постоянная имеет следующие значения: $R_\mu = 1{,}38054 \cdot 10^{-23} \cdot 6{,}02252 \cdot 10^{23} \cdot 10^3 = 8314{,}33$ *дж/(кмоль·град)*.

Величину R *дж/(кг·град)*, равную универсальной газовой постоянной R_μ, поделенной на массу μ *кг* 1 *кмоль* вещества, называют *газовой постоянной*. Значения газовой постоянной $R = R_\mu/\mu$ для различных веществ приводятся в табл. 1.3.

Введя в уравнение (1.5) значение универсальной газовой постоянной, получим

$$pV_\mu = R_\mu T, \qquad (1.7)$$

где p — давление в *н/м²*; V_μ — объем 1 *кмоль* газа в *м³/кмоль*; R_μ — универсальная газовая постоянная в *дж/(кмоль·град)*; T — абсолютная температура в °К.

Выражение (1.7) называется *уравнением Клапейрона—Менделеева* для идеального газа.

Если разделить обе части уравнения (1.7) на величину μ, то получится уравнение состояния для 1 *кг* идеального газа

$$pv = RT, \qquad (1.8)$$

которое известно под названием *уравнения Клапейрона*.

Для массы G *кг* газа уравнение состояния записывается (учитывая, что $V = Gv$) как

$$pV = GRT. \qquad (1.9)$$

Термодинамическая поверхность идеального газа изображена на рис. 1.2.

Если имеется смесь нескольких идеальных газов, то вследствие отсутствия силового взаимодействия между их молекулами каждый из газов ведет себя в смеси так, как будто другие газы не присутствуют в ней. Поэтому давление p_i каждого из составляющих смесь газов будет равно тому давлению, которое имел бы этот газ, если бы он находился в том же количестве, в том же объеме и при той же температуре, что и в смеси, т. е.

$$p_i = G_i R_i \frac{T}{V}, \tag{1.10}$$

где V — общий объем, занимаемый смесью газов; T — абсолютная температура смеси.

Давление p_i называется парциальным давлением данного (т. е. i-го) газа.

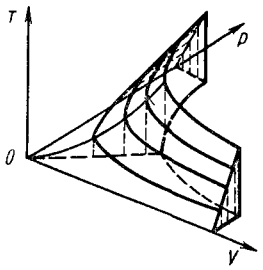


Рис. 1.2. Термодинамическая поверхность идеального газа

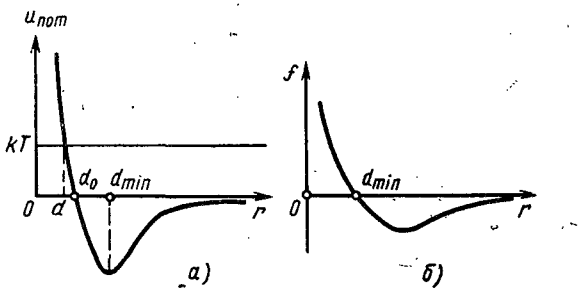


Рис. 1.3. Потенциальная энергия и сила взаимодействия двух молекул

Общее давление смеси идеальных газов равняется сумме парциальных давлений отдельных газов, составляющих смесь (*закон Дальтона*):

$$p = \sum p_i. \tag{1.11}$$

Реальный газ. Молекулы газов в действительности имеют конечные, хотя и весьма малые, геометрические размеры и взаимно притягиваются с силами тем бо́льшими, чем меньше среднее расстояние между молекулами, т. е. чем меньше удельный объем газа. На рис. 1.3, *а* изображена зависимость потенциальной энергии $u_{пот}$ взаимодействия двух молекул от расстояния r между центрами молекул. Сила f, действующая на каждую из молекул, равна производной от $u_{пот}$ по r, взятой с обратным знаком; эта сила показана на рис. 1.3, *б*. В области от $r = 0$ до $r = d_0$ (рис. 1.3, *а*) потенциальная энергия взаимодействия двух молекул положительна, а в области от $r = d_0$ до $r = \infty$ отрицательна. Производная $du_{пот}/dr$ при $r < d_{min}$ отрицательна, т. е. при сближении двух молекул на расстояние менее d_{min} на молекулы действует сила отталкивания и притом, как это видно из быстрого изменения $u_{пот}$ при малых r, резко возрастающая до бесконечности с уменьшением расстояния между молекулами. При расстояниях между молекулами больше, чем d_{min}, производная $du_{пот}/dr$ имеет положительный знак, т. е. между молекулами на этих расстояниях действуют силы притяжения. Эти силы, как видно из рис. 1.3, *б*, быстро убывают с ростом расстояния между молекулами и при r порядка 10^{-7} *см* практически обращаются в нуль. В точке d_{min} сила f равна нулю.

Рассмотрим изменение энергии молекул при их столкновении. Явление «столкновения» двух молекул состоит в том, что, находясь вначале на большом расстоянии друг от друга, эти молекулы сближаются на расстояние d, определяемое условием равенства потенциальной энергии $u_{пот}$ их взаимодействия при $r = d$ начальной энергии молекул. Начальная энергия молекул равняется (поскольку при $r \gg d$, $u_{пот} = 0$) кинетической энергии

относительного движения этих молекул навстречу друг другу и численно составляет в среднем kT. Это ясно, так как у каждой из молекул движение в данном направлении происходит со средней энергией, равной $kT/2$. При сближении молекул на расстояние d кинетическая энергия их оказывается целиком израсходованной на работу против сил отталкивания, т. е. обращается в нуль. Потенциальная энергия $u_{пот}$ становится равной начальной энергии kT. Поэтому расстояние d определяется из условия

$$u_{пот}(d) = kT$$

и графически представляет собой, как это видно из рис. 1.3, *а*, абсциссу точки пересечения горизонтальной прямой, отстоящей от оси абсцисс на расстоянии, равном kT, и кривой $u_{пот}$.

Величину d называют *диаметром* молекулы. Из хода левой ветви кривой $u_{пот}(r)$ видно, что d несколько — вообще незначительно — уменьшается с ростом температуры.

При очень малых расстояниях между молекулами развиваются огромные силы отталкивания, вследствие чего объем газа при данной температуре не может быть уменьшен ниже некоторого предела, зависящего от собственного объема всех молекул газа и обозначаемого обычно для 1 *кг* газа через b.

Из-за взаимодействия молекул свойства реальных газов отклоняются от идеальных; поэтому уравнение Клапейрона—Менделеева применимо к реальным газам лишь при большом разрежении, т. е. при малой плотности последних.

Силы взаимного притяжения препятствуют разлетанию молекул газа и, следовательно, действуют в том же направлении, что и внешнее давление p, удерживающее газ в данном объеме. Чтобы учесть действие этих сил, достаточно в первом приближении прибавить к внешнему давлению p некоторый добавочный член, который называется внутренним или молекулярным давлением и обозначается $p_{мол}$. Поскольку суммарная сила молекулярного притяжения каких-либо двух малых частей газа пропорциональна произведению чисел молекул в каждой из этих частей, т. е. квадрату плотности, молекулярное давление обратно пропорционально квадрату удельного объема газа

$$p_{мол} = \frac{a}{v^2},$$

где a — некоторый коэффициент.

Уравнение Клапейрона передает главнейшую особенность газообразного состояния, заключающуюся в хаотичности теплового движения молекул, но не учитывает действующих между молекулами сил. Поэтому чтобы получить уравнение состояния реального газа, необходимо ввести в это уравнение поправку на взаимодействие молекул. Эта поправка должна заключаться в замене давления p суммой внешнего и молекулярного давлений $p + p_{мол}$ и объема v, занимаемого газом, свободным объемом $v - b$. Результат будет тем лучше, чем точнее определены значения b и $p_{мол}$.

В простейшем случае, когда b считается постоянной величиной, а $p_{мол}$ принимается равным a/v^2 (где $a = \text{const}$), получается следующее уравнение для 1 *кг* газа:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT. \qquad (1.12)$$

Константы a и b зависят от природы вещества. Они вычисляются по формулам

$$a = \frac{27R^2}{64} \cdot \frac{T_к^2}{p_к}; \quad b = \frac{R}{8} \cdot \frac{T_к}{p_к}, \qquad (1.13)$$

где $T_к$ и $p_к$ — соответственно критические температура и давление данного вещества.

397271

БЕЛГОРОДСКАЯ Областная

Критические температура и давление имеют простой физический смысл: взаимные превращения жидкой и газообразной фаз возможны лишь при условиях $T < T_к$; $p < p_к$.

Критические давление $p_к$, температура $T_к$ и объем $v_к$ представляют собой значения этих параметров в критической точке вещества; критическая точка определяется условиями

$$(\partial p/\partial v)_T = (\partial^2 p/\partial v^2)_T = 0.$$

Критические параметры являются важными термодинамическими характеристиками вещества, выражающими в обобщенной количественной форме эффект действия молекулярных сил.

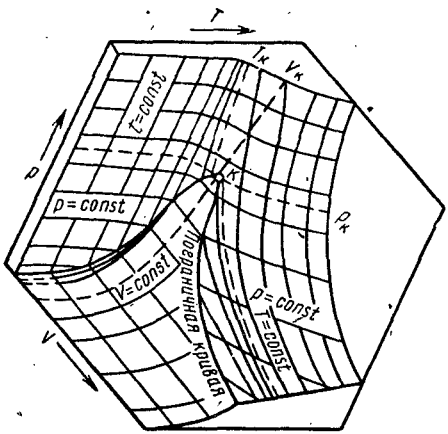


Рис. 1.4. Термодинамическая поверхность реального газа

Уравнение (1.12) называется *уравнением Ван-дер-Ваальса* для реального газа.

Уравнение Ван-дер-Ваальса более точно, чем уравнение Клапейрона — Менделеева, однако и оно по причинам, которые ясны из предыдущего, является приближенным и применимым лишь в ограниченной области состояний.

Термодинамическая поверхность реального газа представлена на рис. 1.4.

С целью усовершенствования уравнения Ван-дер-Ваальса и повышения его точности были предложены различные поправки. Некоторые из полученных таким путем уравнений оказались весьма точными (в пределах определенной области состояний). Наиболее известны следующие уравнения[1] состояния реального газа:

уравнение Бертло

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

уравнение Дитеричи

$$p(v - b) = RTe^{-C_1/RTv};$$

уравнение Битти—Бриджмена

$$p = \frac{RT(1 - \varepsilon)}{v^2}(v + B) - \frac{A}{v^2};$$

уравнение Каммерлинга—Оннеса

$$pv = RT + \frac{B_2}{v} + \frac{B_3}{v^2} + \dots,$$

где B_2, B_3. . . — второй, третий и последующие коэффициенты (называемые вириальными коэффициентами) являются функциями температуры.

---

[1] В этих уравнениях приняты следующие обозначения:

$$A = A_0\left(1 - \frac{a}{v}\right); \quad B = B_0\left(1 - \frac{b}{v}\right); \quad \varepsilon = \frac{C_2}{vT^3};$$

A_0, B_0, C_1 и C_2 — константы.

1.3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

Рассмотрим термодинамическую систему, не изолированную от окружающей среды, т. е. находящуюся с ней во взаимодействии. Если изменять внешние условия, в которых находится эта система, то будет изменяться и состояние системы, так что внутренние термодинамические параметры, характеризующие состояние системы, будут иметь в разные моменты времени различные значения.

Изменение внутренних параметров со временем может иметь место, но уже вследствие не связанных с внешними условиями, т. е. внутренних причин, и в изолированных системах.

Последовательность изменений состояния системы составляет *термодинамический процесс.*

Всякий процесс изменения состояния системы представляет собой отклонение от состояния равновесия. Нарушение равновесия приводит к возникновению внутри системы процессов, противодействующих отклонению от состояния равновесия. Этими внутренними процессами, компенсирующими нарушение равновесия и восстанавливающими его, являются элементарные процессы обмена энергией при столкновении составляющих тело элементарных частиц — молекул, ионов, электронов.

Процесс, протекающий так медленно, что в системе в каждый момент времени успевает установиться практически равновесное (т. е. очень близкое к равновесию) состояние, представляет собой квазистатический или *квазиравновесный процесс.*

Предельным понятием является вполне равновесный процесс, который представляет собой совокупность последовательно проходимых системой состояний равновесия. Степень приближения квазистатического процесса к вполне равновесному процессу будет тем больше, чем меньше скорость изменения состояния системы.

Если состояние системы в каждый момент времени не является состоянием равновесия, то такой процесс изменения состояния называется *неравновесным.* В неравновесном состоянии внутренние параметры системы вообще не определяются однозначно внешними условиями; поэтому для характеристики неравновесного состояния нужно в отличие от равновесного состояния, помимо внешних условий, задавать еще один или несколько внутренних параметров.

Особенности характера каждого из процессов изменения состояния тела определяются теми конкретными физическими условиями, в которых протекает данный процесс.

Простейшими процессами являются: *изотермический* процесс, характеризующийся постоянством температуры тела во время процесса ($T = \text{const}$); *изобарический* процесс, протекающий в условиях постоянного давления на тело ($p = \text{const}$); *изохорический* процесс, при котором объем тела остается в течение всего процесса неизменным ($V = \text{const}$); *адиабатический* процесс, когда тело помещено в теплоизолирующую оболочку, не допускающую теплообмена между телом и окружающей средой.

В общем виде термодинамический процесс характеризуется условием $X = \text{const}$, где X — один из внешних или внутренних параметров системы или некоторая функция их.

Среди различных термодинамических процессов особый интерес представляют так называемые замкнутые или круговые процессы, при которых система, пройдя через ряд последовательных состояний, возвращается к исходному, или начальному состоянию. Круговой процесс называют также циклом.

Равновесные процессы изменения состояния характеризуются определенными значениями термодинамических параметров и поэтому допускают графическое изображение.

1.4. РАБОТА И ТЕПЛОТА ПРОЦЕССА

Теплота и работа как качественно отличные формы превращения или передачи энергии. Для уточнения понятий теплоты и работы удобно воспользоваться представлением о не пропускающих вещество теплопроводящей и адиабатической оболочках.

Представим себе закрытую систему, которая не может механически взаимодействовать с другими системами. При отсутствии электромагнитных сил подходящим примером является система, заключенная в абсолютно жесткую и неподвижную, не пропускающую вещество, но теплопроводящую оболочку; так как вследствие неподвижности оболочки система не может смещать другие системы или сама смещаться ими и не может из-за жесткости оболочки изменять свой объем, то она не будет способна к механическому взаимодействию.

Энергия, которая может быть получена подобной системой от взаимодействующих с ней других систем, представляет собой одну лишь теплоту. Следовательно, между количеством полученной системой теплоты и изменением ее энергии должно существовать следующее соотношение:

$$E_2 - E_1 = Q_{1-2},$$

где E_1 и E_2 — начальная и конечная энергия системы; $E_2 - E_1$ — изменение энергии системы в результате взаимодействия; Q_{1-2} — теплота, полученная системой.

Если рассматриваемая система находится в ином состоянии, чем внешние системы, например имеет другое значение температуры, то при контакте с внешними системами ее состояние (а в общем случае и состояние внешних систем) будет изменяться, пока между ними не установится равновесие. Этот вид равновесия, не связанный с выравниванием давления (а также с выравниванием концентрации или состава) и заключающийся лишь в установлении равенства температур, называется, как это уже известно из предыдущего, *тепловым равновесием*.

Представим теперь себе систему, заключенную в адиабатическую оболочку и находящуюся во внутреннем равновесии. Адиабатическая оболочка не является жесткой; она не допускает теплообмена, но не препятствует смещению границ системы. Система, находящаяся в адиабатической оболочке, из-за наличия только механических связей взаимодействует с внешними системами чисто механически, действуя на последние с некоторой силой или, наоборот, подвергаясь силовому воздействию с их стороны.

В результате взаимодействия внутреннее состояние рассматриваемой системы будет изменяться до тех пор, пока все силы — в частности давления — не выравняются, т. е. не установится *механическое равновесие*. Количество энергии, переданной данной системой внешним системам через адиабатическую оболочку, есть *работа*

$$E_1 - E_2 = L_{1-2}.$$

Работа процесса. Если бесконечно малое расширение системы происходит во внешней среде, находящейся повсюду под одним и тем же давлением p', то увеличение объема системы V на величину dV сопровождается элементарной работой

$$dL = p' \, dV,$$

совершаемой системой над окружающей средой и называемой *работой изменения объема* (работу изменения объема называют также механической работой).

При равновесном процессе давление внешней среды равно давлению системы, т. е. $p' = p$.

Работа, совершаемая системой при конечном изменении объема ее от значения V_1 до значения V_2,

$$L = \int_1^2 p' \, dV. \tag{1.14}$$

Интеграл берется по пути перехода системы из начального состояния в конечное, т. е. по всем состояниям системы в процессе *1—2*. Соответственно этому величина L зависит от пути, по которому система из состояния *1* переходит в состояние *2*, т. е. работа изменения объема является функцией процесса, а не состояния.

Работа расширения считается положительной, работа сжатия — отрицательной. Работу системы, отнесенную к 1 *кг* ее массы, называют *удельной работой* и обозначают l.

Кроме работы изменения объема важное значение имеет также *полезная внешняя работа*, т. е. та работа, которая может быть произведена над каким-либо внешним объектом при изменении состояния тела, находящегося во внешней среде (при этом внешний объект работы предполагается теплоизолированным от тела). Для того чтобы ввести тело объема V во внешнюю среду, давление которой есть p', надо затратить работу $p'V$, называемую *работой проталкивания*. Пусть в начальном состоянии давления и объемы тела и окружающей среды равны соответственно p_1, V_1 и p_1', V_1', а в конечном состоянии p_2, V_2 и p_2', V_2'. Допустим далее, что произошло расширение тела от объема V_1 до объема $V_2 > V_1$. В результате расширения телом совершена работа изменения объема $\int_1^2 p' \, dV$.

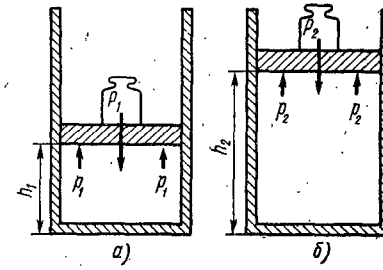


Рис. 1.5. К определению полезной внешней работы

Разность между работой расширения и работой проталкивания $p_2'V_2 - p_1'V_1$ представляет собой полезную внешнюю работу L', которая произведена телом в результате данного процесса над внушним объектом работы:

$$L' = \int_1^2 p' \, dV - (p_2'V_2 - p_1'V_1).$$

Так как

$$p_2'V_2 - p_1'V_1 = \int_{p_1', V_1}^{p_2', V_2} d(p'V) = \int_{V_1}^{V_2} p' \, dV + \int_{p_1'}^{p_2'} V \, dp',$$

то полезная внешняя работа

$$L' = -\int_1^2 V \, dp'. \tag{1.15}$$

Таким образом, полезная внешняя работа, которая производится над внешним объектом работы в результате данного процесса, равняется разности работы изменения объема тела и работы проталкивания, т. е. складывается как из работы тела, так и из работы окружающей среды.

Ввиду важности этого вывода поясним его на следующем простом примере. Пусть работа производится в условиях действия силы тяжести при расширении газа, находящегося в цилиндре под поршнем (рис. 1.5).

В начальном состоянии (рис. 1.5, *а*) поршень нагружен грузом P_1 так, что обусловленное им внешнее давление на газ равно внутреннему давлению газа p_1:

$$p_1' = \frac{P_1}{\Omega} = p_1,$$

где Ω — площадь поперечного сечения поршня.

Груз в рассматриваемом примере играет роль окружающей среды.

После расширения газа (рис. 1.5, *б*) давление его равно p_2, а уравновешивающий поршень груз будет P_2, причем

$$p_2' = \frac{P_2}{\Omega} = p_2.$$

В результате расширения газа производится работа изменения объема, равная $\int_1^2 p\,dV$. Одновременно с этим перемещается на высоту

$$h_2 = h_1 + \frac{V_2 - V_1}{\Omega}$$

груз P_2, что сопряжено с затратой работы P_2h_2. Работа подъема груза P_2 на высоту h_2 происходит за счет двух источников: потенциальной энергии груза P_1, находившегося в начальном состоянии на высоте h_1, и работы расширения газа $\int_1^2 p\,dV$.

Следовательно, полезная внешняя работа L', которая может быть произведена над некоторым внешним объектом работы при расширении газа от начального состояния до конечного, равняется работе расширения газа за вычетом доли работы, затраченной на подъем груза $P_2h_2 - P_1h_1$, т. е.

$$L' = \int_1^2 p\,dV - (P_2h_2 - P_1h_1).$$

Так как

$$P_1 = p_1\Omega;\ P_2 = p_2\Omega;\ h_1 = \frac{V_1}{\Omega};\ h_2 = \frac{V_2}{\Omega},$$

то

$$L' = \int_1^2 p\,dV - p_2V_2 + p_1V_1$$

в полном соответствии с ранее полученным выражением.

В том случае, когда кроме работы расширения или сжатия телом производится работа, не связанная с изменением объема и обозначаемая в дальнейшем через $L_{(V)}$ (без изменения объема совершается, например, работа против электрических и магнитных сил), полезная внешняя работа

$$L' = -\int_1^2 V\,dp' + L_{(V)}.$$

Работа изменения объема тела при равновесном процессе графически изображается в координатах p — V площадью, заключенной между кривой процесса и осью объемов OV (рис. 1.6).

Полезная внешняя работа тела, равная $-\int_1^2 V\,dp$, изображается площадью, заключенной между кривой процесса и осью давлений Op.

Если тело совершает равновесный круговой процесс (рис. 1.7), то работа L, произведенная телом за один цикл, будет равна площади цикла, причем если круговой процесс осуществляется по часовой стрелке, работа будет положительной, а если против часовой стрелки — отрицательной.

Полезная внешняя работа $L' = \int V\,dp$, произведенная телом в течение равновесного цикла, также выражается площадью цикла (рис. 1.7). Это очевидно, так как при круговом процессе полезная внешняя работа производится лишь телом, но не окружающей средой.

Теплота процесса. Термодинамический процесс сопровождается в общем случае как производством работы совершающей процесс системой (телом), так и подводом теплоты к ней от окружающей среды. Величина работы процесса была определена раньше; здесь будет рассмотрена теплота процесса.

Сообщение телу теплоты приводит к изменению его температуры, зависящему от внешних условий, в которых происходит изменение состояния тела, т. е. от характера процесса.

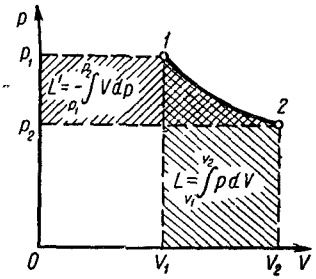


Рис. 1.6. Графическое изображение работы расширения L и полезной внешней работы L' при равновесном процессе

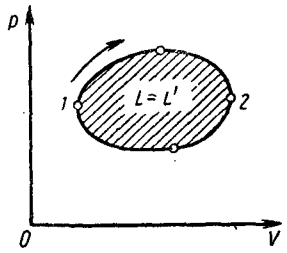


Рис. 1.7. Графическое изображение работы равновесного кругового процесса (цикла)

Отношение количества теплоты dQ, полученного телом при бесконечно малом равновесном изменении его состояния, к произошедшему вследствие этого изменению температуры тела dT называется *теплоемкостью тела в данном процессе*:

$$C = \frac{\partial Q}{\partial T}. \tag{1.16}$$

Теплоемкость измеряется обычно в килоджоулях на градус или килокалориях на градус.

Так как согласно уравнению (1.16) $dQ = C\,dT$, то общее количество теплоты Q, полученной телом в данном равновесном процессе изменения состояния тела, определяется выражением

$$Q = \int_1^2 C\,dT, \tag{1.17}$$

где интеграл берется по пути процесса от начального состояния *1* до заданного конечного состояния *2*. Из этого следует, что количество теплоты есть функция процесса, а не состояния тела.

В термодинамике особое значение имеют теплоемкость при постоянном объеме

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V, \tag{1.18}$$

равная отношению количества сообщенной телу теплоты dQ к обусловленному им изменению температуры dT тела при изохорическом процессе ($V =$ = const), и теплоемкость при постоянном давлении

$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p, \tag{1.19}$$

равная отношению количества теплоты dQ к изменению температуры dT тела при изобарическом процессе ($p =$ const).

1.5. ОБРАТИМЫЕ И НЕОБРАТИМЫЕ ПРОЦЕССЫ

Обратимым процессом называют процесс, который может происходить в прямом и в противоположном направлениях и притом так, что при обратном процессе (т. е. при возвращении к исходному состоянию) система при изменении внешних условий в обратной последовательности переходит от конечного состояния к начальному через все те же равновесные состояния, что и в случае прямого процесса, но только в обратном порядке, без *появления в самой системе или окружающей среде каких-либо остаточных конечных изменений*. Процессы, не удовлетворяющие этому условию, называются *необратимыми*.

Из определения обратимого процесса следует, что всякий *квазистатический* процесс является в пределе обратимым. Это вполне очевидно, поскольку при достаточно медленных изменениях прямой и обратный процессы проходят по одной и той же линии.

В более общем смысле обратимым является всякий процесс, который допускает одновременное возвращение системы и окружающей среды к исходному состоянию без появления у них каких-либо остаточных изменений (такой процесс можно было бы назвать интегрально обратимым). В термодинамике обычно пользуются первым, более узким, определением.

Обратимый процесс, в частности, характеризуется тем, что произведенной в течение этого процесса работы достаточно для того, чтобы возвратить систему при тех же самых внешних условиях в исходное состояние.

При необратимом процессе система не может быть возвращена в исходное состояние ни по тому же пути, по которому она пришла в конечное состояние, ни по какому-либо обходному пути вообще без дополнительного внешнего воздействия (т. е. без «принуждения»). Из этого следует, что мерой необратимости процесса может служить величина дополнительного внешнего воздействия, которое необходимо для того, чтобы возвратить тело в начальное состояние, или, что то же самое, величина остающихся во внешней среде конечных изменений после возвращения тела в начальное состояние.

В простейшей системе, какой является, например, однородная система, не имеющая каких-либо специальных устройств, с помощью которых можно регулировать скорости протекания процессов, неравновесный процесс изменения состояния будет обязательно необратимым, а необратимый процесс — неравновесным.

Так, например, неравновесный процесс изменения объема тела, при котором давления тела и окружающей среды различны, является процессом необратимым, поскольку произведенной в результате процесса работы будет недостаточно для возвращения тела в начальное состояние. К подобным процессам относятся расширение тел в пустоту, расширение и сжатие при наличии трения и т. п. Необратимость, в частности, первого из этих процессов связана с тем, что при расширении тела в пустоту работа равняется нулю, а для сжатия тела до исходного состояния необходимо затратить работу.

Необратим также всякий процесс, в котором отсутствует тепловое равновесие, т. е. температуры взаимодействующих тел — или частей одного и того же тела — различны (отличаются на конечную величину), поскольку процесс передачи теплоты при конечной разности температур не может быть обращен из-за невозможности перехода теплоты от тела с меньшей температурой к телу с большей температурой без затраты работы каким-либо внешним источником работы.

Не так просто обстоит дело в сложных системах, если последние снабжены специальными регуляторами для торможения процессов. Рассмотрим, например, систему, состоящую из отдельных, различающихся друг от друга частей (по температуре, давлению, составу и т. д.). Состояние такой системы не является, разумеется, состоянием полного термодинамического равновесия и должно поддерживаться действием каких-либо регуляторов — адиабати-

ческих оболочек, жестких или непроницаемых стенок, полупроницаемых перегородок и т. п. Если просто прекратить действие этих регуляторов, т. е. выключить их, то в системе разовьются неравновесные и необратимые процессы, в результате которых система в конце концов будет приведена к состоянию полного равновесия. Если же действие регуляторов осуществляется настолько медленно, что в любой момент времени каждая из частей системы находится в локальном равновесии, то состояние системы будет изменяться обратимым образом, хотя в целом система не находится в равновесии. Именно в таких условиях, как будет ясно из дальнейшего, протекают процессы в тепловых машинах.

Необратимые процессы различаются степенью необратимости: в одних процессах она может быть больше, в других — меньше.

Процессы с максимальной степенью необратимости называют *предельно необратимыми*. В предельно необратимом процессе работа L или L', которая могла бы быть произведена в данных условиях телом, обращается вследствие необратимости процесса в нуль, тогда как при обратимом процессе она положительна. Частным случаем предельно необратимого процесса является самопроизвольный процесс, происходящий в термодинамической системе при установлении равновесия.

Построение термодинамики носит аксиоматический характер. Основу термодинамики составляют фундаментальные законы природы, принимаемые за аксиомы; из них логическим путем выводятся все главнейшие следствия, касающиеся различных термодинамических систем. Сами эти законы представляют собой обобщение опыта.

Фундаментальные законы, совокупность которых составляет аксиомы термодинамики, называются *началами термодинамики*. Не все эти законы одинаковы по своему физическому значению и общности; однако они эквивалентны в том смысле, что каждый из них является независимой аксиомой, которая не может быть исключена при построении термодинамики. По этой причине тепловую теорему Нернста, а возможно и условие взаимности Онзагера, лежащее в основе термодинамического описания неравновесных процессов, следует рассматривать как начала термодинамики и именовать таковыми; к ним же, естественно, относится и рассмотренное в гл. 1 нулевое начало термодинамики.

2.1. ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ — ЗАКОН СОХРАНЕНИЯ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭНЕРГИИ

Согласно закону сохранения и превращения энергии, являющемуся наиболее общим, универсальным законом природы, применимым ко всем явлениям и процессам, *энергия изолированной системы (равная сумме всех видов энергии, имеющихся в системе) при любых происходящих в системе процессах не меняется: энергия не уничтожается и не создается.*

Понятие энергии неразрывно связано с движением материи: энергия есть физическая мера движения материи. Различие отдельных видов энергии обусловлено качественным различием конкретных форм движения материальных тел. Взаимные превращения энергии тел отражают безграничную способность движения переходить из одних форм в другие; следовательно, сохранение энергии выражает собой факт неуничтожимости движения материального мира.

На основе закона сохранения и превращения энергии могут быть установлены точные количественные соотношения между отдельными видами энергии. Действительно, если различные виды энергии взяты в таких количествах, что каждое из них порознь вызывает одно и то же изменение состояния данной системы, то указанные количества энергии различных видов в силу взаимопревращаемости их будут являться эквивалентными.

Закон сохранения и превращения энергии в историческом аспекте является дальнейшим развитием и конкретизацией всеобщего закона сохранения материи и движения М. В. Ломоносова.

После Ломоносова обоснованием и развитием закона сохранения и превращения энергии занимались русский академик Гесс (1840 г.), Джоуль (1840 г.), Майер (1842 г.), Гельмгольц (1847 г.).

Первым экспериментальным подтверждением эквивалентности тепла и работы явился известный опыт Джоуля. В этом опыте (точнее во многих опытах) механическая работа превращалась в работу за счет действия сил трения, причем количеству затраченной работы соответствовало всегда вполне определенное количество выделившейся теплоты. Тем самым была доказана эквивалентность теплоты и работы и установлен механический эквивалент теплоты, оказавшийся в опытах Джоуля весьма близким к современному значению его (различие не превосходит 8%).

Обозначим через E общую энергию термодинамической системы независимо от конкретных форм, в которых она имеется в системе. Согласно закону сохранения и превращения энергии полная энергия замкнутой или изолированной термодинамической системы не изменяется с течением времени, т. е.

$$E = \text{const}, \tag{2.1}$$

или, что то же самое,

$$E_2 - E_1 = 0.$$

Рассмотрим вначале адиабатически изолированную закрытую систему. Такая система может механически взаимодействовать с окружающими или внешними телами и не является поэтому замкнутой. При переходе из одного состояния в другое эта система совершает работу изменения объема L, равную по закону сохранения и превращения энергии убыли энергии системы $E_1 - E_2$, т. е.

$$L = E_1 - E_2. \tag{2.2}$$

В общем случае неизолированной термодинамической системы, находящейся в механическом и тепловом взаимодействии с окружающими телами, изменение энергии системы $E_2 - E_1$ будет связано с произведенной системой работой L и полученным системой количеством теплоты следующим, вытекающим из закона сохранения и превращения энергии, соотношением:

$$E_2 - E_1 = Q - L. \tag{2.3}$$

В самом деле, пусть окружающие тела не изменяют своего объема, а следовательно, и не производят работы. Тогда рассматриваемая термодинамическая система вместе с окружающими телами составляет адиабатически изолированную сложную систему и притом такую, что вся работа этой сложной системы совершается первоначальной системой и равняется L. Обозначим энергию окружающих тел через E', а энергию сложной системы, равную сумме энергий первоначальной системы и окружающих тел, через E^*. Тогда согласно уравнению (2.2)

$$E_2^* - E_1^* = -L,$$

т. е.

$$(E_2 + E_2') - (E_1 + E_1') = -L,$$

откуда следует

$$E_2 - E_1 = E_1' - E_2' - L.$$

Так как вся работа L совершается, согласно сказанному выше, самой системой, а не окружающими телами, то убыль энергии окружающих тел $E_1' - E_2'$ представляет собой энергию взаимодействия системы с окружающими телами, выделяющуюся в форме, отличной от работы, т. е. в виде теплоты. Поэтому количество теплоты, полученной рассматриваемой системой от окружающих тел,

$$Q = E_1' - E_2'. \tag{2.4}$$

Заменив в предыдущем уравнении разность $E_1' - E_2'$ через Q, получим уравнение (2.3).

Согласно уравнению (2.3) *изменение энергии термодинамической системы равно разности между полученным системой количеством теплоты Q и совершенной ею работой L.* Уравнение (2.3) представляет собой общее аналитическое выражение первого начала термодинамики.

Первое начало термодинамики представляет собой частный случай общего закона сохранения энергии. Причина, по которой в термодинамике предпочитают употреблять выражение «первое начало термодинамики», а не «закон сохранения энергии», заключается в том, что следствием сохранения

энергии является существование во всякой системе функции состояния — внутренней энергии (а также энтальпии), являющейся одной из основных термодинамических величин.

2.2. ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ И ЭНТАЛЬПИЯ

Превращения энергии в круговых процессах. Рассмотрим круговой процесс изменения состояния термодинамической системы, заключающийся в переходе от начального состояния к некоторому состоянию *2* по пути *1a2* и возвращении от состояния *2* к исходному состоянию *1* по другому пути *2b1*; каждый из указанных переходов может быть как обратимым, так и необратимым (рис. 2.1).

Из первого начала термодинамики следует, что при круговом процессе разность между полученным системой от окружающих тел количеством теплоты $Q = \oint dQ$ и произведенной ею работой изменения объема $L = \oint dL$ (где $dL = p\,dV$), т. е. величина $Q—L$ должна быть равна нулю.

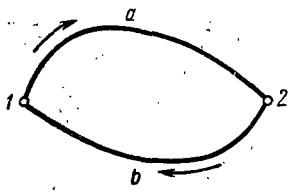


Рис. 2.1. К доказательству невозможности вечного двигателя первого рода

Действительно, если бы разность $Q - L$ не равнялась нулю, а была, например, меньше нуля, это означало бы, что в результате кругового процесса система, возвратившись в исходное состояние, произвела бо́льшую работу, чем полученная системой теплота. Если теперь некоторую часть произведенной системой работы, численно равную Q, превратить снова в теплоту и передать окружающим телам, то последние тем самым будут возвращены в исходное состояние; следовательно, система и окружающие тела после рассмотренного кругового процесса не будут иметь каких-либо остаточных изменений и будут находиться в том же состоянии, что вначале, и, несмотря на это, будет произведена некоторая положительная работа. Заставив систему совершать подобный круговой процесс много раз, можно было бы получить любое количество положительной работы без затраты вообще какого-либо количества теплоты, т. е. из «ничего», что находится в противоречии с законом сохранения энергии. Поэтому сделанное вначале предположение о том, что при круговом процессе разность между полученной теплотой и совершенной системой работой не равна нулю, должно быть отброшено как неправильное.

Таким образом,

$$\oint dQ - \oint dL = 0 \qquad (2.5)$$

или

$$Q - L = 0.$$

Из этого следует, что произведенная системой в результате кругового процесса работа в точности равна количеству полученной ею извне теплоты.

То же самое справедливо и для полезной внешней работы

$$L' = \oint dL'.$$

Действительно, как было показано в разделе 1.4, в круговом процессе $\oint dL' = \oint dL$, и поэтому согласно уравнению (2.5)

$$\oint dQ - \oint dL' = 0 \qquad (2.6)$$

или

$$Q - L' = 0.$$

Полученные результаты означают, что исключена возможность осуществления *вечного двигателя первого рода*, т. е. такого двигателя, при помощи которого можно было бы получать положительную полезную внешнюю работу без какого-либо изменения состояния окружающих тел.

В самом деле, из уравнений (2.5) или (2.6) видно, что если состояние рабочего тела двигателя в начале и конце цикла одинаково, то для того, чтобы восстановить исходное состояние окружающих тел, надо сообщить им, согласно сказанному выше, количество теплоты, равное произведенной двигателем полезной работе.

Работа, совершаемая телом в круговом процессе, равняется убыли энергии окружающих тел. Действительно, из уравнения (2.5) видно, что работа численно равна количеству теплоты Q, полученной телом от окружающих тел. Но, согласно выражению (2.4), полученная телом теплота равна убыли энергии окружающих тел, т. е. $Q = E_1' - E_2'$. Подставив вместо Q равную ему величину L, будем иметь

$$L = E_1' - E_2'.$$

Отсюда следует, что если $L \neq 0$, то состояния окружающих тел в начале и конце кругового процесса, совершенного телом, различны и, следовательно, внешние тела, а также вся система в целом кругового процесса при этом не совершает.

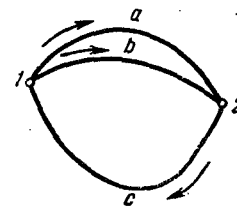


Рис. 2.2. К доказательству независимости величины $Q-L$ от пути перехода

Из уравнения (2.5) вытекает также, что в случае незамкнутого процесса, т. е. при любом изменении состояния системы от некоторого исходного состояния *1* до некоторого конечного состояния *2*, теплота, получаемая системой, не превращается в работу полностью, причем разность между полученной системой теплотой и совершенной ею работой ($Q_{1-2}-L_{1-2}$) имеет одно и то же значение независимо от того, по какому пути происходил переход из состояния *1* в состояние *2*.

Внутренняя энергия и энтальпия. Согласно уравнению (2.5) интеграл $\oint (dQ - dL)$, взятый по любому замкнутому контуру, равняется нулю. Отсюда следует, что значение интеграла $\int_1^2 d(Q - L)$ между состояниями *1* и *2* не зависит от рода процесса (т. е. от того, по какой непрерывной линии, соединяющей начальную и конечную точки, осуществляется переход системы из состояния 1 в состояние 2), а определяется начальным и конечным состояниями системы. Чтобы убедиться в этом, рассмотрим наряду с процессом *1b2* процесс *2c1*, по которому система может быть возвращена в исходное состояние (рис. 2.2). Согласно условию (2.5)

$$\int_{1b2} d(Q-L) + \int_{2c1} d(Q-L) = 0,$$

$$\int_{2c1} d(Q-L) = -\int_{1c2} d(Q-L).$$

Следовательно,

$$\int_{1c2} d(Q-L) = \int_{1b2} d(Q-L).$$

Это означает, что разность элементарных количеств теплоты и произведенной системой работы, т. е. величина $dQ - dL$, представляет собой полный дифференциал некоторой функции состояния системы, которую называют *внутренней энергией* и обозначают через U:

$$dU = dQ - dL. \qquad (2.7)$$

Аналогично из равенства интеграла $\oint (dQ - dL')$ нулю следует, что $dQ - dL'$ также есть полный дифференциал некоторой другой функции состояния системы, которую называют *энтальпией*, *тепловой функцией* или *теплосодержанием* и обозначают через I (последнее название наименее удачно, так как говорить о «содержании теплоты» в каком-либо теле лишено смысла). Таким образом, дифференциал энтальпии

$$dI = dQ - dL'. \tag{2.8}$$

Так как при равновесном процессе $dL = p\,dV$, а $dL' = -V\,dp$, то из уравнений (2.7) и (2.8) вытекает, что

$$dI = dU + d(pV),$$

или

$$I = U + pV. \tag{2.9}$$

Чтобы установить физическое содержание функций U и I, сравним сначала уравнение (2.7) с уравнением (2.3), описывающим изменение полной энергии системы. Из этого сопоставления следует, что внутренняя энергия есть собственная энергия тела, присущая ему как таковому.

С молекулярной точки зрения внутренняя энергия любого тела, представляющего собой совокупность большого числа частиц (молекул, атомов, ионов и т. д.), есть энергия всех составляющих тело частиц и равна сумме их кинетической и потенциальной энергий.

Энтальпия же согласно выражению (2.9) есть не что иное, как полная энергия, связанная с данным состоянием тела; она состоит из внутренней энергии U тела и величины pV, представляющей собой работу, которую нужно было затратить для того, чтобы ввести тело объемом V во внешнюю среду, имеющую повсюду одинаковое давление p, или, что то же самое, потенциальную энергию связи данного тела с окружающей средой, когда эта связь осуществляется исключительно через внешнее давление. Можно также сказать, что энтальпия равняется сумме внутренних энергий системы и находящегося с ней в механическом равновесии внешнего источника работы (в частности окружающей среды); механическое равновесие означает, что источник работы оказывает на систему внешнее давление, равное давлению внутри системы.

Превышение I над U сопряжено с наличием внешней среды; оно тем больше, чем больше давление среды [1].

Таким образом, если тело находится в равновесии с внешней средой, то с любым состоянием его связана энергия $U + pV$, численно равная энтальпии I тела в данном состоянии.

Сказанное хорошо иллюстрируется следующим примером. Пусть имеется цилиндр, под поршнем которого находится некоторое количество газа (рис. 2.3). Для уравновешивания давления газа p поршень площадью Ω должен быть нагружен грузом $P = p\Omega$. Полная энергия рассматриваемой системы E^* будет равна сумме внутренней энергии газа U и потенциальной энергии груза $Ph = pV$, т. е.

$$E^* = I.$$

Из дальнейшего будет ясно, что для систем, находящихся под постоянным внешним давлением, энтальпия I играет ту же роль, что и внутренняя энергия U в системах с постоянным объемом.

Внутренняя энергия и энтальпия имеют, как уже указывалось, в каждом из состояний вполне определенное и притом единственное значение, т. е. являются функциями состояния.

---

[1] Внешняя среда понимается здесь в общем смысле, как вся совокупность окружающих тел (в том числе ограничивающих оболочек, уравновешивающих устройств, окружающей атмосферы) и полей, определяющая внешние условия, в которых находится рассматриваемое тело.

Чтобы доказать однозначность внутренней энергии, будем исходить из противоположного, т. е. допустим, что через точку 1 в термодинамическом пространстве проходит не одна, а две линии $U = \text{const}$ (рис. 2.4). Рассмотрим цикл *123*, в котором линии *1—2* и *1—3* суть линии $U = \text{const}$, причем $U_2 > U_3$, а *2—3* есть линия $V = \text{const}$. Тогда на основании уравнения (2.7)

$$Q_{1-2} - L_{1-2} = 0;\ Q_{2-3} = U_3 - U_2 < 0;\ Q_{3-1} - L_{3-1} = 0.$$

Разность $L_{1-2} - L_{1-3}$ есть работа цикла L, а сумма $Q_{1-2} + Q_{2-3} - Q_{1-3}$ — теплота, полученная телом от окружающей среды за один цикл. Так как $Q_{1-2} - Q_{1-3} = L_{1-2} - L_{1-3} = L$, то вся работа цикла производится за счет теплоты, полученной телом на участках *1—2* и *3—1*. На участке *2—3* тело отдает окружающей среде еще теплоту Q_{2-3}; если $Q_{2-3} \neq 0$, то эта теплота берется вопреки первому началу термодинамики из ничего.

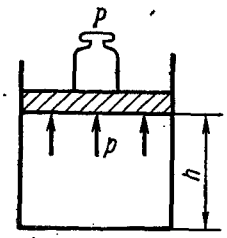


Рис. 2.3. К характеристике энтальпии как энергии тела, находящегося в окружающей среде

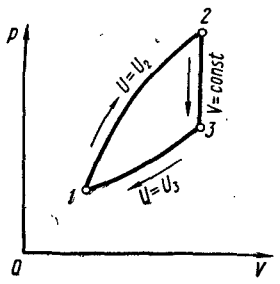


Рис. 2.4. К доказательству однозначности внутренней энергии

Таким образом, допущение о неоднозначности внутренней энергии (а равно и энтальпии) приводит к противоречию с первым началом термодинамики, из чего следует, что U и I являются всегда однозначными функциями состояния.

При изменении состояния тела внутренняя энергия и энтальпия тела изменяются согласно уравнениям (2.7) и (2.8) соответственно на величины

$$dU = dQ - dL;\ dI = dQ - dL',$$

где dQ — полученная телом от окружающей среды теплота (равная при равновесном процессе $C\,dT$); dL — произведенная телом работа изменения объема (при равновесном процессе $dL = p\,dV$); dL' — полезная внешняя работа (при равновесном процессе $dL' = -V\,dp$).

Дифференциалы dU и dI являются *полными дифференциалами*.

Для системы, состояние которой определяется двумя независимыми термодинамическими параметрами, выражения для dU и dI имеют следующий вид (соответственно в переменных p, V; p, T; T, V):

$$dU(p, V) = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p dV;$$

$$dU(p, T) = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p dT;$$

$$dU(T, V) = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV;$$

$$dI = \left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial I}{\partial V}\right)_p dV;$$

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

$$dI = \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial I}{\partial V}\right)_T dV.$$

По свойству полного дифференциала

$$\frac{\partial}{\partial V}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V\right]_p = \frac{\partial}{\partial p}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p\right]_V;$$

$$\frac{\partial}{\partial T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T\right]_p = \frac{\partial}{\partial p}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p\right]_T;$$

$$\frac{\partial}{\partial V}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right]_T = \frac{\partial}{\partial T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]_V;$$

$$\frac{\partial}{\partial V}\left[\left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_V\right]_p = \frac{\partial}{\partial p}\left[\left(\frac{\partial I}{\partial V}\right)_p\right]_V;$$

$$\frac{\partial}{\partial T}\left[\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_T\right]_p = \frac{\partial}{\partial p}\left[\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_p\right]_T;$$

$$\frac{\partial}{\partial V}\left[\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_V\right]_T = \frac{\partial}{\partial T}\left[\left(\frac{\partial I}{\partial V}\right)_T\right]_V.$$

При изохорическом процессе ($V = \text{const}$) работа изменения объема $L = \oint p\,dV = 0$, и поэтому в случае, если работа $L_{(V)}$, не связанная с изменением объема, отсутствует, то

$$Q_V = U_2 - U_1, \tag{2.10}$$

т. е. количество теплоты, полученной телом при изохорическом процессе, численно равняется разности значений внутренней энергии в конце и начале процесса.

Изменение энтальпии в процессах, происходящих без совершения полезной внешней работы, в частности при изобарическом процессе, равняется количеству теплоты, полученной системой, т. е.

$$Q_p = I_2 - I_1. \tag{2.11}$$

Равенство (2.11) объясняет, почему энтальпию называют также тепловой функцией.

Если система теплоизолирована так, что теплообмен между системой и окружающей средой отсутствует, т. е. $dQ = 0$, то в равновесных процессах, происходящих с такой системой при постоянном давлении, dI согласно уравнению (2.8) равно нулю, т. е. энтальпия теплоизолированной системы при изобарическом процессе сохраняет неизменное значение.

Работа изменения объема L и полезная внешняя работа L', производимые теплоизолированной системой, или, что то же самое, работы L и L' адиабатического процесса согласно выражению (2.8) составляют

$$L = U_1 - U_2;\ L' = I_1 - I_2. \tag{2.12}$$

Уравнения (2.10), (2.11) и (2.12) имеют силу как для обратимых, так и для необратимых процессов.

Напомним, что в отличие от внутренней энергии и энтальпии количество теплоты Q и работа L (или L') не являются функциями состояния, а представляют собой функции процесса, происходящего в системе; их величины зависят от пути, по которому совершается переход из начального состояния в данное. Поэтому, например, лишено смысла говорить о количестве теплоты, которой обладает тело в данном состоянии, поскольку количество теплоты в зависимости от того, как был осуществлен переход тела в данное состояние, может иметь любое значение. Математически это выражается тем, что бесконечно малые количества теплоты и работы dQ и dL не являются полными дифференциалами. Наоборот, разность dQ и dL представляет собой полный дифференциал, равный дифференциалу внутренней энергии dU.

Так как теплота и работа не являются функциями состояния, то внутреннюю энергию нельзя делить на тепловую и механическую. Только тогда,

когда изменяется состояние системы, а вместе с ним и ее энергия, можно изменение энергии системы разделить на произведенную системой работу и количество теплоты, полученной системой. Такое деление не определяется однозначно начальным и конечным состояниями системы, а зависит от характера происходящего в системе процесса. Теплота и работа, являясь способами или формами передачи энергии, неразрывно связаны с процессом изменения состояния и представляют собой функции процесса, происходящего в системе.

Для того чтобы получить абсолютную величину внутренней энергии и энтальпии тела, необходимо проинтегрировать уравнения (2.7) и (2.8). В результате интегрирования в выражения для U и I войдут некоторые постоянные интегрирования

$$U = \int (dQ - dL) + U_0; \quad I = \int (dQ - dL') + I_0.$$

Из этого следует, что в термодинамике внутренняя энергия и энтальпия тела определяются с точностью до постоянной слагающей. Очевидно, что постоянные U_0 и I_0 связаны друг с другом.

Внутренняя энергия и энтальпия являются экстенсивными, т. е. аддитивными величинами.

Для сложной системы, состоящей из нескольких различных частей (например, из нескольких тел), внутренняя энергия и энтальпия соответственно равны сумме внутренних энергий и энтальпий отдельных частей, если только энергией взаимодействия этих частей (связанной с наличием границ или поверхностей раздела тел и представляющей собой поверхностную энергию) можно пренебречь:

$$U = \sum U_i.$$

Из аддитивности внутренней энергии вытекает, что внутренняя энергия однородного тела равна произведению числа киломолей $M = G/\mu$ на мольную внутреннюю энергию U_μ или массы тела G на удельную внутреннюю энергию u:

$$U = \frac{G}{\mu} U_\mu = Gu.$$

Равновесное состояние однородного тела определяется, как известно, двумя независимыми термическими параметрами. Поэтому в состоянии равновесия внутренняя энергия однородного тела будет являться функцией любых двух термических параметров p, T, v. Функцией двух параметров (но не p и T) является также внутренняя энергия двухфазной системы.

В случае однородного тела энтальпия, так же как и внутренняя энергия, может быть представлена в виде произведения числа киломолей M, содержащихся в данном теле, на мольную энтальпию I_μ или массы тела G в килограммах на удельную энтальпию i:

$$I = \frac{G}{\mu} I_\mu = Gi,$$

причем I_μ и i являются функциями любых двух параметров.

Внутренняя энергия газа. Внутренняя энергия газа может быть определена из опытов по адиабатическому расширению газа в пустоту. Впервые такой опыт был произведен Гей-Люссаком, а затем Джоулем; все опыты подобного рода называются опытами по свободному расширению газа.

Пусть в одной половине теплоизолированного сосуда с жесткими стенками заключено некоторое количество исследуемого газа (рис. 2.5); другая половина сосуда, отделенная от первой адиабатической перегородкой, не содержит газа, т. е. пуста.

Если устранить перегородку, то газ будет перетекать из первой половины сосуда во вторую, причем это будет происходить до тех пор, пока тем-

пература и плотность газа не примут повсюду одинаковые значения, т. е. газ не придет в равновесное состояние. Обозначим значения температуры и объема газа в начальном состоянии через T_1, V_1, а в конечном через T_2, V_2 (где V_2 — объем всего сосуда).

В процессе расширения газа из-за жесткости стенок сосуда объем сосуда не изменяется, и поэтому никакой работы расширения исследуемой системой не производится, т. е. $L_{1-2} = 0$; с другой стороны, из-за адиабатичности процесса $Q_{1-2} = 0$, вследствие чего на основании уравнения (2.8)

$$U_2 = U_1,$$

т. е. внутренняя энергия газа сохраняет неизменное значение.

Опыты с сильно разреженными газами показывают, что температура газа при свободном расширении не меняется, т. е. $T_2 = T_1$. Тогда из условия неизменности внутренней энергии при свободном расширении газа

$$U_2(T_1, V_1) = U_1(T_1, V_2),$$

где $V_2 > V_1$, вытекает, что внутренняя энергия разреженного, а следовательно, и идеального газа не зависит от объема и является функцией только одной температуры. Другими словами, у идеального газа производная $(dU/dV)_T$ равна нулю.

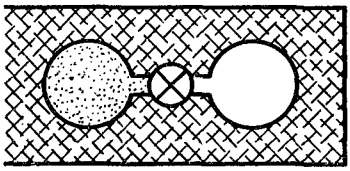


Рис. 2.5. Схема опыта по адиабатическому расширению газа в пустоту

Внутренняя энергия реального газа, состоящего из N одинаковых молекул, равна сумме кинетической энергии $U_{кин}$ движения молекул, потенциальной энергии $U_{пот}$ взаимодействия молекул и так называемой нулевой энергии U_0:

$$U = U_{кин} + U_{пот} + U_0.$$

Каждая из молекул, состоящая из n атомов, имеет $3n$ степеней свободы и соответственно столько же составляющих движения; при этом число поступательных составляющих движения $\delta_{пост} = 3$, вращательных $\delta_{вр} = 3$ (или $\delta_{вр} = 2$ у линейных молекул) и колебательных $\delta_{кол} = 3n - 6$ (или $3n - 5$).

При не очень низких температурах средняя кинетическая энергия поступательного и вращательного движений каждой из молекул пропорциональна температуре и равна соответственно $^3/_2 kT$ и $\frac{\delta_{вр}}{2} kT$. Поэтому кинетическая энергия поступательного $U'_{кин}$ и вращательного $U''_{кин}$ движений всех молекул будет в этом случае линейной функцией температуры:

$$U'_{кин} = \frac{3}{2} kNT; \quad U''_{кин} = \frac{\delta_{вр}}{2} kNT. \tag{2.13}$$

Формулы (2.13) выражают так называемый *закон равнораспределения энергии по степеням свободы*, согласно которому на каждую степень свободы поступательного и вращательного движений молекул приходится одна и та же средняя кинетическая энергия, равная $^1/_2 kT$.

Энергия колебательного движения молекул представляет собой сложную возрастающую функцию температуры и только в отдельных случаях (не при очень низких температурах) может быть приближенно выражена формулой, аналогичной формуле (2.13).

Значение потенциальной энергии $U_{пот}$ взаимодействия молекул мы найдем, если разобьем все N молекул на пары и сложим потенциальные энергии u_{ij} парных взаимодействий всех возможных пар молекул:

$$U_{пот} = \sum_{i>j}^{N} \sum_{j=1}^{N} u_{пот\, ij}. \tag{2.14}$$

Потенциальная энергия взаимодействия двух молекул $u_{пот}(r)$ с ростом расстояния r между молекулами быстро приближается к нулю, т. е. радиус действия молекулярных сил весьма мал. Малая величина радиуса действия молекулярных сил вполне объясняет нам, почему энергией взаимодействия отдельных частей макроскопической системы, размеры которой всегда во много раз больше размеров сферы действия молекулярных сил, можно пренебрегать и считать внутреннюю энергию системы аддитивной величиной, равной сумме внутренних энергий частей системы[1].

Значение $U_{пот}$ зависит от среднего расстояния между молекулами и, следовательно, от занимаемого газом объема V, т. е. является функцией V; кроме того, $U_{пот}$ может зависеть еще и от температуры T, поскольку, например, частота соударений молекул будет меняться с изменением T.

Наиболее простое выражение внутренней энергии получается для идеального газа. В этом случае потенциальная энергия взаимодействия молекул в выражении для U отсутствует, т. е. $(dU/dV)_T = 0$ и, следовательно, U является функцией только температуры.

При не очень высоких температурах, когда энергию колебательных движений атомов в молекулах можно вследствие ее малости не учитывать, а энергию каждого из вращательных движений молекулы считать (на основании закона равнораспределения энергии по степеням свободы) равной $^1/_2 kT$, внутренняя энергия 1 *кмоль* идеального газа

$$U_\mu = \frac{3 + \delta_{вр}}{2} R_\mu T + U_{\mu 0}. \qquad (2.15)$$

Внутренняя энергия ван-дер-ваальсовского газа отличается от внутренней энергии идеального газа согласно уравнению (2.15) на величину потенциальной энергии притяжения молекул:

$$U_\mu = \frac{3 + \delta_{вр}}{2} R_\mu T - \frac{a_\mu}{V_\mu} + U_{\mu 0}. \qquad (2.16)$$

Воспользовавшись полученным выражением для внутренней энергии идеального газа и имея в виду, что $pV_\mu = R_\mu T$, находим, что мольная энтальпия идеального газа при не очень высоких температурах, когда энергией колебаний атомов в молекулах можно пренебречь,

$$I_\mu = \frac{5 + \delta_{вр}}{2} R_\mu T + U_{\mu 0}. \qquad (2.17)$$

Энергия системы. Всякая термодинамическая система, в том числе каждое из материальных тел, в любом из состояний обладает энергией E, представляющей собой сумму кинетической энергии движения системы как целого $E_{кин}$, потенциальной энергии $E_{пот}$, обусловленной наличием силовых полей, и внутренней энергии U, которая не связана с движением всей системы как целого или действием окружающей среды и состоит из собственной энергии отдельных частей, составляющих рассматриваемую систему:

$$E = E_{кин} + E_{пот} + U.$$

В том случае, когда система замкнута и единственна (т. е. окружающей среды нет) и как целое не движется, полная энергия системы совпадает с ее внутренней энергией, т. е. $E = U$.

2.3. АНАЛИТИЧЕСКОЕ ВЫРАЖЕНИЕ ПЕРВОГО НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ

Согласно первому началу термодинамики, определяемому уравнениями (2.7) и (2.8), количество полученной системой теплоты

$$dQ = dU + dL; \qquad dQ = dI + dL'.$$

[1] Формула (2.14) основывается на предположении об аддитивности многочастичных взаимодействий молекул; при очень большой плотности молекул аддитивность может нарушаться.

Эти равенства справедливы как для обратимых, так и для необратимых процессов и представляют собой общее *аналитическое выражение первого начала термодинамики для бесконечно малого процесса.*

Если производимая системой работа связана только с изменением объема системы, а процесс изменения состояния системы обратим, то уравнения (2.7) и (2.8) на основании выражений (1.14) и (1.15) могут быть переписаны в виде

$$dQ = dU + pdV; \tag{2.18}$$

$$dQ = dI - Vdp. \tag{2.19}$$

Для системы, состояние которой характеризуется двумя независимыми параметрами, давление p является функцией объема и температуры T, определяемой уравнением состояния; поэтому уравнение (2.18) примет вид

$$dQ = dU\,(V,\ T) + p\,(V,\ T)\,dV. \tag{2.20}$$

Это уравнение представляет собой аналитическое выражение первого начала термодинамики для обратимых процессов изменения состояния двухпараметрической системы, когда в качестве независимых переменных взяты объем системы V и температура T.

Если в качестве независимых параметров выбрать давление p и температуру T, то, имея в виду, что для двухпараметрической системы V и I суть функции p и T, из выражения (2.19) получим следующее уравнение для обратимых процессов изменения состояния рассматриваемой системы в переменных p и T:

$$dQ = dI\,(p,\ T) - V\,(p,\ T)\,dp. \tag{2.21}$$

Уравнение, определяющее внутреннюю энергию или энтальпию тела (а равным образом и их производные) в зависимости от термических параметров, называется *калорическим уравнением* состояния тела.

Отметим, в заключение, что первое начало термодинамики могло бы быть выражено равенством

$$dQ = dE + dL'',$$

где $E = E_{кин} + E_{пот} + U$ — полная энергия системы; Q — полученная системой теплота; L'' — работа, совершенная системой над внешним объектом работы, т. е. полученная последним.

Дифференциал dL'' не равняется дифференциалу полезной внешней работы dL' (равному в случае обратимого процесса — Vdp), поскольку в dL' составной частью входит приращение кинетической энергии системы, так как последняя представляет собой возможную полезную внешнюю работу; dL'', естественно, не равняется также и дифференциалу работы изменения объема dL (равному в случае обратимого процесса pdV), который включает в себя как работу против сил внешнего поля, равную приращению потенциальной энергии системы, так и располагаемую полезную внешнюю работу (т. е. величину $dL'' + dE_{кин}$).

Если учесть, что согласно сказанному $dE_{кин} + dE_{пот} + dL'' = dL$, то приведенное выше выражение для dQ не отличается от обычного.

2.4. ТЕПЛОЕМКОСТЬ

Общее выражение для элементарного количества теплоты. Если известны аналитические выражения для внутренней энергии или энтальпии тела в виде функций параметров состояния, то при помощи первого начала термодинамики могут быть легко определены значения теплоемкостей тела при постоянном объеме $C_V = (dQ/dT)_V$ и постоянном давлении $C_p = (dQ/dT)_p$ и зависимость их от параметров состояния. Чтобы показать это, рассмотрим равновесный процесс нагревания тела, состояние которого определяется двумя независимыми параметрами (так как число независимых параметров

принято равным двум, то все последующие выводы относятся, в частности, к однородному телу). Выберем в качестве независимых параметров, характеризующих состояние тела, объем V и температуру T. Тогда элементарное количество теплоты dQ, полученной телом при бесконечно малом равновесном процессе, согласно уравнению (2.20), учитывая, что

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV,$$

составит

$$dQ = \left(\frac{dU}{dT}\right)_V dT + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right] dV.$$

В переменных p и T из уравнения (2.21) получим

$$dQ = \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_p dT - \left[V - \left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_T\right] dp.$$

Теплоемкость C_V при постоянном объеме. Из полученного выражения для dQ следует, что при постоянном объеме, т. е. при $dV = 0$,

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$$

и, следовательно, теплоемкость при постоянном объеме

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V. \qquad (2.22)$$

Таким образом, *теплоемкость тела C_V при постоянном объеме равняется частной производной от внутренней энергии* (рассматриваемой как функция T и V) *по температуре T при $V = \text{const}$.*

Теплоемкость C_p при постоянном давлении. Теплоемкость C_p при постоянном давлении выражается аналитически несколько сложнее по сравнению с теплоемкостью C_V, а именно:

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

или

$$C_p = C_V + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \qquad (2.23)$$

Более простое выражение для теплоемкости C_p можно получить, если в качестве независимых параметров взять не объем V и температуру T, а давление p и температуру T. Тогда из приведенного выше выражения для dQ в переменных p и T имеем при $p = \text{const}$

$$dQ = \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_p dT$$

и соответственно

$$C_p = \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_p. \qquad (2.24)$$

Таким образом, *теплоемкость тела C_p при постоянном давлении равняется частной производной от энтальпии* (рассматриваемой как функция p и T) *по температуре T при $p = \text{const}$.*

Из дальнейшего будет ясно, что теплоемкости C_p и C_V у всех тел положительны, причем $C_p \geqslant C_V$.

Теплоемкость в процессе $X = \text{const}$. Теплоемкость тела C_X относится к процессу при $X = \text{const}$, где X есть либо один из параметров состояния,

либо некоторая функция между двумя независимыми параметрами. По определению C_X равняется $\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_X$ и может быть представлена в виде

$$\left.\begin{aligned} C_X &= C_V + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_X; \\ C_X &= C_p - \left[V - \left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_T\right]\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_X. \end{aligned}\right\} \quad (2.25)$$

Теплоемкость тела в процессе, в котором производная $(\partial V/\partial T)_X$ или $(\partial p/\partial T)_X$ не равна нулю, есть, как это очевидно, «теплоемкость при совершении телом работы».

Величина C_X в зависимости от характера процесса может иметь как положительный, так и отрицательный знаки. Так как C_V и C_p положительны, то C_X будет иметь отрицательный знак только в том случае, если $(\partial V/\partial T)_X < 0$, т. е. если повышение температуры тела сопровождается уменьшением объема, а следовательно, и совершением извне работы над телом и притом в количестве, превосходящем изменение внутренней энергии тела. Тогда для того чтобы нагреть тело, не только не потребуется подводить теплоту извне, но, наоборот, часть затраченной работы сама выделится в форме теплоты.

Как следует из уравнений (2.25), чтобы вычислить теплоемкость C_X для любого процесса, необходимо знать теплоемкость C_V или C_p данного тела и его уравнение состояния. Далее, из этих уравнений видно, что теплоемкость C_X любой системы, состоящей из нескольких независимых частей, вследствие аддитивности U и V равна сумме теплоемкостей $C_{X,\,i}$ ее отдельных частей. Отсюда, в частности, вытекает, что теплоемкость однородного тела будет пропорциональна числу киломолей M, содержащихся в данном теле, или массе его G. Поэтому наряду с теплоемкостью всего тела можно ввести мольную и удельную теплоемкости, представляющие собой соответственно теплоемкости 1 *кмоль* и 1 *кг* тела. В дальнейшем мольная теплоемкость обозначается через $C_{X\mu}$, а удельная — через c_X. Таким образом,

$$C_X = MC_{X\mu} = Gc_X.$$

Помимо массовой удельной теплоемкости c_X, иногда вводят еще так называемую удельную объемную теплоемкость c'_X, представляющую собой теплоемкость количества вещества, занимающего при так называемых нормальных условиях ($p = 760$ *мм рт. ст.* и $t = 0°$ С) объем, равный 1 $м^3$.

Между объемной, мольной и удельной теплоемкостями существует следующая очевидная связь:

$$c'_X = \frac{C_{X\mu}}{V_{\mu H}} = \frac{c_X}{v_H},$$

где $V_{\mu H}$ и v_H — соответственно мольный и удельный объемы вещества при нормальных условиях.

Наиболее проста зависимость теплоемкостей от параметров состояния у идеального газа. В этом случае $(dU/dV)_T = 0$, вследствие чего теплоемкости C_V и C_p являются функциями только одной температуры.

Продифференцировав уравнение (2.15) для U_μ по T, получим следующее значение мольной теплоемкости идеального газа при постоянном объеме:

$$C_{V\mu} = \frac{3 + \delta_{вр}}{2} R_\mu. \quad (2.26)$$

Подставив в уравнение (2.23) значения производных

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0; \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R_\mu}{p},$$

получим

$$C_{p\mu} - C_{V\mu} = R_\mu. \qquad (2.27)$$

Следовательно, разность мольных теплоемкостей $C_{p\mu}$ и $C_{V\mu}$ идеального газа равна универсальной газовой постоянной и составляет $C_{p\mu} - C_{V\mu} = 8314$ *дж/(кмоль·град)* $= 1{,}986$ *ккал/(кмоль·град)*.

Мольная теплоемкость $C_{p\mu}$ идеального газа при постоянном давлении согласно выражению (2.27) больше теплоемкости $C_{V\mu}$ на величину универсальной газовой постоянной, т. е.

$$C_{p\mu} = \frac{5 + \delta_{вр}}{2} R_\mu. \qquad (2.28)$$

Уравнения (2.26)—(2.28) являются приближенными и справедливы лишь в той области температур, где колебательные движения молекул еще не сказываются, а вращательные степени свободы возбуждены полностью. При высоких температурах необходимо учитывать энергию колебаний атомов в молекуле, в результате чего в выражения для $C_{V\mu}$ и $C_{p\mu}$ идеального газа войдет колебательная составляющая теплоемкости $C_{кол}$, которая является возрастающей функцией температуры.

Из формул для $C_{V\mu}$ и $C_{p\mu}$ видно, что теплоемкости многоатомных идеальных газов зависят лишь от температуры, но не от давления газа. У одноатомного идеального газа $\delta_{вр} = 0$ и $\delta_{кол} = 0$; поэтому теплоемкости одноатомных идеальных газов не зависят от температуры и являются постоянными величинами.

Воспользовавшись выражением для $C_{p\mu}$ и $C_{V\mu}$, находим, что в случае, когда колебательные движения молекул можно не учитывать, отношение теплоемкостей $C_{p\mu}/C_{V\mu}$, которое в дальнейшем обозначается через k, принимает вид:

$$k = \frac{5 + \delta_{вр}}{3 + \delta_{вр}}. \qquad (2.29)$$

Отношение k имеет следующие значения для газов:

Одноатомные ($\delta_{вр} = 0$)	5/3
Двухатомные, а также многоатомные с линейными молекулами ($\delta_{вр} = 2$)	7/5
Трехатомные ($\delta_{вр} = 3$)	4/3

У двухатомных и многоатомных идеальных газов численное значение отношения теплоемкостей C_p и C_V несколько уменьшается с ростом температуры.

Теплоемкости некоторых газов приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Теплоемкость газов в идеальном состоянии (при $p \to 0$ и $= 0^\circ$ С)

Газ	Химическая формула	Теплоемкость				$k = c_p/c_V$
		мольная в *кдж/(кмоль·град)*		удельная в *кдж/(кг·град)*		
		$C_{p\mu}$	$C_{V\mu}$	c_p	c_V	
Водород	H_2	28,62	20,30	14,20	10,07	1,410
Гелий	He	20,93	12,60	5,237	3,161	1,660
Метан	CH_4	34,74	26,42	2,165	1,657	1,315
Аммиак	NH_3	35,00	26,67	2,056	1,566	1,313
Азот	N_2	29,12	20,80	1,039	0,742	1,400
Окись углерода	CO	29,12	20,81	1,040	0,743	1,400
Воздух	—	29,07	20,76	1,004	0,716	1,401
Кислород	O_2	29,27	20,96	0,915	0,655	1,397
Двуокись углерода	CO_2	35,86	27,545	0,815	0,626	1,302

Политропический процесс. Процесс $X = \text{const}$, во всех точках которого производная $(dQ/dT)_X$ имеет постоянное значение, называется *политропическим*. Другими словами, политропический процесс есть процесс с постоянным значением теплоемкости C_X.

Частными случаями политропического процесса являются: адиабатический процесс, теплоемкость которого согласно условию $dQ = 0$ равна нулю; изотермический процесс, теплоемкость которого равна $\pm\infty$; процессы $V = \text{const}$ и $p = \text{const}$ с идеальным газом, если только теплоемкость газа C_V постоянна.

Количество теплоты Q, которую получает 1 *кг* тела в результате политропического процесса, равняется произведению теплоемкости процесса C_X на разность температур в конечном и начальном состояниях:

$$Q = C_X (T_2 - T_1). \tag{2.30}$$

Уравнение обратимого политропического процесса или политропы можно найти, если воспользоваться выражением (2.25) для теплоемкости C_X и уравнением состояния тела. В частности, дифференциальное уравнение политропы можно записать в виде

$$\frac{dp}{dv} = -n \frac{p}{v}, \tag{2.31}$$

которое получается путем деления второго из уравнений (2.25) на первое. Величина n называется показателем политропы; согласно уравнениям (2.25)

$$n = \frac{c_p - c_X}{c_V - c_X} \cdot \frac{1 + \frac{1}{p}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T}{1 - \frac{1}{V}\left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_T}. \tag{2.32}$$

Рассмотрим политропический процесс изменения состояния идеального газа, теплоемкости которого c_V и c_p постоянны.

Так как для идеального газа $(du/dv)_T = \left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_T = 0$, то согласно уравнению (2.32)

$$n = \frac{c_p - c_X}{c_V - c_X}.$$

Обозначив c_X через c_n, находим отсюда, что теплоемкость политропического процесса

$$c_n = \frac{n - k}{n - 1} c_V. \tag{2.33}$$

Так как в политропическом процессе $c_n = \text{const}$, а теплоемкости c_V и c_p идеального газа предполагаются постоянными, то показатель политропы n также будет постоянным. Поэтому соотношение (2.31) легко интегрируется и приводит к следующему уравнению политропы идеального газа:

$$pv^n = \text{const}. \tag{2.34}$$

Количество теплоты, полученной 1 *кг* идеального газа при политропическом изменении его состояния,

$$q = \frac{n - k}{n - 1} c_V (T_2 - T_1). \tag{2.35}$$

Заменив T через pv/R и имея в виду, что

$$R = c_V(k - 1); \; p_1 v_1^n = p_2 v_2^n,$$

получим также

$$q = -\frac{(n - k)}{(k - 1)(n - 1)} p_1 v_1 \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}}\right]. \tag{2.36}$$

Из уравнений (2.33), а также (2.35) и (2.36) видно, что при политропическом расширении идеального газа c_n, q и $T_2 - T_1$ будут иметь положительные или отрицательные значения в зависимости от величины n (табл. 2.2).

Работа изменения объема, совершаемая идеальным газом при политропическом процессе,

$$\left.\begin{aligned} l &= \frac{p_1 v_1}{n-1}\left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}}\right]; \\ l &= \frac{R}{n-1}(T_1 - T_2). \end{aligned}\right\} \qquad (2.37)$$

Полезная внешняя работа политропического процесса для идеального газа

$$\left.\begin{aligned} l' &= \frac{n}{n-1} p_1 v_1 \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}}\right]; \\ l' &= \frac{n}{n-1} R (T_1 - T_2). \end{aligned}\right\} \qquad (2.38)$$

Характер зависимости теплоемкости c_n от показателя политропы n изображен на рис. 2.6.

Таблица 2.2

Характеристики политропического процесса идеального газа

n	c_n	q	$T_2 - T_1$
0	+	+	+
$0<n<1$	+	+	+
$n=1$	+	+	0
$1<n<k$	−	+	−
$n=k$	0	0	−
$n>k$	+	−	−

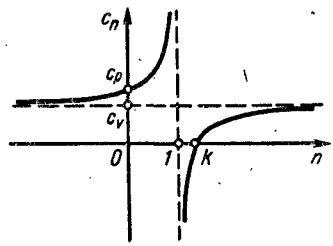


Рис. 2.6. Зависимость теплоемкости политропического процесса c_n от показателя политропы n (для идеального газа)

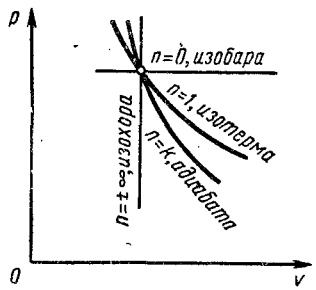


Рис. 2.7. Различные политропические процессы изменения состояния идеального газа

На рис. 2.7 изображен в координатах $p - v$ ход различных политропических кривых идеального газа, соответствующих значениям показателя от $n = 0$ до $n = \pm\infty$. Изотермический процесс соответствует значению $n = 1$, адиабатический $n = k$, изохорический $n = \pm\infty$, изобарический $n = 0$.

Заметим, что для идеального газа отношение изменения внутренней энергии газа $u_2 - u_1$ при политропическом процессе к количеству полученной газом теплоты q имеет постоянное для данного процесса значение. Действительно, изменение внутренней энергии и количество полученной теплоты q в рассматриваемом случае составляют:

$$u_2 - u_1 = c_V (T_2 - T_1);$$

$$q_{1-2} = c_n (T_2 - T_1).$$

Отсюда следует, что отношение $u_2 - u_1 / q_{1-2} = c_V / c_n$ имеет (вследствие постоянства c_V и c_n) вполне определенную и постоянную для данного политропического процесса величину.

Не меняется при политропическом процессе для идеального газа и отношение произведенной работы l к количеству поглощенной теплоты q.

При изотермическом изменении состояния идеального газа количество полученной теплоты и произведенная работа согласно выражениям (2.36) и (2.37) составят (так как $n = 1$ при $T = \text{const}$, то в правой части выражений

для q и l надо избавиться, — например с помощью правила Лопиталя, — от неопределенности)

$$q = RT \ln \frac{p_2}{p_1} = RT \ln \frac{v_2}{v_1}; \quad l = RT \ln \frac{v_2}{v_1},$$

т. е. $q = l$.

Представление произвольного процесса через элементарные изотермические и адиабатические процессы. Всякий конечный произвольный равновесный процесс изменения состояния любого тела можно рассматривать как совокупность бесконечно большого числа бесконечно малых изотермических и адиабатических процессов (или участков), чередующихся друг с другом (рис. 2.8).

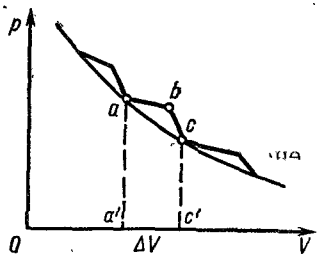


Рис. 2.8. Разложение произвольного бесконечно малого процесса ac на бесконечно малые изотермический ab и адиабатический bc процессы

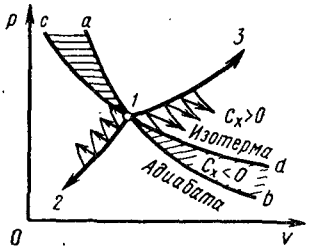


Рис. 2.9. Области положительных и отрицательных значений теплоемкости c_x

В самом деле, в элементарном процессе ac тело совершает работу dL_{ac}, численно равную площади $acc'a'$, и получает количество теплоты $dQ_{ac} = dU_{ac} + dL_{ac}$, где $dU_{ac} = U_c - U_a$.

При адиабатическо-изотермическом переходе из a в c (по пути abc) совершается работа dL_{abc}, которая численно равна площади $abcc'a$ и больше работы процесса ac на величину площади $abca$,, т. е.

$$dL_{abc} = dL_{ac} + \text{пл. } abca,$$

и поглощается теплота

$$dQ_{abc} = dU_{ac} + dL_{ac} + \text{пл. } abca = dQ_{ac} + \text{пл. } abca.$$

При бесконечно малой длине участка ac площадь $abca$ есть величина бесконечно малая, второго порядка малости по сравнению с площадью $acc'a'$, откуда и следует, что с точностью до бесконечно малых второго порядка

$$dL_{ac} = dL_{abc}; \quad dQ_{ac} = dQ_{abc},$$

т. е. любой обратимый бесконечно малый процесс можно представить в виде совокупности бесконечно малых обратимых изотермических и адиабатических процессов.

Разложение произвольного элементарного процесса на изотермический и адиабатический бесконечно малые процессы является весьма плодотворным и часто используется в термодинамике. В частности, таким путем легко определить ход линий процесса в зависимости от знака полученной телом теплоты. Пусть имеется тело, начальное состояние которого изображается точкой *1* в координатах p—V (рис. 2.9). Проведем через точку *1* линию ab, изображающую обратимый адиабатический процесс, т. е. адиабату. При изменении состояния вдоль адиабаты ab количество полученной телом теплоты $dQ = 0$. Если состояние тела меняется обратимым образом от точки *1* до точки *2*, лежащей под обратимой адиабатой, то тело отдает теплоту, т. е. $dQ_{1-2} < 0$; если состояние меняется до точки *3*, лежащей над адиабатой, то тело погло-

щает теплоту, т. е. $dQ_{1-3} > 0$. Чтобы убедиться в этом, рассмотрим сначала изотермический процесс *c1d*. При бесконечно малом изотермическом процессе внутренняя энергия тела изменяется на величину $(\partial U/\partial V)_T\, dV$, а количество полученной телом теплоты $dQ = [p + (\partial U/\partial V)_T]\, dV$. Если тело в каждом из состояний от *c* до *d* имеет положительную производную $(\partial V/\partial T)_p$, то сумма $p+(\partial U/\partial V)_T$ будет положительна (наглядным примером может служить идеальный газ), и поэтому $dQ > 0$, т. е. при изотермическом расширении тело поглощает теплоту ($Q_{1-d} > 0$), а при изотермическом сжатии оно отдает теплоту ($Q_{1-c} < 0$).

Процесс изменения состояния тела, изображаемый линией *1—2*, идущей вниз от адиабаты *ab*, будет после разложения процесса на элемеитарные изотермические и адиабатические процессы содержать изотермические участки, соответствующие только сжатию тела; на каждом из этих участков $dQ < 0$, и поэтому для всего процесса в целом $Q_{1-2} < 0$. Наоборот, на всех изотермических участках линии *1—3*, идущей вверх от адиабаты, $dQ > 0$, так как здесь имеет место расширение, вследствие этого для всего процесса в целом $Q_{1-3} > 0$.

Таким образом, обратимый процесс изменения состояния тела сопровождается поглощением теплоты, если линия процесса располагается над обратимой адиабатой, проведенной через точку *1*, изображающую начальное состояние тела, и выделением теплоты, если линия процесса проходит ниже адиабаты.

Температура тела в процессе, или, что то же самое, вдоль линии процесса может как возрастать, так и убывать. В случае $(\partial V/\partial T)_p > 0$ чем выше на плоскости лежит изотерма, тем больше ее температура. Вдоль линии *1—3*, лежащей правее изотермы *cd*, температура возрастает от 1 до 3, т. е. $T_3 > T_1$, а вдоль линии *1—2*, которая проходит ниже изотермы *cd*, температура убывает, т. е. $T_2 < T_1$. При изменении состояния тела вдоль линии *1—2* $dQ < 0$ и $dT < 0$, поэтому теплоемкость процесса *1—2* имеет положительный знак; тот же знак оказывается у теплоемкости на линии *1—3*, где $dQ > 0$ и $dT > 0$. Если производная $(\partial V/\partial T)_p$ имеет отрицательное значение, все выводы изменяются на противоположные [1].

На любой из линий, проходящих между адиабатой и изотермой (в заштрихованной на рис. 2.9 области), dQ и dT имеют противоположные знаки, а теплоемкость отрицательна. Этот результат достаточно очевиден, так как теплоемкость процесса во всех точках обратимой адиабаты равняется нулю, а во всех точках обратимой изотермы имеет бесконечно большое значение (положительное при подводе теплоты и отрицательное при ее отводе). Поэтому область отрицательных теплоемкостей процесса, т. е. значений, заключенных между нулем и отрицательной бесконечностью ($-\infty < C_X < 0$), должна быть ограничена этими двумя линиями и находиться между обратимой адиабатой и изотермой.

2.5. ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

Значение второго начала. Если исходить из одного лишь первого начала термодинамики, то правомерно считать, что любой мыслимый процесс, который не противоречит закону сохранения энергии, принципиально возможен и мог бы иметь место в природе.

Можно было бы считать, например, что при теплообмене между двумя телами с различными температурами теплота может переходить как от тела с большей температурой к телу с меньшей температурой, так и наоборот от тела с меньшей температурой к телу с большей температурой. Единственное ограничение, налагаемое первым началом термодинамики на этот процесс,

[1] В дальнейшем (см. раздел 3.11) будет показано, что при $(\partial V/\partial T)_p > 0$ сумма $p + (\partial U/\partial V)_T$ положительна, а при $(\partial V/\partial T)_p < 0$ отрицательна.

заключается в требовании равенства количеств теплоты, отданной первым телом и полученной вторым (при условии, что при этом не производится полезной внешней работы).

Ответ на вопрос о направлении, в котором действительно происходит переход теплоты между двумя телами, а равным образом и другие реальные макроскопические процессы, дает второе начало термодинамики.

Второе начало термодинамики выражается совокупностью положений, обобщающих опытные данные и относящихся, во-первых, к состояниям равновесия термодинамических систем и, во-вторых, к происходящим в этих системах процессам. Многообразие процессов взаимного превращения теплоты в работу и различные аспекты, в которых эти процессы могут рассматриваться, объясняют наличие нескольких формулировок второго начала термодинамики.

Важное значение имеет второе начало термодинамики для теории тепловых двигателей. Тепловой двигатель представляет собой непрерывно действующее устройство, результатом действия которого является превращение теплоты в работу. Второе начало термодинамики утверждает, что в тепловых двигателях в работу может быть превращена лишь часть подведенной теплоты. Поэтому полезное действие, а следовательно, и экономичность двигателя характеризуются отношением количества теплоты, превращенной в полезную работу, ко всей подведенной теплоте. Это отношение называется эффективным к. п. д. двигателя; предельное, т. е. максимальное, значение к. п. д. устанавливается на основе второго начала термодинамики.

Максимальная работа производится при обратимом проведении процесса. В реальных необратимых процессах производимая работа имеет всегда меньшую величину. Второе начало термодинамики устанавливает критерий необратимости, при помощи которого можно количественно анализировать каждый из реальных процессов, в частности, устанавливать уменьшение или «потерю» работы из-за необратимости действительного процесса по сравнению с идеальным обратимым процессом и тем самым находить пути осуществления рабочего процесса наиболее эффективным образом.

С помощью второго начала термодинамики можно, так же как и на основании первого начала термодинамики, исходя из известных физических свойств вещества предсказывать другие свойства его и устанавливать количественные соотношения между ними. В этом состоит принципиальное значение второго начала термодинамики для исследования физических свойств реальных тел.

Второе начало термодинамики раскрывает, далее, термодинамическую сущность понятия температуры и дает, как мы увидим ниже, самый общий и универсальный способ определения и сравнения температур различных тел.

Физическое содержание второго начала термодинамики, равно как и границы действия его, становится понятным из рассмотрения общих закономерностей теплового движения. Приложимость второго начала ограничена системами определенных, например земных, размеров; на всю Вселенную этот закон не распространяется.

Первая формулировка второго начала термодинамики. При теплообмене между двумя или несколькими телами *теплота сама собой переходит лишь от тела с более высокой температурой к телу с более низкой температурой, но никогда наоборот; некомпенсированный переход теплоты от тела с меньшей температурой к телу с большей температурой невозможен.*

Из этого утверждения следует, что никакими способами невозможно осуществить переход теплоты от менее нагретого тела к более нагретому так, чтобы другие участвующие в процессе тела по окончании процесса возвратились к своему первоначальному состоянию, т. е. без возникновения у окружающих тел каких-то остаточных или «компенсационных» изменений (например, без затраты работы или осуществления какого-либо другого, эквивалентного по возможности произвести полезную внешнюю работу, процесса).

Наоборот, от более нагретого тела к менее нагретому теплота может переходить сама собой, т. е. если даже в этом процессе и участвуют какие-либо другие тела, то по окончании процесса они могут возвратиться в свое исходное состояние. Все сказанное означает, в частности, что процесс теплообмена при конечной разности температур представляет собой строго односторонний необратимый процесс.

Вторая формулировка второго начала термодинамики. Тепловой двигатель, с помощью которого можно было бы полностью превращать в работу теплоту, полученную от какого-либо тела, и притом так, чтобы телам с меньшей температурой, участвующим в процессе, не передавалось сколько-нибудь теплоты, называют *вечным двигателем второго рода.*

С помощью вечного двигателя второго рода можно было бы получить работу за счет охлаждения тела (т. е. единственного источника теплоты) без того, чтобы часть отданного источником теплоты переходила к другим телам. Та часть теплоты, которая передается от источника теплоты другим телам в процессе преобразования теплоты в работу, представляет собой «остаточное изменение» и называется «компенсационным эффектом» или просто «компенсацией». В этом смысле вечный двигатель второго рода может рассматриваться как бескомпенсационный тепловой двигатель.

В связи с введением понятия о вечном двигателе второго рода второе начало термодинамики можно сформулировать еще и так:

Вечный двигатель второго рода невозможен. Другими словами, *нельзя осуществить тепловой двигатель, единственным результатом действия которого было бы превращение теплоты какого-либо тела в работу без того, чтобы часть этой теплоты передавалась другим телам.*

Это утверждение не только не противоречит, но, наоборот, вполне эквивалентно первой формулировке второго начала термодинамики. Действительно, если бы можно было получать положительную работу за счет охлаждения только одного единственного источника теплоты и притом так, чтобы вся отданная источником теплота превращалась в работу без передачи некоторой доли этой теплоты присутствующим телам с более низкой, чем у источника, температурой, то, превратив полученную работу в теплоту при температуре более высокой, чем температура источника, мы тем самым осуществили бы перенос теплоты к телу с более высокой температурой без каких-либо остаточных изменений в состоянии участвующих в процессе тел, что, как мы уже знаем, невозможно.

Из второй формулировки второго начала термодинамики вытекают для термически однородных систем два важных следствия, первое из которых относится к изотермическим, а второе — к адиабатическим процессам.

Следствие 1. *При круговом изотермическом процессе, совершаемом системой обратимым образом, общее количество теплоты Q, полученной системой, и произведенная ею работа L' (и L) равняются нулю; в случае необратимого процесса $Q < 0$ и $L' < 0$.*

Чтобы убедиться в правильности этого утверждения, рассмотрим круговой изотермический процесс изменения состояния какой-либо термически однородной системы, в которой поддержание постоянной температуры осуществляется с помощью единственного источника теплоты. Согласно первому началу термодинамики работа системы при круговом процессе $L' = \oint dL'$ равна количеству полученной ею теплоты $Q = \oint dQ$. Если эта работа положительна, она производится за счет охлаждения имеющегося единственного источника теплоты, что согласно второму началу термодинамики в рассматриваемом случае, когда никакие компенсации из-за отсутствия тел с более низкой, чем у источника, температурой не могут иметь места, невозможно; следовательно, эта работа, а соответственно и количество теплоты или равны нулю, или отрицательны, т. е. $\oint dL' \leqslant 0$; $\oint dQ \leqslant 0$.

В обратимом круговом изотермическом процессе работа и количество теплоты должны быть обязательно равны нулю, так как если бы они были отрицательны, то при перемене направления процесса (что вследствие обратимости процесса всегда возможно) работа и количество теплоты стали бы положительными, что противоречит второму началу термодинамики. Для необратимых процессов работа $\oint dL'$ и количество теплоты $\oint dQ$ имеют отрицательный знак, т. е. работа затрачивается, а теплота отдается.

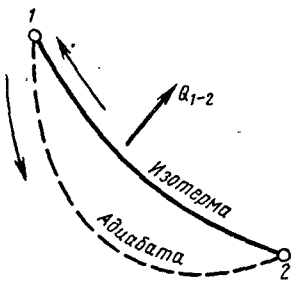


Рис. 2.10. К доказательству существования адиабатически недостижимых состояний

Следствие 2. *Существуют такие состояния термически однородной системы, которые недостижимы из данного состояния путем адиабатического перехода.*

Действительно, допустим, что возможен адиабатический переход системы из данного состояния *1* (рис. 2.10) в любое другое состояние (в том числе в состояние *2* при той же температуре, что и в состоянии *1*, но при другом значении объема), в которое система может быть обратимо переведена из начального состояния *1* изотермически при отводе количества теплоты $Q_{1-2} < 0$. Тогда, совершив круговой процесс, состоящий из адиабатического перехода *1—2* и обратимого изотермического перехода *2—1*, мы получили бы полезную внешнюю работу L', состоящую согласно уравнению (2.8) из суммы работы адиабатического перехода *1—2*, равной $I_1 — I_2$, и работы изотермического перехода *2—1*, равной $— Q_{1-2} — (I_1 — I_2)$, т. е.

$$L' = I_1 — I_2 — Q_{1-2} — (I_1 — I_2) = —Q_{1-2},$$

причем L' была бы положительной, так как по предположению $Q_{1-2} < 0$. Следовательно, в результате рассматриваемого кругового процесса производилась бы полезная внешняя работа при наличии только одного источника теплоты, что согласно второму началу термодинамики невозможно; поэтому невозможен и адиабатический переход системы в любое состояние из данного.

2.6. ПРЕВРАЩЕНИЕ ТЕПЛОТЫ В РАБОТУ В ТЕПЛОВОМ ДВИГАТЕЛЕ

Рабочее тело. Для того чтобы непрерывно производить работу, нужно иметь по меньшей мере два тела с разными температурами, т. е. два источника теплоты. Однако наличие разности температур само по себе еще недостаточно для осуществления процесса превращения теплоты в работу; так, например, если два тела с разными температурами просто привести в соприкосновение, то теплота перейдет от горячего тела к холодному без совершения какой-либо полезной внешней работы. Чтобы осуществить тепловой двигатель, непрерывно производящий работу, нужно между телами разной температуры совершать некоторый замкнутый процесс или цикл, для чего потребуется еще одно тело. Это вспомогательное тело, совершающее во время работы теплового двигателя многократно повторяющийся круговой процесс (состоящий в случае двух источников теплоты из чередующихся изотермических и адиабатических процессов) называется *рабочим телом*.

На одном из участков кругового процесса рабочее тело расширяется, производя при этом положительную работу $L_{расш}$ за счет теплоты, полученной от более нагретого тела, и частично за счет своей внутренней энергии. На другом участке рабочее тело возвращается в исходное состояние, обусловливая тем самым непрерывность действия двигателя. Для возвращения рабочего тела в исходное состояние над ним должна быть совершена работа сжатия $L_{сж}$, одна часть которой передается рабочим телом менее нагретому телу в виде теплоты, а другая идет на восстановление начального значения внутренней

энергии рабочего тела. Работа на этом участке кругового процесса совершается за счет некоторой доли положительной работы, полученной на первом участке. Разность работы расширения $L_{расш}$ и работы сжатия $L_{сж}$ равняется работе изменения объема рабочего тела за цикл, а так как $\oint dL = \oint dL'$, то разность $L_{расш} - L_{сж}$ составляет положительную полезную работу двигателя за один цикл, передаваемую при помощи специального механизма внешнему объекту работы:

$$L' = L_{расш} - L_{сж}.$$

Для того чтобы полезная работа за цикл была по возможности большей, в качестве рабочего тела целесообразно, во всяком случае на стадии расширения, применять газы или пары, обладающие способностью значительного увеличения своего объема, а следовательно, и наибольшей в данных условиях работой расширения.

Абсолютная величина работы, производимой тепловым двигателем за один цикл, согласно первому началу термодинамики [см. уравнения (2.7) и (2.8)] будет независимо от того, обратимы или необратимы процессы в двигателе, равна разности между абсолютным значением количества теплоты $|Q_1|$, отданной рабочему телу более нагретыми телами, и абсолютным значением количества теплоты $|Q_2|$, полученной от рабочего тела менее нагретыми телами.

В тепловых двигателях теплота, отдаваемая более нагретыми телами, превращается в работу не полностью; некоторая доля этой теплоты передается рабочим телом менее нагретым телам. Переход теплоты от более нагретых тел к менее нагретым в результате действия теплового двигателя и обусловленные этим переходом изменения состояния участвующих в процессе тел по сравнению с начальным и представляют собой те компенсационные эффекты, которыми согласно второму началу термодинамики обязательно сопровождается любой как обратимый, так и необратимый круговые процессы превращения теплоты в работу. Этот относящийся к круговым процессам результат выражают еще следующим образом: превращение теплоты в работу всегда сопровождается компенсирующим переходом некоторого количества теплоты от более нагретого к менее нагретому телу. Подчеркнем, что сказанное относится к круговым процессам; среди незамкнутых процессов с одним источником теплоты могут быть такие, в которых сообщенная телу теплота превращается в работу полностью. Сошлемся в связи с этим на следующее высказывание Зоммерфельда [1]: «. . . Планк приводит сам собой напрашивающийся пример полного превращения тепла в работу, а именно изотермическое расширение идеального газа с подведением тепла от источника с высокой температурой при полном использовании давления газа для совершения работы. В этом процессе энергия не будет «обесцениваться», а наоборот, будет становиться ценнее (тепло полностью превращается в работу)».

В рассмотренной схеме непрерывно действующего теплового двигателя одно и то же рабочее тело периодически повторяет тот же самый круговой процесс. В циклах реальных двигателей рабочее вещество часто периодически обновляется, т. е. заменяется равным количеством находящегося в том же состоянии «свежего» вещества. С термодинамической точки зрения замена рабочего вещества может рассматриваться как возвращение отработавшего в двигателе вещества в исходное состояние. Поэтому цикл с заменой рабочего вещества принципиально ничем не отличается от цикла с одним и тем же рабочим телом и при анализе различных тепловых двигателей обновление рабочего вещества можно не принимать во внимание.

---

[1] Зоммерфельд А. Термодинамика и статистическая физика. М., изд-во иностр. лит., 1955, стр. 57.

Баланс теплоты и работы в тепловом двигателе. Тепловой двигатель, совершающий обратимый круговой процесс превращения теплоты в работу между двумя источниками теплоты с температурами T_1 и $T_2 < T_1$, называется обратимым *тепловым двигателем* (или *идеальным двигателем*) *Карно*.

Рабочее тело за один период двигателя проходит замкнутый круговой процесс (цикл), состоящий из изотермического расширения на участке *1—2* (рис. 2.11), адиабатического расширения на участке *2—3*, изотермического сжатия на участке *3—4* и адиабатического сжатия на участке *4—1*; этот цикл называется циклом Карно. На участке *1—2* рабочее тело находится в тепловом контакте с источником теплоты высшей температуры T_1. Следовательно, участок *1—2* цикла представляет собой отрезок обратимой изотермы с температурой T_1; при этом рабочее тело получает от источника теплоту Q_1. На участке *3—4* рабочее тело приводится в контакт с источником

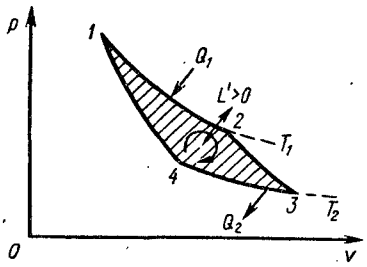


Рис. 2.11. Прямой обратимый цикл Карно

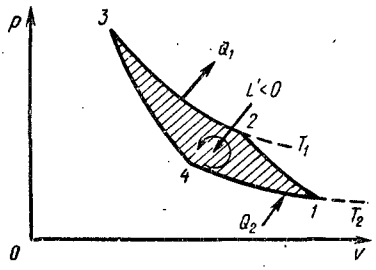


Рис. 2.12. Обратный обратимый цикл Карно

теплоты низшей температуры T_2; в течение процесса *3—4* рабочее тело отдает источнику теплоты низшей температуры количество теплоты Q_2. Полезная внешняя работа, производимая за один цикл, на основании первого начала термодинамики равняется сумме Q_1 и Q_2:

$$L' = Q_1 + Q_2. \tag{2.39}$$

Если цикл совершается по часовой стрелке, то согласно принятому ранее правилу знаков для теплоты и работы применительно к рабочему телу $L' > 0$, $Q_1 > 0$; величина Q_2 при этом не равна нулю и отрицательна. Чтобы убедиться в этом, допустим, что $Q_2 > 0$. В этом случае от источника теплоты низшей температуры отнимается теплота Q_2. Вместе с теплотой Q_1, полученной от источника теплоты высшей температуры, общее количество теплоты, отданной обоими источниками теплоты и преобразованной в работу, составит $Q_1 + Q_2 = L'$. Превратив эту работу в теплоту при температуре T_1 и передав ее источнику теплоты высшей температуры, мы придем к следующему результату: от источника теплоты низшей температуры T_2 перенесено к источнику теплоты высшей температуры $T_1 > T_2$ некоторое положительное количество теплоты Q_2 и притом без каких-либо остаточных изменений в системе. Но согласно первой формулировке второго начала термодинамики это невозможно; следовательно, Q_2 не может иметь в случае $L' > 0$ положительного значения, т. е. $Q_2 < 0$. Таким образом, при положительной полезной работе L' рабочее тело получает от более нагретого тела количество теплоты Q_1 и отдает менее нагретому телу количество теплоты Q_2, т. е. $Q_1 > 0$ и $Q_2 < 0$. Из этого следует, что между абсолютными значениями L', Q_1 и Q_2 существует соотношение

$$|L'| = |Q_1| - |Q_2|.$$

Для цикла, совершаемого против часовой стрелки, $L' < 0$; это означает, что для того, чтобы осуществить такой цикл, необходимо затрачивать работу от внешнего источника работы (рис. 2.12). В результате цикла, совершаемого против часовой стрелки, от источника теплоты низшей температуры

будет отнято количество теплоты $Q_2 > 0$, а источник высшей температуры получит на основании первого начала термодинамики теплоту $-Q_1 = L' - Q_2 > 0$; это доказывается путем рассуждения, вполне аналогичного предшествующему. Если для обратного цикла составить баланс теплоты и работы в абсолютных величинах, то мы снова придем к соотношению $|L'| = |Q_1| - |Q_2|$, которое, таким образом, для цикла Карно имеет самое общее значение.

Цикл, совершаемый по часовой стрелке, называемый также *прямым циклом*, представляет собой цикл теплового двигателя; в результате прямого цикла производится работа над внешним объектом работы, численно равная разности количеств теплоты, отданной источником теплоты высшей температуры и полученной источником теплоты низшей температуры. Цикл, совершаемый против часовой стрелки, т. е. *обратный цикл*, характерен для теплового насоса или холодильной машины; в результате обратного цикла за счет затраты работы внешним источником работы осуществляется перенос теплоты от низшей температуры к высшей (т. е. от источника теплоты с более низкой температурой к источнику теплоты с более высокой температурой), при этом источник теплоты низшей температуры отдает количество теплоты Q_2, а источник теплоты высшей температуры получает количество теплоты $|Q_1| = Q_2 + |L|$.

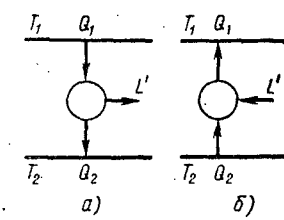


Рис. 2.13. Тепловой двигатель:

а — работающий в прямом направлении; *б* — работающий в обратном направлении

В дальнейшем идеальные тепловой двигатель или тепловая машина, работающие по циклу Карно, называются двигателем или машиной Карно; часто под термином «тепловая машина» подразумевают вообще устройство, в котором осуществляется как превращение теплоты в работу, так и превращение работы в теплоту.

То обстоятельство, что как в прямом, так и в обратном циклах Q_1 и Q_2 имеют всегда противоположные знаки, означает, что оба источника теплоты не могут быть одновременно теплоотдатчиками или теплоприемниками; если один из них теплоотдатчик, то другой — теплоприемник. Поэтому при анализе циклов тепловых двигателей вместо названия «источник теплоты» употребляют термины «теплоотдатчик» и «теплоприемник».

Тепловой двигатель, или, говоря более обще, тепловую машину, удобно схематически изображать, как показано на рис. 2.13.

Теорема Карно. Термическим к. п. д. прямого обратимого цикла называется отношение произведенной осуществляющим этот цикл двигателем полезной внешней работы L' к количеству теплоты Q_1 отданной теплоотдатчиком:

$$\eta_t = \frac{L'}{Q_1}. \tag{2.40}$$

Так как $L' = Q_1 + Q_2$, то

$$\eta_t = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1}. \tag{2.41}$$

Выше было показано, что Q_1 и Q_2 имеют всегда противоположные знаки, поэтому $L' = Q_1 + Q_2 < Q_1$ и, следовательно, $\eta_t < 1$, т. е. термический к. п. д. всегда меньше единицы.

Докажем, что *термический к. п. д. цикла любого обратимого двигателя, работающего в заданном интервале температур* (т. е. с источниками теплоты температуры T_1 и $T_2 < T_1$), *равняется термическому к. п. д. цикла Карно в том же интервале температур* (теорема Карно).

Напомним, что под обратимым двигателем здесь, как и ранее, подразумевается двигатель, совершающий обратимый цикл, т. е. работающий так,

что в каждый момент в самом двигателе и в участвующих телах все процессы происходят обратимо.

Чтобы доказать теорему, рассмотрим два обратимых двигателя, работающих в интервале температур $T_1 - T_2$, из которых первый есть стандартный двигатель, работающий по циклу Карно, а второй — произвольный двигатель, отличающийся от стандартного либо устройством, либо природой рабочего тела, и т. п. (на рис. 2.14 последний обозначен квадратом).

Производимые двигателями за один цикл положительные по знаку полезные внешние работы суть L'_K и $L'_П$:

$$L'_K = Q_{1K} + Q_{2K}; \quad L'_П = Q_{1П} + Q_{2П}.$$

Предположим, что за N_K циклов первого двигателя от теплоотдатчика отбирается такое же количество теплоты, как и за $N_П$ циклов второго двигателя, т. е.

$$Q_{1K}N_K = Q_{1П}N_П.$$

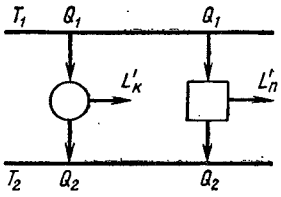


Рис. 2.14. К доказательству теоремы Карно

Осуществим теперь N_K циклов Карно в противоположном направлении, т. е. заставим двигатель Карно работать как тепловой насос. Так как двигатель Карно по предположению обратим, то такое обращение вполне возможно. Произвольный двигатель, работающий в прямом направлении, за это время совершит $N_П$ циклов. В результате действия обоих двигателей будет совершена полезная внешняя работа

$$L' = L'_П N_П + L'_K N_K,$$

где

$$L'_П N_П > 0, \text{ а } L'_K N_K < 0.$$

Источнику теплоты с температурой T_2 при этом будет передано количество теплоты

$$Q_2 = Q_{2П}N_П + Q_{2K}N_K.$$

Количество теплоты, отданной за это время источником теплоты с температурой T_1, будет равно нулю, так как по предположению

$$Q_1 = Q_{1П}N_П + Q_{1K}N_K = 0$$

(напомним, для обратного цикла Карно $Q_{1\,K} < 0$).

С другой стороны, общая полезная внешняя работа должна на основании первого начала термодинамики равняться $Q_1 + Q_2$, т. е. $L' = Q_2$.

Величина Q_2 не может быть положительной, так как это означало бы, что производится положительная полезная работа за счет охлаждения только одного — именно нижнего — источника теплоты без всякой компенсации, что согласно второму началу термодинамики невозможно. Следовательно, величина Q_2 либо отрицательна, либо равна нулю. Но отрицательной она также быть не может, потому что, приведя в действие двигатель Карно в прямом направлении, а произвольный двигатель — в обратном направлении (что всегда возможно, поскольку рассматриваемые двигатели по предположению обратимы), мы снова пришли бы к противоречию со вторым законом термодинамики.

Таким образом, остается лишь одна возможность: $Q_2 = 0$, т. е.

$$Q_{2П}N_П + Q_{2K}N_K = 0.$$

Из этого следует, что

$$\frac{|Q_{2П}|}{|Q_{2K}|} = \frac{N_K}{N_П}.$$

По условию сравнения двигателей аналогичное соотношение имеется и для $Q_{1\,П}$ и $Q_{1\,К}$, т. е.

$$\frac{|Q_{1П}|}{|Q_{1К}|} = \frac{N_К}{N_П}.$$

Тогда

$$\frac{|Q_{2П}|}{|Q_{1П}|} = \frac{|Q_{2К}|}{|Q_{1К}|}$$

и, следовательно, термические к. п. д. обоих циклов, равные

$$1 - \frac{|Q_{2П}|}{|Q_{1П}|} \text{ и } 1 - \frac{|Q_{2К}|}{|Q_{1К}|},$$

окажутся одинаковыми, т. е.

$$\eta_{tП} = \eta_{tК}.$$

Независимость термического к. п. д. прямого обратимого цикла, осуществляемого между двумя тепловыми источниками, от устройства двигателя и природы рабочего тела означает, что термический к. п. д. цикла Карно является функцией лишь температур теплоотдатчика и теплоприемника:

$$\eta_t = \eta\,(T_1,\ T_2).$$

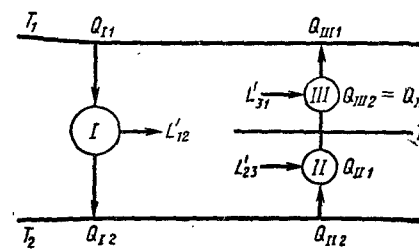


Рис. 2.15. Сопряженные двигатели Карно

С увеличением температуры теплоотдатчика T_1 при неизменной температуре теплоприемника T_2 (или, наоборот, с уменьшением температуры T_2 при неизменной T_1) термический к. п. д. цикла Карно возрастает. В этом можно убедиться, рассмотрев одновременно действие трех сопряженных обратимых двигателей Карно, первый из которых работает в прямом направлении между основными температурами T_1 и T_2, а второй и третий — в обратном направлении, причем второй действует в интервале температур T_2—T_3 (где T_3 — промежуточная температура между T_2 и T_1), а третий — между температурами T_3 и T_1 (рис. 2.15).

Выберем все три двигателя так, чтобы количество теплоты, отбираемой первым двигателем от теплоотдатчика (т. е. при температуре T_1) за некоторое время, равнялось количеству теплоты, отдаваемой третьим двигателем своему теплоприемнику (он же теплоотдатчик первого двигателя) за то же время, т. е. так, чтобы суммарная теплота, отдаваемая источником теплоты температуры T_1, равнялась нулю:

$$Q_1 = Q_{I\,1} + Q_{III\,1} = 0.$$

Тогда будут равны нулю также суммарные значения Q_2, а следовательно, и L':

$$Q_2 = Q_{I\,2} + Q_{II\,2} = 0; \quad L' = L'_{1,\,2} + L'_{2,\,3} + L'_{3,\,1} = 0.$$

Действительно, если $Q_2 > 0$, то это означало бы, что $L' > 0$, а это противоречит второму началу термодинамики; при $Q_2 < 0$, приведя в действие все двигатели в обратном направлении, мы снова пришли бы к тому же положению. Полученный общий результат может быть сформулирован следующим образом: *несколько последовательно действующих обратимых тепловых двигателей эквивалентны одному двигателю, работающему в полном интервале температур и отбирающему от теплоотдатчика то же количество теплоты.*

Заменим в последнем равенстве $L'_{2,3}$ и $L'_{3,1}$ через $-L'_{3,2}$ и $-L'_{1,3}$, где $L'_{1,3}$ и $L'_{3,2}$ — работы прямого цикла соответственно между температурами T_1, T_3 и T_3, T_2. В результате этого будем иметь

$$L'_{1,2} = L'_{1,3} + L'_{3,2}.$$

Выразим положительные по знаку величины работ $L'_{1,2}$, $L'_{1,3}$ и $L'_{3,2}$ через термические к. п. д. соответствующих циклов:

$$L'_{1,2} = \eta_{t\,I} |Q_{I\,1}|;$$

$$L'_{1,3} = \eta_{t\,III} |Q_{III\,1}| = \eta_{t\,III} |Q_{I\,1}|;$$

$$L'_{3,2} = \eta_{t\,II} |Q_{III\,1}| = \eta_{t\,II} (1 - \eta_{t\,III}) |Q_{III\,1}| = \eta_{t\,II} (1 - \eta_{t\,III}) |Q_{I\,1}|.$$

После подстановки величин этих работ в предыдущее равенство и сокращения на $|Q_{I\,1}|$ получим

$$\eta_{t\,I} - \eta_{t\,II} = \eta_{t\,III} (1 - \eta_{t\,II}).$$

Ввиду того что $1 > \eta > 0$, правая часть этого уравнения положительна по знаку. Поэтому при $T_3 < T_1$, $T_2 = \text{const}$

$$\eta_t (T_1, T_2) > \eta_t (T_3, T_2),$$

т. е. *термический к. п. д. цикла Карно есть возрастающая функция температуры теплоотдатчика.*

При изложении теории циклов удобнее пользоваться абсолютными значениями Q и L'. Для упрощения записи значки, указывающие, что берется модуль величины, часто опускаются.

2.7. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕМПЕРАТУРА

Использование двигателя Карно в качестве термометрического устройства. Из сказанного выше следует, что в цикле Карно отношение абсолютной величины количества теплоты Q_1, полученной рабочим телом от источника теплоты высшей температуры T_1, к абсолютной величине количества теплоты Q_2, отданной источнику теплоты низшей температуры T_2, есть при $T_2 = \text{const}$ возрастающая функция температуры T_1:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{1}{1 - \eta_t (T_1, T_2)}. \tag{2.42}$$

При фиксированном значении T_2, например при стандартной температуре T_c, это соотношение можно переписать в виде

$$\frac{Q}{Q_c} = \psi (T), \tag{2.43}$$

где у Q и T опущены индексы, а Q_2, поскольку она отдается при стандартной температуре, обозначено через Q_c.

Соотношение (2.43) указывает на возможность определения температуры путем измерения теплот Q и Q_c; по существу это соотношение представляет собой новое определение температуры и температурной шкалы. В самом деле, величина $\psi (T)$ выражает отношение теплот Q_1/Q_c в тепловом двигателе, который работает между температурами T и T_c. Согласно теореме Карно функция $\psi (T)$ не зависит ни от устройства теплового двигателя (или машины), ни от природы рабочего тела; кроме того, она монотонно возрастает с температурой T. Поэтому если между температурой T и стандартной температурой T_c осуществлен двигатель Карно, то отношение измеренных в опыте значений Q и Q_c даст нам величину, зависящую только от T и поэтому являющуюся мерой температуры тела, служащего источником теплоты. В частности, это отно-

шение можно принять равным отношению температур тела T_K и стандартного теплоприемника T_{Kc}, т. е.

$$\psi(T) = \frac{T_K}{T_{Kc}}.$$

Определенная таким образом температура T_K представляет собой температуру тела по температурной шкале, основанной на использовании двигателя Карно в качестве термометрического устройства.

Термодинамическая шкала температуры. Температуру T_K называют *термодинамической температурой*; она находится в следующей простой связи с количеством теплоты Q, полученной рабочим телом двигателя Карно при данной температуре:

$$\frac{Q}{Q_c} = \frac{T_K}{T_{Kc}}. \qquad (2.44)$$

Из этого условия следует, что температура тела во столько раз больше стандартной температуры, во сколько раз количество теплоты, полученной от этого тела в цикле Карно, больше количества теплоты, отданной стандартному теплоприемнику; если за температуру последнего принята температура 1°, то температура тела будет равна Q/Q_c *град*.

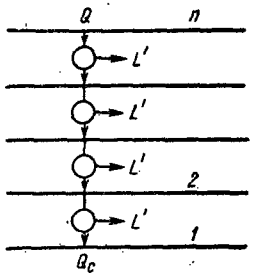


Рис. 2.16. К доказательству равномерности термодинамической шкалы температур

Термодинамическая температурная шкала никак не связана с конкретными свойствами рабочего (т. е. термометрического) тела. Следовательно, термодинамическая температура T_K является не эмпирической, а универсальной температурой. Легко убедиться, далее, что термодинамическая температурная шкала является равномерной шкалой. Это вытекает уже из соотношения (2.44) и вполне может быть уяснено из рассмотрения последовательного ряда n двигателей Карно, каждый из которых характеризуется одной и той же величиной производимой работы L', а теплота, отдаваемая одним двигателем, полностью поглощается другим (рис. 2.16). В таком ряду (нижний двигатель имеет номер 1, а верхний — n):

$$Q_n - Q_{n-1} = L';$$

$$Q_{n-1} - Q_{n-2} = L';$$

$$\cdots\cdots\cdots$$

$$Q_1 - Q_c = L'.$$

Из этих уравнений вытекает, что

$$Q_m - Q_c = mL'.$$

Величина Q_m в соответствии со сказанным ранее о сопряженных двигателях совпадает с количеством теплоты, которое поглощается одним двигателем, работающим между температурами T_{Km} и T_{Kc} и производящим работу mL'; соответственно этому и количество теплоты, отдаваемой стандартному теплоприемнику, будет одним и тем же. Но тогда температура T_{Km}, как видно из уравнения (2.44) и выражения для Q_m, удовлетворяет условию

$$\frac{T_{Km}}{T_{Kc}} = \frac{mL'}{Q_c} + 1,$$

отсюда, $\left(\text{учитывая что } nL' = Q_n - Q_c, \text{ а } \frac{Q_n}{Q_c} = \frac{T_{Kn}}{T_{Kc}}\right)$, следует

$$T_{Km} - T_{Kc} = \frac{m}{n}(T_{Kn} - T_{Kc}).$$

Разность температур между любыми двумя соседними температурными уровнями составит

$$T_{K\,(m+1)} - T_{Km} = \frac{T_{Kn} - T_{Kc}}{n},$$

т. е. не зависит от m. Это и доказывает, что построенная на основе машины Карно температурная шкала является равномерной.

Следующим важным свойством термодинамической шкалы температур является одинаковость знака температуры всех тел; это означает, что существует предельная температура, называемая абсолютным нулем. Из уравнения (2.44) видно, что наименьшая из возможных температур отвечает случаю, когда $Q_c = 0$; эта температура и есть абсолютный нуль. Следует иметь в виду, что двигателя Карно, у которого температура теплоприемника равнялась бы абсолютному нулю, в действительности быть не может, так как его существование противоречит второму началу термодинамики (поскольку в этом случае вся теплота превращалась бы в работу без всякой компенсации). Абсолютный нуль в термодинамической шкале температур является, таким образом, предельной и, как будет ясно из дальнейшего, недостижимой температурной точкой.

Выражение термического к. п. д. цикла Карно через термодинамические температуры. Термический к. п. д. цикла Карно [см. формулу (2.41)] с помощью соотношения (2.44) для термодинамической температуры, согласно которому

$$Q_1 = T_{K1}Q_c; \quad Q_2 = T_{K2}Q_c,$$

может быть выражен следующим образом:

$$\eta_t = \frac{T_{K1} - T_{K2}}{T_{K1}}. \tag{2.45}$$

Следовательно, термический к. п. д. цикла Карно равен разности термодинамических температур теплоотдатчика и теплоприемника, деленной на термодинамическую температуру теплоотдатчика.

Сопоставим теперь формулу (2.45) с выражением для термического к. п. д. цикла Карно, в котором рабочим телом является идеальный газ. Согласно уравнению (2.36) количество теплоты Q_1 и Q_2, полученной и отданной идеальным газом на изотермических участках *1—2* и *3—4* цикла (см. рис. 2.11),

$$Q_1 = RT_1 \ln\frac{V_2}{V_1}; \quad Q_2 = RT_2 \ln\frac{V_3}{V_4}.$$

С другой стороны, так как точки *2*, *3* и *4*, *1* принадлежат адиабатическим участкам цикла,

$$T_1V_1^{k-1} = T_2V_4^{k-1}; \quad T_1V_2^{k-1} = T_2V_3^{k-1},$$

вследствие чего

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}.$$

Термический к. п. д. цикла Карно для идеального газа

$$\eta_t = \frac{RT_1 \ln\frac{V_2}{V_1} - RT_2 \ln\frac{V_3}{V_4}}{RT_1 \ln\frac{V_2}{V_1}};$$

после сокращения на $\ln\frac{V_2}{V_1} = \ln\frac{V_3}{V_4}$ получим

$$\eta_t = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Сравнивая полученное выражение с общей формулой (2.45), убеждаемся, что $T_K = T$.

Таким образом, термодинамическая температура, определенная на основании второго начала термодинамики, эквивалентна абсолютной температуре. В дальнейшем термодинамическая температура будет обозначаться так же, как и абсолютная, через T.

Из формулы (2.45), которую можно переписать в виде

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

далее следует, что

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}, \tag{2.46}$$

т. е. в *обратимом цикле Карно отношение количеств теплоты, полученной рабочим телом от теплоотдатчика и отданной теплоприемнику, равняется отношению абсолютных температур теплоотдатчика и теплоприемника.*

Формула (2.45) относится к обратимому циклу Карно. Термический к. п. д. необратимого цикла меньше термического к. п. д. обратимого цикла. Это вполне очевидно, так как в противном случае необратимый цикл ничем не отличался бы от обратимого и при совместном действии двух сопряженных двигателей Карно — необратимого в прямом направлении и обратимого в обратном — в результате цикла не появилось бы никаких остаточных изменений в окружающих телах, что невозможно по самой природе необратимого процесса.

Из неравенства

$$\eta_{t\ необр} < \eta_{t\ обр}$$

вытекает

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} < \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

что приводит к следующему условию для необратимого цикла Карно:

$$\frac{Q_1}{T_1} < \frac{Q_2}{T_2}. \tag{2.47}$$

2.8. ЭНТРОПИЯ

Теорема Клаузиуса. Рассмотрим обратимый цикл произвольной формы (рис. 2.17); для простоты будем считать, что контур цикла образован простой аналитической кривой (не имеющей точек заострения, возврата и т. д.). Докажем, что *для любого цикла интеграл* $\oint \frac{dQ}{T}$, *взятый по контуру цикла, равняется нулю в случае обратимого процесса и имеет отрицательное значение в случае необратимого процесса*, т. е.

$$\oint \frac{dQ}{T} \leqslant 0. \tag{2.48}$$

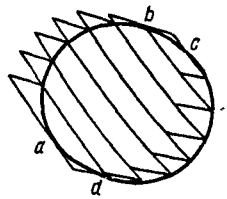


Рис. 2.17. К доказательству теоремы Клаузиуса

Условие (2.48) составляет содержание теормы Клаузиуса. Отметим, что здесь под Q подразумевается не абсолютная величина, а действительное, т. е. положительное или отрицательное, количество теплоты.

В цикле *abcda* температура возрастает вдоль верхней ветви цикла *abc* от температуры T_2 в точке *a* до T_1 в точке *c* и убывает вдоль нижней ветви цикла *cda* от T_1 до T_2; поэтому для осуществления обратимого цикла необходимо иметь бесконечно большое число источников теплоты с разными температурами от T_2 до T_1. Из рис. 2.17 в соответствии со сказанным в § 2.4 о расположении линии процесса с поглощением или выделением теплоты

видно, что если адиабаты проходят так, как показано на этом рисунке, то вдоль верхней ветви *abc* тело, совершающее цикл по часовой стрелке, получает теплоту от источников теплоты, а вдоль нижней ветви *cda* оно отдает теплоту.

С помощью совокупности (сетки) адиабат разобьем цикл *abcda* на составляющие циклы, в каждом из которых верхний и нижний участки процесса заменим изотермическими. Произвольно малый процесс и совокупность малых изотермического и адиабатического процессов, как было показано в разделе 2.5, эквивалентны. В результате этого цикл *abcda* можно заменить совокупностью большого (в пределе бесконечного) числа элементарных циклов Карно. Для каждого из элементарных циклов Карно согласно выражению (2.46) справедливо соотношение

$$\frac{\Delta Q_{jabc}}{\Delta Q_{jadc}} = \frac{T_{jabc}}{T_{jadc}}$$

или

$$\left(\frac{\Delta Q}{T}\right)_{abc} = \left(\frac{\Delta Q}{T}\right)_{adc}.$$

Просуммировав это соотношение по всем элементарным циклам, или что то же самое, взяв интеграл $\oint \frac{dQ}{T}$ вдоль верхней и нижней ветвей цикла, получим

$$\int\limits_{abc} \frac{dQ}{T} = \int\limits_{adc} \frac{dQ}{T}$$

или, поскольку

$$\int\limits_{adc} \frac{dQ}{T} = -\int\limits_{cda} \frac{dQ}{T},$$

$$\int\limits_{abc} \frac{dQ}{T} + \int\limits_{cda} \frac{dQ}{T} = 0.$$

Но сумма интегралов, взятых по верхней и нижней ветвям цикла, равняется интегралу по всему контуру цикла. Таким образом,

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0,$$

т. е. интеграл от dQ/T по контуру цикла равняется в случае обратимого цикла нулю.

Допустим теперь, что цикл *abcda* необратимый, но такой, что в любой точке цикла температура T тела, совершающего цикл, имеет определенную величину. Путем проведения обратимых адиабат разобьем этот цикл на элементарные циклы. Так как любая из проведенных адиабат относится к двум соседним элементарным циклам, то она проходится дважды и притом в прямо противоположных направлениях, вследствие чего суммарная работа на каждом из этих адиабатических участков равняется нулю. Поэтому совокупность бесконечно большого числа элементарных циклов будет эквивалентна исходному циклу. Каждый из элементарных циклов представляет собой необратимый цикл Карно. По условию (2.47) для необратимого цикла Карно имеем

$$\frac{\Delta Q_{abc}}{T_{abc}} < \frac{\Delta Q_{adc}}{T_{adc}}$$

и, следовательно, для всего цикла

$$\int\limits_{abc} \frac{dQ}{T} < \int\limits_{adc} \frac{dQ}{T} \quad \text{или} \quad \oint \frac{dQ}{T} < 0.$$

Таким образом, в *необратимом цикле интеграл* $\oint dQ/T$ (где T — температура совершающего цикл тела в данной точке цикла, а dQ — полученное телом в этой точке элементарное количество теплоты; интеграл берется по циклу) имеет отрицательный знак.

Ввиду важности полученного результата приведем еще одно доказательство его. Допустим, что теплота dQ к совершающему цикл телу подводится от источника теплоты с температурой T_1 посредством обратимого двигателя, работающего по циклу Карно между температурами T_1 и T (рис. 2.18). Таких вспомогательных двигателей, в которых теплоотдатчиком является источник теплоты с температурой T_1, а теплоприемником — совершающее цикл тело имеется бесконечное множество, причем каждый из них отбирает от источника теплоты количество теплоты dQ_1, а отдает телу теплоту в количестве dQ, так что полезная внешняя работа элементарного двигателя

$$dL'_K = dQ_1 - dQ.$$

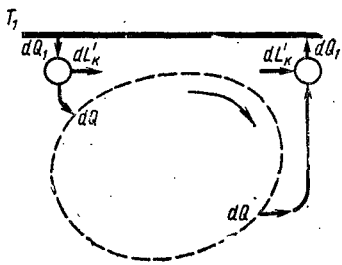


Рис. 2.18. Обратимый перенос теплоты с помощью обратимого двигателя

Так как каждый из этих двигателей предполагается обратимым, то вся необратимость системы, состоящей из совершающего цикл тела и множества вспомогательных элементарных двигателей Карно, обусловлена только необратимостью исходного цикла и не отличается от последней.

За цикл тело произведет полезную внешнюю работу, которая на основании первого начала термодинамики определяется следующим выражением:

$$L'_ц = \oint dQ.$$

Вспомогательные двигатели Карно произведут при этом полезную работу $L'_K = \oint dL'_K$. Так как

$$dL'_K = \frac{T_1 - T}{T_1} dQ_1 = \frac{T_1 - T}{T_1} dQ + \frac{T_1 - T}{T_1} dL'_K$$

или

$$dL'_K = \frac{T_1 - T}{T} dQ,$$

то

$$\oint dL'_K = T_1 \oint \frac{dQ}{T} - \oint dQ.$$

Поэтому общая полезная внешняя работа $\oint dQ + \oint dL'_K$, производимая за один цикл телом и вспомогательными двигателями Карно, составит

$$L' = T_1 \oint \frac{dQ}{T}.$$

Полезная внешняя работа L' производится за счет одного источника теплоты температуры T_1. Согласно второму началу термодинамики работа L' либо равна нулю, если все процессы обратимы, либо отрицательна, если процессы необратимы: следовательно, интеграл $\oint dQ/T = 0$ при обратимом цикле и имеет отрицательное значение при необратимом.

Приведенное доказательство относится к тому случаю, когда необратимость цикла не связана с необратимым подводом и отводом теплоты при конечной разности температур рабочего тела и источников теплоты. Если необратимость цикла обусловлена только необратимым теплообменом, то

интеграл $\oint dQ/T$ будет равен нулю. Убедимся в этом на примере простейшего цикла с двумя источниками теплоты температуры T_1 и T_2, в котором подвод теплоты к рабочему телу происходит при постоянной температуре тела T_1', меньшей температуры теплоотдатчика T_1. Использовав вспомогательный обратимый двигатель Карно в интервале температур $T_1 - T_1'$ и превратив затем обратимо полезную внешнюю работу двигателя $L_K = Q_1\frac{T_1 - T_1'}{T_1}$ в теплоту при температуре T_1', можно осуществить обратимый перенос теплоты Q_1 от температуры * T_1 к температуре T_1'. Действительно, сумма теплоты, отданной телу двигателем $Q_2 = Q_1T_1'/T_1$, и превращенной в теплоту работы двигателя $Q_1\frac{T_1 - T_1'}{T_1}$, составит Q_1. (Для обратимого превращения работы в теплоту можно воспользоваться, например, идеальным газом; при обратимом изотермическом сжатии последнего вся затрачиваемая на сжатие работа обратимо переходит в теплоту, выделяющуюся по мере сжатия газа).

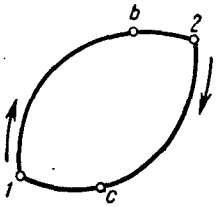


Рис. 2.19. К доказательству существования энтропии

Так как в остальных своих частях цикл обратим, то для него $-Q_1/T_1' + Q_2/T_2 = 0$. Если T — температура источников теплоты, то $\oint dQ/T < 0$.

Энтропия. Согласно теореме Клаузиуса интеграл $\oint dQ/T$, взятый по контуру обратимого цикла, равняется нулю. Это означает, что в случае обратимого процесса *1—2* значение интеграла $\int_1^2 dQ/T$ не зависит от пути процесса (т. е. от того, по какой непрерывной линии, соединяющей начальную и конечную точки, осуществляется переход тела из состояния *1* в состояние *2*), а определяется лишь начальным и конечным состояниями тела.

Действительно, рассмотрим наряду с обратимым процессом *1b2* (рис. 2.19) обратимый процесс *2c1*, с помощью которого тело может быть возвращено в исходное состояние. Согласно теореме Клаузиуса

$$\int_{1b2}\frac{dQ}{T} + \int_{2c1}\frac{dQ}{T} = 0.$$

Но

$$\int_{2c1}\frac{dQ}{T} = -\int_{1c2}\frac{dQ}{T},$$

следовательно,

$$\int_{1c2}\frac{dQ}{T} = \int_{1b2}\frac{dQ}{T},$$

т. е. интеграл от dQ/T по любому пути от точки *1* до точки *2* имеет то же самое значение, что и по пути *1b2*. Следовательно, dQ/T есть полный дифференциал некоторой функции состояния тела, которую обозначают через S и называют *энтропией*.

Эта функция может быть определена следующим образом. Выберем некоторое определенное состояние *c* тела в качестве стандартного; очевидно, что выбор стандартного состояния является в достаточной мере произволь-

* Здесь и далее для сокращения вместо выражения «теплота от источника температуры T» употребляется выражение «теплота температуры T».

ным. Если это стандартное состояние принять в качестве исходного и приписать ему значение энтропии S_c, то в любом состоянии a энтропия тела

$$S = S_c + \int_c^a \frac{dQ}{T}, \tag{2.49}$$

где интегрирование производится вдоль линии любого обратимого процесса, при котором тело из стандартного состояния c переходит в состояние a. Из этого видно, что энтропия тела определяется с точностью до произвольной аддитивной постоянной S_c; однако разность энтропий тела в двух состояниях находится однозначно:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T}. \tag{2.50}$$

Для бесконечно малого обратимого процесса согласно выражению (2.49) изменение энтропии

$$dS = \frac{dQ}{T}. \tag{2.51}$$

Так как dQ не является полным дифференциалом, а dS, как мы убедились выше, есть полный дифференциал, то абсолютная температура выступает в уравнении (2.51) как интегрирующий делитель, т. е. величина, от деления на которую неполный дифференциал — в рассматриваемом случае dQ — обращается в полный дифференциал.

Отношение dQ/T называют элементарной *приведенной теплотой.*

Выражение для разности энтропий двух состояний приобретает особенно простой вид при обратимом изотермическом процессе. В этом случае $T = \text{const}$ и по уравнению (2.50)

$$S_2 - S_1 = \frac{Q_{1-2}}{T},$$

т. е. изменение энтропии при обратимом изотермическом процессе равно приведенной теплоте процесса.

При обратимом адиабатическом процессе, учитывая, что $dQ = 0$,

$$S_2 - S_1 = 0,$$

т. е. обратимый адиабатический процесс не приводит к изменению энтропии. Поэтому обратимый адиабатический процесс называют также *изоэнтропическим.*

Однозначность энтропии. Энтропия есть однозначная функция состояния тела. Это свойство энтропии вытекает непосредственно как из первой, так и из второй формулировок второго начала термодинамики. Будем вначале исходить из первой формулировки. Тогда если бы энтропия была не однозначной функцией состояния, то через точку *1* (рис. 2.20, *а*) могли бы проходить две обратимые адиабаты, соответствующие значениям энтропии S_1 и S_2, где $S_2 \geqslant S_1$. Выбрав две изотермы температур T_1 и T_2 так, как показано на рис. 2.20, *а*, можно было бы осуществить цикл *1ab1cd1*, при котором площадь *1ab* равняется площади *1cd*, так что общая работа цикла равна нулю. Однако в цикле *1ab1cd1* от источника теплоты низшей температуры отводится теплота $Q_2 = T_2 (S_2 - S_1)$, а источнику теплоты высшей температуры, наоборот, передается теплота $T_1 (S_2 - S_1)$, т. е. происходит переход теплоты от менее нагретого тела к более нагретому без затраты работы, что невозможно.

Соответствующее доказательство, основывающееся на второй формулировке второго начала термодинамики, ясно из рис. 2.20, *б*. Если через точку *1* проходят две обратимые адиабаты (причем $S_1 < S_2$), то в результате цикла *1ab1* будет произведена положительная работа за счет охлаждения един-

ственного источника теплоты температуры T. Если же обратимая адиабата дважды пересекается с изотермой (как это показано на рис. 2.20, *в*), то опять-таки имеется прямой цикл с одним источником теплоты. Однако оба эти случая противоречат второй формулировке второго начала термодинамики и потому невозможны.

Очевидно также, что не могут в одной точке пересекаться и две изотермы, соответствующие разным температурам T_1 и $T_2 < T_1$, так как это озна-

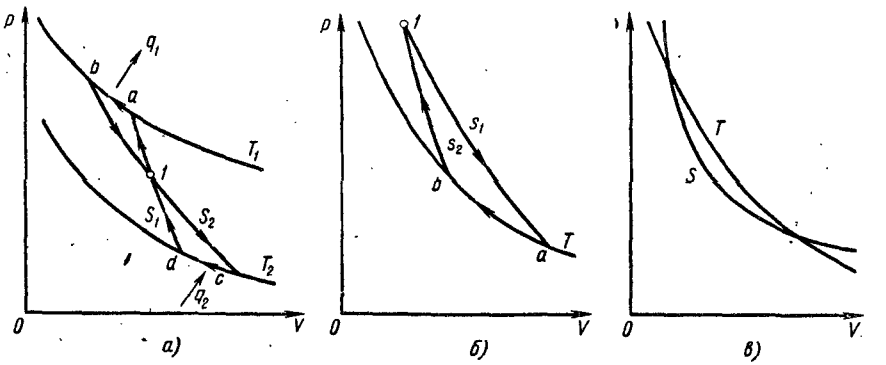


Рис. 2.20. К доказательству однозначности энтропии

чало бы (рис. 2.21) возможность цикла (при $S_1 < S_2$), в котором производится положительная работа за счет источника теплоты низшей температуры T_2 с переносом части теплоты от этого источника к источнику высшей температуры T_1.

Изменение энтропии при необратимых процессах. Пусть тело из начального состояния *1* в результате необратимого процесса переходит в состояние *2*. Состояния *1* и *2* предполагаются равновесными (или во всяком случае характеризуются определенными значениями энтропии), а относительно необратимого процесса не делается никаких ограничивающих предположений. Выясним, как изменится энтропия тела в результате рассматриваемого необратимого процесса. Для этого предположим, что тело из конечного состояния *2* возвращено к исходному состоянию *1* путем обратимого перехода *2a1* (рис. 2.22). Цикл *12a1* является необратимым из-за необратимости процесса *1—2*, и поэтому для него на основании теоремы Клаузиуса

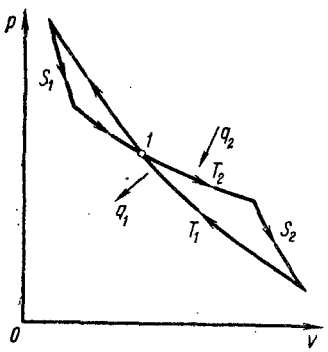


Рис. 2.21. К доказательству невозможности пересечения двух изотерм

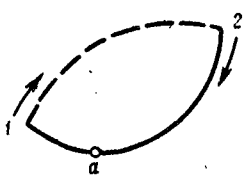


Рис. 2.22. Необратимый цикл *12a1*, состоящий из необратимого процесса *12* и обратимого процесса *2a1*

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} - \int_{1a2} \frac{dQ}{T} < 0.$$

Но интеграл $\int_{1a2} dQ/T$, взятый по обратимому участку *1a2*, представляет собой разность энтропий тела в точках *2* и *1*, равную $S_2 - S_1$. Поэтому

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} < S_2 - S_1.$$

Следовательно, при необратимом процессе интеграл $\int_1^2 dQ/T$ всегда меньше разности энтропий в конечном и начальном состояниях; чем сильнее отклоняется процесс *1—2* от обратимого, т. е. чем больше степень необратимости процесса, тем больше при прочих равных условиях разница между значениями изменения энтропии $S_2 - S_1$ и интеграла $\int_1^2 dQ/T$, т. е. тем меньше последний.

Интеграл $\int_1^2 dQ/T$ для обратимого перехода *1—2*, например процесса *1a2*, равен $S_2 - S_1$, а для необратимого процесса, как мы убедились, меньше $S_2 - S_1$. Этот результат можно выразить в общем виде так:

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} \leqslant S_2 - S_1; \qquad (2.52)$$

здесь знак равенства относится к обратимому процессу, а знак «меньше» — к необратимому.

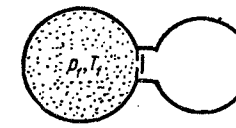


Рис. 2.23. Схема опыта по адиабатическому расширению газа в пустоту

Из этого соотношения вытекает следующий важный результат для адиабатического изменения состояния тела. Так как в адиабатическом процессе $dQ = 0$, то интеграл $\int_1^2 dQ/T$ обращается в нуль, и поэтому

$$S_2 - S_1 \geqslant 0. \qquad (2.53)$$

Следовательно, при *адиабатическом изменении состояния тела энтропия его не изменяется, если процесс обратим, и возрастает, если процесс необратим; уменьшаться при адиабатическом процессе энтропия не может.*

Для бесконечно малого процесса из соотношения (2.52) вытекает

$$\frac{dQ}{T} \leqslant dS,$$

т. е. изменение энтропии dS равно отношению dQ/T, если процесс обратим, или больше отношения dQ/T, если процесс необратим.

Так как энтропия является функцией состояния, то изменение энтропии при любом — обратимом или необратимом — переходе тела из одного заданного состояния в другое заданное состояние будет иметь одно и то же значение, равное разности энтропий в этих состояниях. Из этого следует, что если известно конечное состояние, достигаемое в результате необратимого процесса, то обусловленное им изменение энтропии может быть найдено из какого-либо воображаемого обратимого перехода из заданного начального состояния в конечное; указанный прием определения изменения энтропии в действительных необратимых процессах имеет самое общее значение.

В качестве примера определим возрастание энтропии при таком типично необратимом процессе, каким является адиабатическое расширение тела в пустоту (напомним, что адиабатическое расширение в пустоту составляет основной процесс в опыте Джоуля). Предположим для определенности, что расширяющимся телом является газ, который заключен в одной половине теплоизолированного сосуда с жесткими стенками. Другая часть сосуда, отделенная от первой свободно открывающейся адиабатической перегородкой, не содержит газа (рис. 2.23).

Если открыть перегородку, то газ начнет перетекать из одной части сосуда в другую. Через некоторое время движение газа прекратится, температура и плотность его повсюду примут одинаковые значения, т. е. газ придет в равновесное состояние, характеризующееся объемом V_2, равным

объему всего сосуда, и температурой T_2, вообще говоря отличающейся от начальной температуры газа T_1.

Так как объем сосуда вследствие жесткости его стенок остается неизменным, то работа системы $L = 0$, и поэтому согласно уравнению (2.7), если учесть, что $Q = 0$, имеем $U_2 = U_1$, т. е. при расширении тела в пустоту внутренняя энергия не изменяется.

Таким образом, конечное состояние тела при адиабатическом расширении в пустоту характеризуется объемом $V_2 > V_1$ и внутренней энергией U_2, равной U_1. К этому состоянию тело может быть приведено также обратимым путем, например, обратимым расширением при неизменном значении U; для этого необходимо согласно первому началу термодинамики подводить в каждой точке процесса к телу количество теплоты $dQ = pdV$.

Приращение энтропии в рассматриваемом обратимом процессе, а следовательно, и при адиабатическом расширении тела в пустоту составит

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{p\,(V,\, U = \text{const})}{T}\, dV.$$

Так как dV при расширении тела положительно, то $S_2 > S_1$, т. е. адиабатическое расширение тела в пустоту сопровождается возрастанием энтропии.

Для идеального газа вследствие того, что внутренняя энергия идеального газа является функцией только одной температуры, процесс $U = \text{const}$ представляет собой изотермический процесс, и поэтому

$$S_2 = S_1 - \int_{V_1 T}^{V_2 T} \frac{p}{T}\, dV = GR \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Вычислим, далее, возрастание энтропии в результате теплообмена при конечной разности температур в процессе с трением и при адиабатическом смешении (диффузии).

Изменение энтропии двух тел вследствие прямого перехода теплоты от первого, более нагретого тела, ко второму, менее нагретому, может быть определено следующим путем. Примем для упрощения, что оба тела имеют настолько большие теплоемкости, что отдаваемое или, наоборот, получаемое ими количество теплоты Q не вызывает заметного изменения температуры тел, причем температура второго тела T_{II} меньше температуры первого тела T_I на конечную величину. Вообразим следующий обратимый процесс переноса теплоты от температуры T_I к температуре T_{II}. Предположим, что между температурами T_I и T_{II} действует обратимый двигатель, работающий по прямому циклу Карно. В результате действия этого двигателя от первого тела будет отведено обратимым образом при постоянной температуре T_I количество теплоты Q, а второму телу будет передано обратимо при постоянной температуре T_{II} количество теплоты $Q_2 = QT_{II}/T_I$; кроме того, будет получена положительная полезная внешняя работа $L' = Q\,(T_I - T_{II})/T_I$. Превратим теперь обратимым образом работу L' в теплоту $Q_2' = L'$ при температуре T_{II} и передадим эту теплоту второму телу.

В результате рассмотренных обратимых процессов первое тело отдаст обратимо при постоянной температуре T_I количество теплоты Q и, следовательно, его энтропия уменьшится на величину

$$S_{I2} - S_{I1} = -\frac{Q}{T_I}.$$

Второе тело, которое обратимо получит при постоянной температуре T_{II} количество теплоты $Q_2 + Q_2' = Q\frac{T_{II}}{T_I} + Q\frac{T_I - T_{II}}{T_I} = Q$, увеличит свою энтропию на

$$S_{II2} - S_{II1} = \frac{Q}{T_{II}}.$$

Изменение энтропии обоих тел $S = S_{\text{I}} + S_{\text{II}}$, составляющих изолированную систему, будет равно сумме изменений энтропий обоих тел:

$$S_2 - S_1 = Q\left(\frac{1}{T_{\text{II}}} - \frac{1}{T_1}\right).$$

Так как $T_{\text{II}} < T_{\text{I}}$, то $S_2 - S_1 > 0$, т. е. энтропия системы при теплообмене с конечной разностью температур возрастает.

В качестве примера по вычислению прироста энтропии вследствие действия сил трения рассмотрим процесс в приборе Джоуля для определения механического эквивалента теплоты (рис. 2.24). В этом приборе, как известно, вся затрачиваемая внешняя работа Ggh переходит в теплоту трения, вызывая нагревание жидкости от температуры T_1 до T_2. Если этот

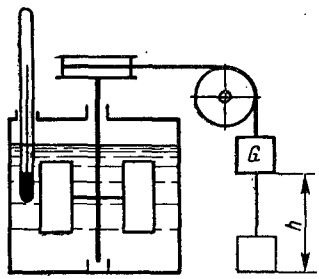


Рис. 2.24. Схема прибора Джоуля для определения механического эквивалента теплоты

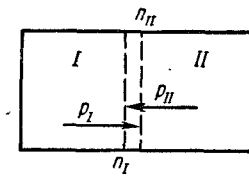


Рис. 2.25. Схема обратимого смешения двух газов с помощью полупроницаемых перегородок

процесс происходит без изменения объема жидкости, то конечное состояние может быть достигнуто путем обратимого изохорического нагревания жидкости, и, следовательно, приращение энтропии (при $c_V = \text{const}$)

$$S_2 - S_1 = G\int_{T_1}^{T_2} \frac{c_V}{T}\,dT = Gc_V \ln\frac{T_2}{T_1}.$$

Разность температур $T_2 - T_1$ связана с внешней полезной работой L' очевидным соотношением

$$L' = Gc_V (T_2 - T_1).$$

Ясно, что количество теплоты трения $Q_{тр}$, когда она выделяется в самом теле и не рассеивается во вне, вполне эквивалентно такому же количеству теплоты, полученной телом от внешнего источника теплоты, и поэтому в такой же мере вызывает увеличение энтропии тела. Этим результатом мы воспользуемся далее при рассмотрении процессов дросселирования и течения газов с трением.

Чтобы определить прирост энтропии при адиабатическом смешении (диффузии), рассмотрим смешение двух газов, имеющих вначале одинаковые давления и температуры, равные соответственно p_1, T_1. Пусть первый из газов находится в левой половине сосуда и занимает объем V_{I1} (рис. 2.25), а второй — в правой половине сосуда объемом V_{II1}, при этом очевидно, что

$$V_{\text{I1}} + V_{\text{II1}} = V,$$

где V — общий объем сосуда, который считается неизменным. После смешения, которое предполагается происходящим без отвода или подвода теплоты и без совершения работы над внешним объектом, каждый из газов распространится по всему объему V и будет иметь температуру T_2 и давления, равные соответственно p_{I2} и p_{II2}. Так как $Q = 0$ и $L = 0$, то сумма внутрен-

них энергий обоих газов, равная согласно выражению (2.7) $Q—L$, не изменится, т. е.

$$U_{I2} + U_{II2} = U_{I1} + U_{II1}.$$

Чтобы найти изменение энтропии в результате смешения газов, представим себе следующий обратимый процесс, приводящий оба газа в то же самое конечное состояние. Допустим, что оба газа разделены двумя полупроницаемыми перегородками $П_I$ и $П_{II}$, из которых первая проницаема для первого газа, но непроницаема для второго, а вторая проницаема для второго газа, но непроницаема для первого; на первую перегородку будет действовать давление второго газа p_{II}, а на вторую — давление первого газа p_I. Сдвигая достаточно медленно обе перегородки к стенкам, можно осуществить обратимое смешение обоих газов, причем для того, чтобы конечное состояние было таким же, как и при необратимом смешении, к газам необходимо подводить теплоту в количестве

$$Q_I = U_{I2} - U_{I1} + \int_{V_{I1}}^{V} p_I \, dV_I;$$

$$Q_{II} = U_{II2} - U_{II1} + \int_{V_{II1}}^{V} p_{II} \, dV_{II}.$$

Количество подведенной теплоты должно быть таким, чтобы сумма $U_{I2} + U_{II2}$ была равна $U_{I1} + U_{II1}$, т. е.

$$Q_I + Q_{II} = \int_{V_{I1}}^{V} p_I \, dV_I + \int_{V_{II1}}^{V} p_{II} \, dV_{II}.$$

Так как V_{I1} и V_{II1} меньше V, то каждый из интегралов, стоящих справа, больше нуля. Поэтому будет иметь положительный знак и изменение энтропии

$$S_2 - S_1 = \int_{V_{I1}}^{V} \frac{p_I}{T} \, dV_I \int_{V_{II1}}^{V} \frac{p_{II}}{T} \, dV_{II},$$

где интегрирование ведется при условии $U_I + U_{II} = \text{const}$.

Из полученного выражения для $S_2 - S_1$ видно, что адиабатическое смешение газов приводит к увеличению энтропии.

Отнесенное к 1 *кмоль* приращение энтропии при смешении газов, имеющих одинаковые начальные температуры и давления, называется *энтропией смешения* $\Delta S_{см}$.

Значение энтропии смешения легко вычисляется для идеальных газов. Предположим, что газы взяты в количестве $^1/_2$ *кмоль* каждый; тогда давления p_I и p_{II} будут соответственно равны $R\mu\, T/(2V_I)$ и $R\mu\, T/(2V_{II})$ и, следовательно,

$$\Delta S_{см} = \frac{R\mu}{2}\left(\ln\frac{V}{V_{I1}} + \ln\frac{V}{V_{II1}}\right).$$

Учитывая, что при смешении идеальных газов с одинаковыми начальными значениями давления p_1 и температуры T_1 температура не меняется (это следует из условия $U_I + U_{II} = \text{const}$), а общее давление смеси $p_{I2} + p_{II2}$ равняется начальному давлению p, найдем $V/V_{I1} = V/V_{II1}$, следовательно,

$$\Delta S_{см} = R\mu \ln 2.$$

2.9. АБСОЛЮТНАЯ ТЕМПЕРАТУРА КАК ИНТЕГРИРУЮЩИЙ ДЕЛИТЕЛЬ ЭЛЕМЕНТАРНОГО КОЛИЧЕСТВА ТЕПЛОТЫ

В предыдущем разделе было показано, что термически однородная система, состояние которой определяется двумя независимыми параметрами, в каждом из своих состояний характеризуется определенным значением некоторой функции состояния системы, названной энтропией. Дифференциал энтропии S связан с элементарным количеством теплоты dQ соотношением

$$dS = \frac{1}{T} dQ.$$

Убедимся, что указанное соотношение между dS и dQ справедливо для любой термически однородной системы, т. е. и в том случае, когда число независимых параметров, определяющих состояние системы, более чем два.

Обобщенное выражение для работы. Если система механически связана с другими системами как посредством давления, так и посредством силовых полей, то состояние такой системы будет характеризоваться несколькими внешними параметрами $a_1, a_2, \ldots, a_n$ (а не только ее объемом V). Соответственно внешняя работа, совершаемая подобной термически однородной системой,

$$L = \int \sum_{j=1}^{n} A_j \, da_j. \tag{2.54}$$

Здесь A_j — обобщенная внешняя сила; каждая из обобщенных сил зависит как от внешних параметров $a_1, a_2, \ldots, a_n$, так и от эмпирической температуры t. В дальнейшем для определенности под a_1 всегда будет подразумеваться объем V системы, а под A_1 — внешнее давление p'.

Вследствие изменения выражения для dL изменится выражение и для dQ, а именно:

$$\left.\begin{aligned} dQ &= dU + \sum_{j=1}^{n} A_j \, da_j; \\ dQ &= dI - \sum_{j=1}^{n} a_j \, dA_j. \end{aligned}\right\} \tag{2.55}$$

Из этого, в частности, следует, что

$$I = U + \sum_{j=1}^{n} A_j a_j. \tag{2.56}$$

Легко убедиться, что обобщенные силы представляют собой частные производные от некоторой функции — $Y(a_1, a_2, \ldots, a_n, t)$ при $t = \text{const}$. Действительно, согласно второму началу термодинамики работа обратимого кругового изотермического процесса $\oint dL = 0$; следовательно, на основании уравнения (2.54) при $t = \text{const}$, $\oint \sum_{j=1}^{n} A_j \, da_j = 0$.

Из этого следует, что подынтегральное выражение представляет собой полный дифференциал некоторой однозначной функции от $a_1, a_2, \ldots, a_n, t$, обозначенной выше через — $Y(a_1, a_2, \ldots, a_n, t)$; при этом температура t входит в Y в качестве параметра.

Таким образом,

$$A_j = -\left(\frac{\partial Y}{\partial a_j}\right)_t, \tag{2.57}$$

т. е. в любом равновесном состоянии системы, определяемом параметрами $a_1, a_2, \ldots, a_m, \ldots, n_n, t$, обобщенная сила A_j равна взятому со знаком

«минус» значению частной производной от функции $Y(a_1, \ldots, a_n, t)$ по соответствующему внешнему параметру a_j при постоянной температуре t.

Из выражения (2.57) следует, что *

$$\frac{\partial A_j}{\partial a_m} = \frac{\partial A_m}{\partial a_j}. \qquad (2.58)$$

Пример. Ниже указывается несколько систем, состояние которых определяется многими, в частности тремя, внешними параметрами:

1) упругий стержень под нагрузкой

$$I = U + pV - Py,$$

где P — растягивающая сила; y — длина стержня;

2) равномерно наэлектризованная среда:

$$I = U + pV - \overline{E}\,\overline{P},$$

где $\overline{E}$ — напряженность электрического поля; $\overline{P}$ — электрическая поляризация;

3) равномерно намагниченная среда:

$$I = U + pV - \overline{H}\overline{M},$$

где $\overline{H}$ — напряженность магнитного поля; $\overline{M}$ — магнитный момент;

4) система с поверхностной энергией:

$$I = U + pV - \sigma\Omega,$$

где σ — поверхностное натяжение; Ω — площадь наружной поверхности («оболочки») системы.

Обобщенное выражение для количества теплоты. Подставив в первое из уравнений (2.55) значение A_j из выражения (2.57), получим

$$dQ = dU - \sum_{j=1}^{n} \left(\frac{\partial Y}{\partial a_j}\right)_t da_j$$

или, поскольку

$$dY = \sum_{j=1}^{n} \left(\frac{\partial Y}{\partial a_j}\right)_t da_j + \frac{\partial Y}{\partial t}\,dt, \qquad dQ = d(U - Y) + \frac{\partial Y}{\partial t}\,dt. \qquad (2.59)$$

Обозначим величину $U - Y$ через Z, а $-\frac{\partial Y}{\partial t}$ через α, тогда

$$dQ = dZ + \alpha\,dt. \qquad (2.60)$$

Уравнение (2.60) содержит три переменные: Z, α, t вместо $n + 1$ переменных, имевшихся в исходных уравнениях для dL и dQ. Уменьшение числа переменных в выражениях для dL и dQ, а именно переход от $n + 1$ всего лишь к трем переменным оказался возможным благодаря использованию второго начала термодинамики (точнее — первого следствия второй формулировки второго начала).

Интегрирующие множители для элементарного количества теплоты. Убедимся теперь, что элементарное количество теплоты dQ, полученной системой при любом обратимом бесконечно малом процессе, имеет, и притом не один, интегрирующий множитель. Как видно из уравнения (2.60), выражение для элементарного количества теплоты dQ представляет собой линейную форму, содержащую дифференциалы трех переменных: Z, α, t.

Линейная форма от дифференциалов нескольких переменных называется *пфафовой формой*. В рассматриваемом случае имеется пфафова форма от трех переменных (x_1, x_2, x_3):

$$X_1\,dx_1 + X_2\,dx_2 + X_3\,dx_3,$$

где X_1, X_2, X_3 — функции x_1, x_2, x_3.

* Дальнейшее изложение дается по книге А. М. Леонтовича «Введение в термодинамику». М.—Л., 1952.

Интегрирующим множителем пфафовой формы называется такая функция $\lambda(x_1, x_2, \ldots)$ переменных $x_1, x_2, x_3, \ldots$, при умножении на которую всех членов пфафовой формы последняя превращается в полный дифференциал некоторой функции $B(x_1, x_2, \ldots)$. Пфафовы формы, имеющие интегрирующий множитель, называются голономными, не имеющие его — неголономными.

При числе переменных, равном трем, возможны два случая. Если имеет место равенство

$$X_1\left(\frac{\partial X_3}{\partial x_2}-\frac{\partial X_2}{\partial x_3}\right)+X_2\left(\frac{\partial X_1}{\partial x_3}-\frac{\partial X_3}{\partial x_1}\right)+X_3\left(\frac{\partial X_2}{\partial x_1}-\frac{\partial X_1}{\partial x_2}\right)=0, \quad (2.61)$$

то интегрирующий множитель $\lambda(x_1, x_2, x_3)$ существует и уравнение

$$X_1\,dx_1+X_2\,dx_2+X_3\,dx_3=0 \quad (2.62)$$

может быть приведено к виду

$$\lambda(X_1\,dx_1+X_2\,dx_2+X_3\,dx_3)=dB(x_1, x_2, x_3)=0.$$

Интегрирование этого уравнения дает

$$B(x_1, x_2, x_3)=\text{const}.$$

Геометрически это означает, что интеграл исходного уравнения (2.62) представляет собой семейство поверхностей в пространстве x_1, x_2, x_3. Следовательно, уравнению (2.62) удовлетворяют только те точки, которые лежат на поверхностях $B(x_1, x_2, x_3)=\text{const}$; точки, не лежащие на одной из этих поверхностей, недостижимы путем перехода, при котором удовлетворялось бы исходное уравнение (2.62).

В случае, когда равенство (2.61) не выполняется, интегрирующего множителя не существует и, следовательно, уравнение (2.62) интегрируется не одним, а двумя уравнениями, содержащими произвольную функцию. Геометрически это означает, что уравнение (2.62) интегрируется линией; поскольку функция, входящая в уравнение этой линии, произвольна, то указанную линию можно провести через любые две точки пространства x_1, x_2, x_3. Другими словами, в этом случае из данной точки пространства x_1, x_2, x_3 можно перейти в любую точку, удовлетворив при этом исходному уравнению (2.62).

При адиабатическом процессе $dQ=0$; поэтому уравнение адиабаты, как это видно из выражения (2.60), имеет вид

$$dZ-\alpha\,dt=0. \quad (2.63)$$

Относительно переменных Z, α, t можно высказать два предположения:

1) величины Z, α, t — независимые;

2) величины Z, α, t — зависимые, т. е. одна из них есть заданная функция двух других.

Предположим, что имеет место первый случай. В силу независимости переменных можно принять $Z=\beta(t)$, где β есть произвольная функция t; тогда

$$\alpha=\frac{d\beta}{dt}.$$

Это есть уравнение линии в трехмерном пространстве Z, α, t. Поскольку функция β произвольна, то ее всегда можно выбрать так, чтобы можно было перейти по линии $\alpha=d\beta/dt$ из любого начального состояния Z, α, t в любое другое состояние при выполнении условия $dQ=0$, т. е. адиабатическим путем. Но согласно второму началу термодинамики (второе следствие второй формулировки) существуют адиабатически недостижимые состояния; поэтому предположение о независимости переменных Z, α, t противоречит второму началу и должно быть отброшено. Таким образом, остается только второе предположение, согласно которому Z, α, t зависят друг от друга.

Если переменные Z, α, t зависимы, то Z можно рассматривать как функцию α и t:

$$Z = \gamma(\alpha, t). \tag{2.64}$$

В этом случае выражение для dQ сводится к линейной форме с двумя независимыми переменными:

$$dQ = \frac{\partial \gamma(\alpha, t)}{\partial \alpha} d\alpha + \left[\frac{\partial \gamma(\alpha, t)}{\partial t} - \alpha\right] dt.$$

Но в случае двух независимых переменных всегда существует интегрирующий множитель $\lambda(\alpha, t)$, так что

$$\lambda(\alpha, t)\, dQ = dB(\alpha, t).$$

Соответственно этому уравнение адиабаты примет вид

$$B(\alpha, t) = \text{const}. \tag{2.65}$$

Следовательно, из данного состояния (отвечающего определенному значению константы, стоящей в правой части) можно адиабатически перейти не в любые состояния, а только в те, которые удовлетворяют уравнению (2.65) при том же значении стоящей в правой части константы.

Абсолютная температура как интегрирующий делитель. Покажем теперь, что среди множества интегрирующих множителей элементарного количества теплоты dQ имеется один, зависящий только от температуры и притом являющийся универсальной (т. е. одинаковой для любых тел) функцией температуры. Чтобы убедиться в этом, рассмотрим термически однородную систему, состоящую из двух частей. Внутренняя энергия системы U, как мы знаем из предыдущего, является аддитивной величиной. Равным образом будет аддитивной величиной и функция Y; это ясно хотя бы из того, что в уравнение (2.59) Y входит в сумме с U. Следовательно, для рассматриваемой системы

$$Y = Y_{\text{I}} + Y_{\text{II}}$$

и соответственно

$$\frac{\partial Y}{\partial t} = \frac{\partial Y_{\text{I}}}{\partial t} + \frac{\partial Y_{\text{II}}}{\partial t}$$

или

$$\alpha = \alpha_{\text{I}} + \alpha_{\text{II}}.$$

Очевидно, что аддитивна также и величина Z, равная $U - Y$, т. е.

$$Z = Z_{\text{I}} + Z_{\text{II}}.$$

Так как $Z = \gamma(\alpha, t)$; $\alpha = \alpha_{\text{I}} + \alpha_{\text{II}}$, то

$$\gamma(\alpha_{\text{I}} + \alpha_{\text{II}}, t) = \gamma_{\text{I}}(\alpha_{\text{I}}, t) + \gamma_{\text{II}}(\alpha_{\text{II}}, t). \tag{2.66}$$

Продифференцировав это функциональное уравнение соответственно по α_{I} и α_{II} и имея в виду, что температура t фигурирует в этом уравнении как постоянный параметр, получим

$$\gamma'(\alpha_{\text{I}} + \alpha_{\text{II}}, t) = \gamma'_{\text{I}}(\alpha_{\text{I}}, t);$$

$$\gamma'(\alpha_{\text{I}} + \alpha_{\text{II}}, t) = \gamma'_{\text{II}}(\alpha_{\text{II}}, t),$$

где через γ', γ'_{I} и γ'_{II} обозначены соответственно производные

$$\frac{\partial \gamma}{\partial(\alpha_{\text{I}} + \alpha_{\text{II}})}, \quad \frac{\partial \gamma_{\text{I}}}{\partial \alpha_{\text{I}}}, \quad \frac{\partial \gamma_{\text{II}}}{\partial \alpha_{\text{II}}}.$$

Отсюда следует, что

$$\gamma'_{\text{I}}(\alpha_{\text{I}}, t) = \gamma'_{\text{II}}(\alpha_{\text{II}}, t),$$

но это может иметь место только в том случае, если производные γ_I и γ_{II} не зависят от α_I и α_{II}, т. е. каждая из функций $\gamma_I(\alpha_I, t)$, $\gamma_{II}(\alpha_{II}, t)$, $\gamma(\alpha_I + \alpha_{II}, t)$ представляет собой одну и ту же функцию температуры, которую мы обозначим через $\Lambda(t)$. Поскольку рассматриваемая система произвольна, функция $\Lambda(t)$ должна быть универсальной, т. е. одинаковой для любых систем.

Мы получили, таким образом, три уравнения:

$$\gamma_I(\alpha_I, t) = \gamma_{II}(\alpha_{II}, t) = \gamma(\alpha_I + \alpha_{II}, t) = \Lambda(t).$$

Решение этих уравнений, как ясно из предыдущего, имеет вид

$$\left.\begin{aligned} \gamma_I(\alpha_I, t) &= \Lambda(t)\,\alpha_I + \varkappa_I(t); \\ \gamma_{II}(\alpha_{II}, t) &= \Lambda(t)\,\alpha_{II} + \varkappa_{II}(t); \\ \gamma(\alpha_I + \alpha_{II}, t) &= \Lambda(t)\,(\alpha_I + \alpha_{II}) + \varkappa(t). \end{aligned}\right\} \qquad (2.67)$$

Согласно уравнению (2.66) $\gamma = \gamma_I + \gamma_{II}$, поэтому

$$\Lambda(t)(\alpha_I + \alpha_{II}) + \varkappa_I(t) + \varkappa_{II}(t) = \Lambda(t)(\alpha_I + \alpha_{II}) + \varkappa(t),$$

откуда следует, что

$$\varkappa(t) = \varkappa_I(t) + \varkappa_{II}(t). \qquad (2.68)$$

Подставим теперь в уравнение (2.66) значения γ_I, γ_{II} и γ из выражений (2.67):

$$\Lambda(t)(\alpha_I + \alpha_{II}) + \varkappa_I(t) + \varkappa_{II}(t) = \Lambda(t)\cdot\alpha + \varkappa(t).$$

Решив это уравнение относительно α и учитывая, что согласно выражению (2.68) первый член числителя правой части равен $\gamma(\alpha_I + \alpha_{II}, t) = Z$, найдем

$$\alpha = \frac{Z - \varkappa(t)}{\Lambda(t)}. \qquad (2.69)$$

В соответствии с этим выражение (2.60) для dQ преобразуется к виду

$$dQ = dZ - \frac{Z - \varkappa(t)}{\Lambda(t)}\,dt.$$

Правая часть этого выражения содержит только две независимые переменные: Z и t и, следовательно, имеет интегрирующий множитель. Легко убедиться, что интегрирующим множителем выражения для dQ будет служить величина, обозначаемая через $1/T$, которая является функцией только одной температуры t, и определяется условием

$$\frac{dT}{T} = \frac{dt}{\Lambda(t)}.$$

Функция температуры $T(t)$ может быть представлена также в интегральной форме

$$T = Ce^{\int_{t_0}^{t} \frac{dt}{\Lambda(t)}}, \qquad (2.70)$$

где C — константа.

С помощью функции $T(t)$ выражение для dQ приводится путем умножения на $1/T$ и замены dt через $\Lambda(t)/T\,dT$ к виду

$$\frac{dQ}{T} = \frac{dZ}{T} - \left(\frac{Z}{T^2} - \frac{\varkappa(t)}{T^2}\right)dT, \qquad (2.71)$$

где $dQ/T = dS$ есть полный дифференциал, поскольку

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{1}{T}\right) = \frac{\partial}{\partial Z}\left(-\frac{Z}{T^2} + \frac{\varkappa}{T^2}\right)_T.$$

Следовательно, $1/T$ действительно является интегрирующим множителем выражения для dQ.

Из уравнения (2.70) далее следует, что так как $\Lambda(t)$ является универсальной функцией эмпирической температуры t, то и T есть универсальная функция эмпирической температуры. Величина T, как мы уже знаем из предыдущего, называется абсолютной или термодинамической температурой, а функция S — энтропией.

Энтропия S согласно уравнению (2.71) есть функция Z и t. Но Z, в свою очередь, зависит от внешних параметров $a_1, a_2, \ldots, a_n$ и t, поэтому и S является функцией параметров $a_1, a_2, \ldots, a_n$ и температуры t системы.

2.10. АНАЛИТИЧЕСКОЕ ВЫРАЖЕНИЕ ВТОРОГО НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ

Физический смысл и свойства энтропии. Из второго начала термодинамики следует, что *во всякой термодинамической системе существует функция состояния системы — энтропия S*, обладающая следующими свойствами.

Энтропия S является однозначной функцией состояния системы.

Наряду с термодинамическими параметрами p, T, V, U, I энтропия S характеризует состояние системы и может приниматься в качестве одного из параметров состояния.

При бесконечно малом изменении состояния термодинамической системы изменение энтропии системы определяется условием (знак равенства относится к обратимым процессам, знак «больше» — к необратимым)

$$dS \geqslant \frac{dQ}{T},$$

где dS — полный дифференциал энтропии системы; dQ — количество теплоты, полученной системой от источника тепла при бесконечно малом процессе; T — абсолютная температура источника теплоты (равная при обратимом процессе абсолютной температуре системы).

По определению дифференциал энтропии тела dS представляет собой элементарную приведенную теплоту dQ/T, полученную телом при обратимом процессе. Можно сказать также, что дифференциал энтропии численно равняется наибольшему количеству приведенной теплоты, которая может быть получена телом от внешнего источника теплоты с температурой, равной температуре тела в начальном состоянии, при переходе из рассматриваемого состояния в заданное бесконечно близкое состояние.

Способов непосредственного измерения энтропии не существует. Энтропия тела в каком-либо состоянии по отношению к некоторому стандартному состоянию вычисляется путем суммирования приведенных теплот, сообщенных телу при обратимом переходе его из стандартного состояния в данное.

Если рассматриваемое состояние тела является равновесным, то указанное вычисление ясно из предыдущего и не требует пояснений. Несколько сложнее обстоит дело в случае неравновесных состояний. При вычислении энтропии тела в неравновесном состоянии исходят из следующих соображений.

Пусть имеется какое-либо неравновесное состояние тела. Очевидно, что путем наложения некоторого внешнего силового поля и внесения внешних источников тепла можно осуществить такое равновесное состояние данного тела, которое ничем не будет отличаться от рассматриваемого неравновесного. Так, например, изотермическое состояние находящегося в сосуде газа с неравномерным распределением плотности, являющееся при отсутствии внешнего поля неравновесным, при действии соответствующего поля гравитационного типа будет равновесным. Таким образом, состояние, которое в данных условиях является неравновесным, в других условиях при наличии соответствующих силовых полей может оказаться равновесным. Поэтому, вводя силовые поля различного типа, можно в принципе осуществить ква-

зистатический переход тела из исходного состояния в рассматриваемое неравновесное состояние и по сумме приведенных теплот вычислить энтропию тела в неравновесном состоянии, которая, так же как и в случае равновесного состояния, будет иметь вполне определенное и притом единственное значение.

Из выражения для дифференциала энтропии следует далее, что энтропия S всякого тела определяется с точностью до некоторой постоянной величины (константы интегрирования) S_0, которая, как будет ясно из раздела 2.13, представляет собой значение энтропии тела при температуре абсолютного нуля:

$$S = \int \frac{dQ}{T} + S_0. \tag{2.72}$$

Численное значение постоянной S_0 на основе только первого и второго начал термодинамики определено быть не может.

Следует отметить, что в тех случаях, когда масса каждого из участвующих в процессе веществ не изменяется (например, при термодинамическом анализе различных циклов), интерес представляет изменение энтропии, а не абсолютная величина ее, благодаря чему численное значение постоянной S_0 при этом оказывается несущественным. Поэтому часто значение S_0 выбирают произвольным образом исходя из соображений практического удобства. В частности, значение энтропии жидкой воды, имеющей температуру тройной точки и находящейся под давлением насыщенных паров, принимают обычно равным нулю; для газов в идеальном состоянии отсчет энтропии производят от 0° С или 0° К. Наоборот, для расчета процессов, сопровождающихся изменением массы исходных веществ и образованием из них новых, характеризующихся вообще другим абсолютным значением энтропии (например, в случае химических реакций), необходимо точно знать величину S_0.

В случае изолированной системы, где всякий процесс изменения состояния системы является адиабатическим, $S_2 \geqslant S_1$, т. е. *энтропия изолированной системы не может убывать; она или возрастает, или остается неизменной.*

Из этого следует, что в изолированной системе осуществимы лишь те процессы, при которых энтропия не уменьшается; процессы с $S_2 < S_1$ сами по себе в такой системе происходить не могут (т. е. являются несамопроизвольными).

Возрастание энтропии изолированной системы при изменении состояния означает, что происходящие в системе процессы являются необратимыми. В самом деле, поскольку энтропия изолированной системы возрастает, при обратном процессе энтропия должна была бы уменьшаться, что невозможно. Поэтому процесс, сопровождающийся возрастанием энтропии, не может быть обращен, т. е. всегда является необратимым. При обратимых процессах значение энтропии изолированной системы не должно меняться, так как только в этом случае процесс может идти в прямом и обратном направлениях.

Закономерность изменения энтропии изолированной системы выражает, таким образом, необратимость и односторонность макроскопических процессов, происходящих в реальных телах, когда последние изолированы друг от друга. Следовательно, энтропия является критерием направления происходящих в изолированной системе реальных процессов, а ее приращение — мерой необратимости адиабатических процессов.

Энтропия S подобно внутренней энергии U является аддитивной величиной, так что энтропия сложной системы равняется сумме энтропий ее независимых частей:

$$S = \sum_i S_i.$$

Аддитивность энтропии очевидна из сказанного в разделе 2.8. Она вытекает также из следующего рассуждения.

В простейшем случае термически однородной системы состояние энтропии определяется двумя независимыми переменными. Заменив в уравнении (2.51) dQ через $dU + p\,dV$, получим

$$dS = \frac{1}{T}\,dU + \frac{p}{T}\,dV.$$

Так как при равновесии давление p и температура T в системе повсюду одни и те же, а U и V — аддитивные величины, то и S должна быть аддитивной величиной.

Аддитивность энтропии сохраняется и в том случае, когда система не является термически однородной, т. е. когда температуры в разных частях системы различны.

Для однородного тела можно ввести мольную S_μ и удельную s энтропии, равные соответственно энтропии 1 *кмоль* и 1 *кг* данного тела. Общая энтропия тела выразится через S_μ и s следующим образом:

$$S = \frac{G}{\mu}\,S_\mu = Gs.$$

При этом S_μ и s суть функции двух независимых параметров, например p и T или T и v.

Энтропия S любого тела, отсчитываемая от абсолютного нуля, есть положительная величина.

Этот важный вывод, вытекающий из третьего начала термодинамики, а также из статистического толкования второго начала термодинамики, будет ясен из дальнейшего.

Аналитическое выражение второго начала термодинамики. Аналитическое выражение второго начала термодинамики для бесконечно малого обратимого процесса имеет согласно выражению (2.51) вид

$$dQ = T\,dS.$$

В соответствии с первым началом термодинамики в самом общем случае многопараметрической системы [см. уравнение (2.55)]

$$dQ = dU + pdV + \sum_{j=2}^{n} A_j\,da_j,$$

где A_j — обобщенная внешняя сила, с которой окружающая среда действует на систему; a_j — сопряженный с A_j внешний параметр системы; произведение $A_j da_j$ представляет собой элементарную работу, связанную с изменением параметра a_j (вследствие этого A_j называют также коэффициентом работы).

Подставив значение dQ в равенство $dQ = T\,dS$, получим

$$T\,dS = dU + p\,dV + \sum_{j=2}^{n} A_j\,da_j. \qquad (2.73)$$

Равенство (2.73) содержит внешние параметры системы $a_1, \ldots, a_n$, температуру T, внутреннюю энергию системы U, являющуюся функцией состояния системы, и их дифференциалы; оно называется *термодинамическим тождеством*. Термодинамическое тождество является основным соотношением термодинамики, объединяющим первое и второе начала термодинамики. Из него следует, что энтропия S есть такая функция состояния, дифференциал которой

$$dS = \frac{1}{T}\,dU + \frac{p}{T}\,dV + \frac{1}{T}\sum_j A_j\,da_j;$$

это есть наиболее общее выражение энтропии S как функции U и параметров состояния V, T, $a_2, \ldots, a_n$ системы.

Из термодинамического тождества далее следует, что обобщенные силы A_j могут быть выражены в виде частных производных U по a_j:

$$A_j = -\frac{\partial U}{\partial a_j}.$$

Уравнение (2.51) было выведено ранее для обратимых процессов. В действительности оно может быть распространено и на некоторые необратимые процессы, например, на процессы, происходящие не бесконечно медленно, но с некоторой конечной скоростью, если только учитывать диссипацию энергии движения, т. е. изменение энтропии при изменении состояния системы в результате действия сил внутреннего трения, теплопроводности и диффузии (подробнее об этом см. гл. 10). Вследствие этого, и при условии, что U, I, S, T, A_j, a_j имеют вполне определенные значения при рассматриваемых необратимых процессах, термодинамическое тождество (2.73) может применяться и к необратимым процессам, если только степень необратимости их не очень велика (при этом давление p надо заменить на p').

Для системы, состояние которой определяется двумя независимыми параметрами, термодинамическое тождество в зависимости от выбранных независимых переменных (V и T или p и T) принимает вид

$$T\,dS = dU + p\,dV; \quad T\,dS = dI - V\,dp. \tag{2.74}$$

Чтобы найти общее выражение энтропии S для системы, состояние которой определяется двумя независимыми параметрами, перепишем уравнения (2.74) следующим образом:

$$\left.\begin{aligned} dS &= \frac{C_V}{T}\,dT + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]dV; \\ dS &= \frac{C_p}{T}\,dT - \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_T - V\right]dp. \end{aligned}\right\} \tag{2.75}$$

Проинтегрировав обе части этих выражений в пределах соответственно от S_0, p_0, T_0, V_0 до S, p, T, V по любой непрерывной кривой, соединяющей эти точки (например, сначала по изохоре или соответственно по изобаре, а затем по изотерме), получим

$$S(T, V) - S(T_0, V_0) = \int_{T_0}^{T} \frac{C_V(T, V = V_0)}{T}\,dT +$$

$$+ \frac{1}{T}\int_{V_0}^{V}\left[p(T = T_0, V) + \left(\frac{\partial U(T = T_0, V)}{\partial V}\right)_T\right]dV;$$

$$S(p, T) - S(p_0, T_0) = \int_{T_0}^{T} \frac{C_p(p = p_0, T)}{T}\,dT -$$

$$- \frac{1}{T}\int_{p_0}^{p}\left[V(p, T = T_0) - \left(\frac{\partial I(p, T = T_0)}{\partial p}\right)_T\right]dp,$$

где $S(T_0, V_0)$ или $S(p_0, T_0)$ — значение энтропии тела в начальном состоянии.

Из термодинамического тождества (2.74) далее следует, что

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V; \quad p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S; \tag{2.76}$$

$$T = \left(\frac{\partial I}{\partial S}\right)_p; \quad V = \left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_S. \tag{2.77}$$

Таким образом, абсолютная температура T, давление p и объем V могут быть представлены в виде частных производных от внутренней энергии U и энтальпии I при $S = \text{const}$.

Из уравнений (2.75) могут быть получены следующие важные выводы. Так как dS есть полный дифференциал, то должны быть справедливы равенства

$$\left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{C_V}{T}\right)\right]_T = \left\{\frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{p}{T}\right]\right\}_V;$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{C_p}{T}\right)\right]_T = \left\{\frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_T - \frac{V}{T}\right]\right\}_p.$$

Продифференцировав обе части этих равенств и имея в виду, что

$$\left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{C_V}{T}\right)\right]_T = \frac{1}{T}\cdot\frac{\partial^2 U}{\partial T\,\partial V}; \quad \left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{C_p}{T}\right)\right]_T = \frac{1}{T}\cdot\frac{\partial^2 I}{\partial T\,\partial p},$$

после очевидных преобразований получим

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p; \tag{2.78}$$

$$\left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V. \tag{2.79}$$

Интегрирование этих уравнений приводит к следующим выражениям для U и I:

$$U(V, T) = \int\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right]dV + x(T);$$

$$I(p, T) = \int\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V\right]dp + y(T),$$

где $x(T)$ и $y(T)$ — некоторые функции температуры.

Таким образом, уравнения (2.78) и (2.79) определяют внутреннюю энергию и энтальпию тела с точностью до функций температуры $x(T)$ и $y(T)$ (для вычисления последних нужно знать зависимость калорических величин рассматриваемого тела от температуры).

Пример. Для идеального газа производная $(\partial p/\partial T)_V$ равна $GR/V = p/T$. Подставив это значение $(\partial p/\partial T)_V$ в уравнение (2.78), получим, как и следовало ожидать, $(\partial U/\partial V)_T = 0$. Энтропия идеального газа

$$S = G\int\frac{c_V}{T}\,dT + GR\ln V + \text{const}.$$

Если теплоемкость c_V не зависит от температуры, то

$$S = Gc_V\ln T + GR\ln V + \text{const}.$$

В переменных p, T уравнение для энтропии S идеального газа с постоянной теплоемкостью имеет вид

$$S = Gc_p\ln T - GR\ln p + \text{const}.$$

Общее выражение для теплоемкостей. Так как $dQ = TdS$, а по определению теплоемкости $dQ = CdT$, то теплоемкости C_V, C_p и C_X системы, состояние которой определяется двумя независимыми параметрами, будут соответственно равны:

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V; \tag{2.80}$$

$$C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p; \tag{2.81}$$

$$C_X = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_X. \tag{2.82}$$

Таким образом, теплоемкость C_X процесса $X = \text{const}$ равна произведению абсолютной температуры T на частную производную от энтропии S по температуре T при $X = \text{const}$.

Из уравнений (2.75) может быть получено важное соотношение, связывающее значения C_p и C_V. Для этого приравняем правые части указанных уравнений; на основании выражений (2.78) и (2.79) получим

$$C_V\,dT + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV = C_p\,dT - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p,$$

но

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp,$$

и, следовательно, равенство преобразуется к виду

$$\left[(C_p - C_V)\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p - T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right] dV + \left[(C_p - C_V)\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] dp = 0.$$

Так как по предположению состояние системы определяется двумя параметрами, то дифференциалы dV и dp независимы. Поэтому выражение, стоящее в левой части, будет равно нулю только в том случае, если каждый из коэффициентов перед dV и dp равняется тождественно нулю (в рассматриваемом равенстве эти коэффициенты отличаются, как легко убедиться, на множитель $\dfrac{1}{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p}$, т. е.

$$C_p - C_V = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Big/ \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p.$$

Это уравнение, учитывая, что

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

можно переписать еще и так:

$$\left.\begin{aligned} C_p - C_V &= -T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2 \Big/ \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T; \\ C_p - C_V &= -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2 \Big/ \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \end{aligned}\right\} \qquad (2.83)$$

Из уравнений (2.83) следует, что для вычисления разности теплоемкостей $C_p - C_V$ достаточно располагать лишь уравнением состояния; знание калорического уравнения не обязательно.

Уравнения (2.75) после подстановки в них значений $(\partial U/\partial V)_T$ и $(\partial T/\partial p)_T$ из выражений (2.78) и (2.79) дают также

$$T\,dS = C_V\,dT + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV;$$

$$T\,dS = C_p\,dT - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp.$$

Отсюда следует

$$\left.\begin{aligned} C_V &= -T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S; \\ C_p &= T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S. \end{aligned}\right\} \qquad (2.84)$$

Чтобы получить эти равенства, достаточно в предшествующих выражениях для $T\,dS$ принять $dS = 0$.

Разделив второе из полученных равенств на первое, после замены $(\partial p/\partial T)_V$ через $-(\partial p/\partial V)_T (\partial V/\partial T)_p$ будем иметь

$$\frac{C_p}{C_V} = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T}. \tag{2.85}$$

Аналогично уравнениям (2.83) могут быть найдены значения разностей теплоемкостей $C_X - C_V$ и $C_X - C_p$. Подставим для этого в уравнения (2.25) значения $(\partial U/\partial V)_T$ и $(\partial I/\partial p)_T$ из выражений (2.78) и (2.79), в результате этого получим

$$\left.\begin{aligned} C_X - C_V &= T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_X; \\ C_X - C_p &= -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_X. \end{aligned}\right\} \tag{2.86}$$

С другой стороны, из соотношений

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_X = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_X;$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_X = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_X,$$

учитывая выражения (2.80), (2.81) и (2.82), имеем

$$\left.\begin{aligned} C_X - C_V &= T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_X; \\ C_X - C_p &= T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_X. \end{aligned}\right\} \tag{2.87}$$

Сравнивая уравнения (2.86) и (2.87), находим

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V; \tag{2.88}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \tag{2.89}$$

Термические коэффициенты. Для характеристики свойств реальных тел важное значение имеют следующие величины, достаточно точно измеряемые на опыте и называемые термическими коэффициентами.

Коэффициент теплового расширения

$$\alpha_p = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \tag{2.90}$$

Коэффициент α_p относится обычно к температуре 0° С и данному давлению.

Коэффициент изотермической сжимаемости

$$\beta_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \tag{2.91}$$

Величину β_T относят обычно к атмосферному давлению, т. е. объем V берут при $p = 760$ *мм рт. ст.* $= 1{,}013$ *бар* и данной температуре.

Коэффициент изотермической сжимаемости является существенно положительной велнчиной. На это указывает, во-первых, опыт; во-вторых, это непосредственно следует из условий устойчивости однородных состояний вещества (которые будут рассмотрены в разделе 4.4), а также из свойств межмолекулярных сил.

Из положительности β_T вытекает, что $(\partial p/\partial V)_T < 0$, и, следовательно, на основании выражения (2.84)

$$C_p - C_V > 0.$$

Коэффициент адиабатической сжимаемости

$$\beta_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S. \tag{2.92}$$

Температурный коэффициент давления

$$\gamma_V = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \tag{2.93}$$

Величина γ_V связана со значениями α_p и β_T следующим очевидным соотношением:

$$\gamma_V = -\frac{1}{p}\cdot\frac{\alpha_p}{\beta_T}.$$

Воспользовавшись тождеством

$$(\partial V/\partial T)_p\,(\partial p/\partial V)_T\cdot(\partial T/\partial p)_V = -1,$$

получим следующие соотношения, связывающие значения термических коэффициентов, термических параметров и теплоемкостей C_p и C_V:

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{p}\cdot\frac{\alpha_p}{\beta_T\gamma_V} &= 1;\\ C_p - C_V &= \frac{VT\alpha_p^2}{\beta_T};\\ \frac{C_p}{C_V} &= \frac{\beta_T}{\beta_S}. \end{aligned}\right\} \tag{2.94}$$

У воды при $t > 4°$ С $\alpha_p < 0$; при $t = 4°$ С $\alpha_p = 0$; соответственно этому при 4° С теплоемкости c_p и c_V равны.

Скорость звука. Кроме термических коэффициентов важной характеристикой вещества является скорость звука. Под скоростью звука понимают скорость распространения в теле малых возмущений, в частности, упругих волн малой амплитуды (слабые упругие волны называются з в у к о в ы м и).

В распространяющейся звуковой волне процессы сжатия и расширения происходят настолько быстро, что теплообмен между той частью тела, через которую проходит звуковая волна, и другими его частями практически не успевает произойти, и поэтому изменение состояния тела при прохождении через него звуковой волны осуществляется без подвода или отвода тепла, т. е. адиабатически. Так как вследствие малости изменений состояния действие внутреннего трения также оказывается исчезающе малым, то звуковые колебания можно рассматривать как обратимый адиабатический или изоэнтропический процесс независимо от того, как меняется состояние всего тела в целом.

Скорость звука представляет собой характерную для данного вещества величину, зависящую от состояния и природы вещества. Она определяется выражением [1]

$$c = \sqrt{-v^2\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_S}. \tag{2.95}$$

Для идеального газа $(\partial p/\partial v)_S$ равняется $-c_p p/c_V v = -kRT/v^2$, и поэтому

$$c = \sqrt{kRT}.$$

[1] Вывод формулы для скорости звука см. в § 9.3.

Эта формула в случае сильно разреженных газов хорошо подтверждается опытом.

Энтропийные диаграммы. Для анализа процессов взаимного превращения тепла и работы в системах, состояние которых характеризуется двумя независимыми параметрами, особенно удобно использовать в качестве одного из параметров величину s.

T—s-диаграмма. Если по оси абсцисс откладывать значения удельной энтропии s однородного тела, а по оси ординат — значения его абсолютной температуры T, то равновесное состояние тела изобразится точкой с координатами T, s, равными значениям температуры и удельной энтропии тела в данном состоянии. Обратимый процесс изменения состояния тела от начального состояния *1* (рис. 2.26) до некоторого состояния *2* изобразится на T—s-диаграмме [1] непрерывной кривой, проходящей через точки *1* и *2*.

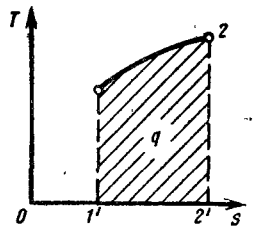


Рис. 2.26. Графическое изображение теплоты процесса в координатах T—s

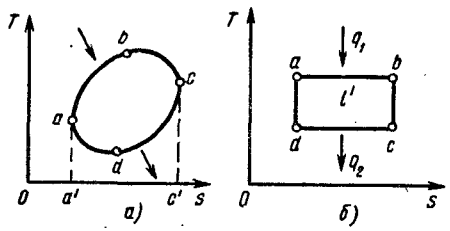


Рис. 2.27. Круговой процесс и цикл Карно

Количество теплоты q, которую получает 1 *кг* рассматриваемого тела при обратимом изменении состояния от точки *1* до точки *2*, равняется интегралу $\int T\,ds$, взятому вдоль кривой процесса от точки *1* до точки *2*. Из рис. 2.26 видно, что этот интеграл равен площади $122'1'$, заключенной между кривой процесса и осью Os.

Следовательно, количество теплоты, полученной 1 *кг* тела при обратимом процессе изменения состояния, изображается в координатах T—s площадью, заключенной между кривой процесса и осью абсцисс. Поэтому T—s-диаграмму называют тепловой диаграммой.

Если энтропия возрастает, т. е. $ds > 0$, то и $dq > 0$; при $ds < 0$ и $dq < 0$.

Обратимый круговой процесс изображается на T—s-диаграмме замкнутой кривой $abcda$ (рис. 2.27, *а*). При изменении состояния тела от крайней левой точки a до крайней правой точки c, т. е. вдоль кривой abc, во всех точках которой $ds > 0$, тело получает теплоту, наоборот, на участке cda, где $ds < 0$, тело отдает теплоту. Количество полученной телом теплоты $q_1 = \int\limits_{abc} T\,ds$, равняется площади $abcc'a'$. При изменении состояния тела от точки c до точки a, т. е. при возвращении тела к исходному состоянию a по пути cda, где $ds < 0$, количество отданной телом теплоты $q_2 = \int\limits_{cd} T\,ds$, равно площади $adcc'a'$. Разность полученной и отданной телом в результате кругового процесса теплоты представляет собой согласно первому началу термодинамики полезную внешнюю работу, совершенную 1 *кг* рассматриваемого тела над внешним объектом работы:

$$l' = \oint T\,dS.$$

[1] T — s-диаграмма была предложена Белпайром.

Это равенство вытекает непосредственно и из термодинамического тождества (2.74), если учесть, что $\oint du = 0$ и $\oint di = 0$. Таким образом, работа, произведенная 1 *кг* тела при обратимом круговом процессе, численно равняется площади, ограниченной на T—s-диаграмме кривой процесса (т. е. площади цикла).

Цикл Карно в координатах T—s имеет форму прямоугольника (рис. 2.27, *б*).

Изохоры и изобары в этих координатах, согласно уравнениям (2.80) и (2.81), имеют следующие угловые коэффициенты:

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

Так как c_v и c_p — положительные величины, причем $c_p > c_v$, то

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v > \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p,$$

т. е. изохора проходит круче, чем изобара (рис. 2.28).

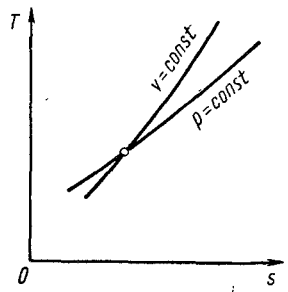


Рис. 2.28. Изохора и изобара в координатах T—s

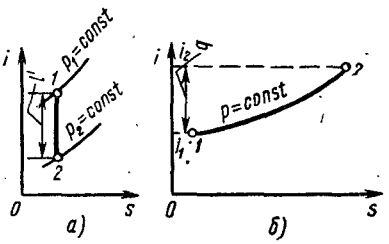


Рис. 2.29. К вычислению работы и теплоты:

а — при изоэнтропическом процессе; *б* — при изобарическом процессе

Две разные изобары (отвечающие разным значениям p) или две разные изохоры не могут пересекаться в одной точке плоскости TOs, так как это означало бы, что в этой точке имеются два значения теплоемкости c_p или c_v и, следовательно, два значения энтропии, что, как мы знаем из раздела 2.8, невозможно.

i—s-диаграмма. Для анализа процессов изменения состояния тела весьма удобна предложенная Молльe i—s-диаграмма, на которой по оси абсцисс откладывается удельная энтропия s тела, а по оси ординат — удельная энтальпия его (рис. 2.29). С помощью этой диаграммы изменение энтальпии в процессе определяется длиной отрезка между проекциями начальной и конечной точек процесса на ось ординат. В случае изоэнтропического процесса, когда $s_1 = s_2$,

$$l' = i_1 - i_2,$$

т. е. полезная внешняя работа численно равна длине вертикального отрезка *1—2* (рис. 2.29, *а*).

При изобарическом процессе

$$q = i_2 - i_1,$$

и, следовательно, расстояние между проекциями конечной и начальной точек процесса на вертикальную ось представляет собой поглощенную телом теплоту (рис. 2.29, *б*). Согласно первому из уравнений (2.77)

$$\left(\frac{\partial i}{\partial s}\right)_p = T,$$

т. е. изобара в координатах i—s имеет в каждой точке угловой коэффициент, равный абсолютной температуре, и представляет собой восходящую кривую.

2.11. МАКСИМАЛЬНАЯ ПОЛЕЗНАЯ ВНЕШНЯЯ РАБОТА

Полезная внешняя работа процесса. Согласно первому началу термодинамики полезная внешняя работа, производимая телом при переходе из состояния *1* в состояние *2* [см. уравнение (2.8)],

$$L' = Q + I_1 - I_2.$$

В общем случае L' включает в себя в качестве составляющей величину $L_{(V)}$ (напомним, что через $L_{(V)}$ обозначается полезная внешняя работа, не связанная с изменением объема тела).

Основываясь на втором начале термодинамики, можно установить количественное соотношение между работой, которая могла бы быть совершена системой при данных внешних условиях в случае обратимого процесса, и действительной работой, производимой в тех же условиях при необратимом протекании процесса.

Потеря полезной внешней работы при необратимом переносе теплоты. То, что производимая системой работа при необратимом процессе всегда меньше работы обратимого процесса, происходящего между теми же начальными и конечными состояниями и при тех же внешних условиях, вполне очевидно, и может быть проиллюстрировано на следующем примере. Предположим, что имеются два тела с температурами T_1 и T_2 (причем $T_1 > T_2$). Рассмотрим процесс переноса теплоты Q_1 от тела с температурой T_1 к телу с температурой T_2. Обратимый процесс переноса теплоты между телами разных температур может быть осуществлен с помощью обратимого цикла, в котором тела разной температуры играют роль источников теплоты; а рабочее тело совершает обратимый цикл Карно.

В результате этого цикла будет произведена работа

$$L'_{\max} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} Q_1,$$

которая и представляет собой максимальную полезную работу процесса передачи количества теплоты Q_1 от тела с температурой T_1 к телу с температурой T_2.

Если процесс переноса теплоты между рассматриваемыми телами необратим, то часть теплоты Q_1, равная $Q_{1об}$, передается от первого тела ко второму обратимо, а другая часть, равная $Q_{1нб}$, передается необратимо; полезная работа, как это очевидно, составит

$$L' = \frac{T_1 - T_2}{T_1} Q_{1\,об}.$$

Чтобы найти количественное соотношение между L' и $L'_{\max}$, напишем уравнение для изменения энтропии всех участвующих в процессе тел. Изменение энтропии первого тела ΔS_I равняется $-\frac{Q_1}{T_1}$ или, так как $Q_1 = Q_{1об} + Q_{1нб}$,

$$\Delta S_I = -\frac{Q_{1об}}{T_1} - \frac{Q_{1нб}}{T_1}.$$

Второе тело в рассматриваемом необратимом процессе получает теплоту от рабочего тела и непосредственно от первого тела. От рабочего тела оно получит теплоту $Q_{2об}$, равную $Q_{1об} - L'$, или $Q_{1об} \cdot T_2/T_1$, а непосредственно от первого тела теплоту $Q_{1нб}$. Поэтому изменение энтропии второго тела ΔS_{II}, равное $\frac{Q_{2об} + Q_{1нб}}{T_2}$, составит

$$\Delta S_{II} = \frac{Q_{1об}}{T_1} + \frac{Q_{1нб}}{T_2}.$$

Энтропия рабочего тела по истечении цикла не меняется. Поэтому общее изменение энтропии системы в целом $\Delta S^* = \Delta S_I + \Delta S_{II}$ составит

$$\Delta S^* = -\frac{Q_{1об}}{T_1} - \frac{Q_{1нб}}{T_1} + \frac{Q_{1об}}{T_1} + \frac{Q_{1нб}}{T_2},$$

т. е.

$$\Delta S^* = Q_{1нб}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right),$$

или, так как $Q_{1нб} = Q_1 - Q_{1об}$,

$$\Delta S^* = \frac{Q_1}{T_2}\cdot\frac{T_1 - T_2}{T_1} - \frac{Q_{1об}}{T_2}\cdot\frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Заменив величину $Q_1\frac{T_1 - T_2}{T_1}$ через $L'_{\max}$, а $Q_{1об}\cdot\frac{T_1 - T_2}{T_1}$ через L', получим

$$L' = L'_{\max} - T_2\Delta S^*.$$

Это и есть искомое соотношение для работы необратимого процесса. Оно получено из рассмотрения частного процесса, однако, как это будет ясно из дальнейшего, имеет силу для всех процессов без исключения.

Более общий вывод соотношения между действительной и теоретической максимальной работой дается ниже.

Определим полезную внешнюю работу, которую может произвести тело, находящееся во внешней среде, имеющей постоянные давление p' и температуру T'.

Для того чтобы тело производило работу, его состояние должно изменяться. Однако процесс изменения состояния однородного тела, находящегося во внешней среде с постоянными p' и T', может происходить только в том случае, если его давление и температура не равны p', T', т. е. если тело не находится в равновесии с окружающей средой. (В более сложных системах с химическими реакциями или фазовыми превращениями состояние системы может изменяться и при неизменных p и T, равных p' и T'.) Таким образом, в общем случае следует исходить из того, что равновесия между телом и окружающей средой может и не быть, т. е. температура и давление тела не равны температуре и давлению среды: $T \neq T'$, $p \neq p'$, а энтальпия и энтропия тела в начальном и конечном состояниях имеют вполне определенные значения.

Процесс изменения состояния находящегося в окружающей среде тела может быть как обратимым, так и необратимым. В течение этого процесса тело будет обмениваться теплом с окружающей средой и, кроме того, совершать полезную работу над внешним объектом работы (который предполагается теплоизолированным как от рассматриваемого тела, так и от окружающей среды). Так как температура окружающей среды неизменна, то теплота Q, полученная телом от окружающей среды, равняется $-T'\Delta S'$, где $\Delta S' = S'_2 - S'_1$ есть изменение энтропии окружающей среды в результате процесса *1—2*.

Внешняя среда вместе с находящимся в ней телом представляет собой адиабатически изолированную систему, энтропия которой S^* равняется сумме энтропии среды S' и тела S. Поэтому изменение энтропии окружающей среды

$$\Delta S' = \Delta S^* - (S_2 - S_1).$$

Из этого следует, что

$$Q = -T'(S_1 - S_2) - T'\Delta S^*.$$

В процессе *1—2* тело производит над внешним объектом работы полезную работу L'; в свою очередь, окружающая среда в результате изменения

объема отдает телу работу $p'(V_2' - V_1')$. Соответственно этому изменение внутренней энергии тела

$$U_2 - U_1 = Q - L' + p'(V_2' - V_1').$$

Подставив сюда найденное значение Q и имея в виду, что вследствие условия $V + V' = \text{const}$, $p'(V_2' - V_1') = -p'(V_2 - V_1)$, получим

$$L' = U_1 - U_2 - T'(S_1 - S_2) - T'\Delta S^* + p'(V_1 - V_2). \qquad (2.96)$$

Согласно второму началу термодинамики изменение энтропии ΔS^* адиабатически изолированной системы не может быть отрицательным: ΔS^* или равно нулю (при обратимом процессе), или больше нуля (при необратимом процессе). Поэтому

$$L' \leqslant U_1 - U_2 - T'(S_1 - S_2) + p'(V_1 - V_2).$$

При обратимом процессе, когда $\Delta S^* = 0$, полезная внешняя работа максимальна и составляет

$$L'_{\max} = U_1 - U_2 - T'(S_1 - S_2) + p'(V_1 - V_2). \qquad (2.97)$$

Дифференциалу $dL'_{\max}$ можно придать следующий вид, если учесть, что в обратимом процессе тело в каждом из состояний находится в равновесии, и поэтому $dU = T\,dS - p\,dV$. Подставив это значение dU в выражение $dL'_{\max} = -dU + T'\,dS + p'\,dV$, получим

$$dL'_{\max} = -(T - T')\,dS + (p - p')\,dV. \qquad (2.98)$$

Максимальная работа $L'_{\max}$ называется также *теоретической работой*.

Помимо максимальной работы пользуются также понятием минимальной работы. Если максимальная работа есть работа, производимая телом при обратимом процессе *1—2* над внешним объектом работы, то минимальная работа представляет собой работу, затрачиваемую внешним источником работы для возвращения тела из состояния *2* в состояние *1* по тому же самому пути, что и в процессе *1—2*. Другими словами, максимальная работа есть работа прямого обратимого процесса *1—2*, а минимальная работа — работа обратного обратимого процесса *2—1*. Очевидно, что

$$L'_{\max} = -L'_{\min}.$$

Если бы это было не так, то возвращая тело в начальное состояние по пути *2—1* с меньшей затратой работы по сравнению с процессом *1—2*, можно было бы осуществить вечный двигатель второго рода, в котором источником теплоты является окружающая среда.

При необратимом процессе, осуществляемом между начальными и конечными состояниями *1* и *2*,

$$L' = L'_{\max} - T'\Delta S^*, \qquad (2.99)$$

т. е. действительная *полезная внешняя работа меньше максимальной на положительную величину* $T'\Delta S^*$, *равную произведению абсолютной температуры окружающей среды на прирост энтропии всей системы* (т. е. производящего работу тела и окружающей среды). Величину $T'\Delta S^*$ называют *потерей работы*.

Чем больше приращение энтропии системы в целом, т. е. чем больше степень необратимости процесса, тем меньше производимая системой работа.

Уравнение (2.99) составляет содержание теоремы Гюи-Стодола.

Работоспособность тела и потеря работоспособности из-за необратимости процесса. В термодинамике, в особенности в теории тепловых двигателей, важное значение имеет процесс перехода тела из заданного начального состояния, отличающегося по своим параметрам от параметров окру-

жающей среды, в состояние равновесия с окружающей средой. Именно в результате такого процесса производится в тепловых двигателях полезная внешняя работа; при этом в исходное начальное состояние рабочее тело переводится с помощью источника теплоты более высокой температуры, чем окружающая среда (т. е. атмосфера).

Предположим, что исходное состояние тела характеризуется значениями энтальпии и энтропии I и S, причем температура тела и его давление не равны температуре и давлению окружающей среды, т. е. $T \neq T'$ и $p \neq p'$.

В состоянии равновесия с окружающей средой тело будет иметь значения энтальпии и энтропии I_0 и S_0; давление и температура тела будут, естественно, те же, что и у окружающей среды, т. е. $p' = p_0$ и $T' = T_0$.

В исходном состоянии тело находится в механическом равновесии с внешним теплоизолированным объектом работы, который обеспечивает поддержание давления тела на заданном уровне; в процессе изменения состояния тела внешний объект работы отдает телу работу $pV - p_0V$ (сказанное хорошо иллюстрируется схемой поршня, нагруженного грузом; см. рис. 1.5).

Полезная внешняя работа, производимая телом при переходе из заданного состояния к состоянию равновесия с окружающей средой, определяется при помощи тех же рассуждений, которые были использованы при выводе соотношения (2.96), с учетом работы $pV - p_0V$ внешнего объекта работы:

$$L' = U + U_0 - T_0 (S - S_0) - T_0 \Delta S^* + pV - p_0V + p_0 (V - V_0)$$

или

$$L' = I - I_0 - T_0 (S - S_0) - T_0 \Delta S^*.$$

Соответственно удельная полезная внешняя работа

$$l' = i - i_0 - T' (s - s_0) - T' \Delta s^*. \qquad (2.100)$$

Здесь Δs^* представляет собой отнесенное к 1 *кг* тела приращение энтропии всей системы в целом (т. е. окружающей среды и тела), а первые два члена правой части характеризуют максимальную удельную полезную внешнюю работу, которую может произвести тело при обратимом переходе из данного состояния в состояние равновесия с окружающей средой; эта максимальная работа называется *работоспособностью тела* в данном состоянии и обозначается через l_0':

$$l_0' = i - i_0 - T_0 (s - s_0). \qquad (2.101)$$

Величину $T_0\Delta s^*$, равную произведению абсолютной температуры окружающей среды $T' = T_0$ на отнесенное к единице массы тела приращение энтропии всей системы ΔS^* из-за необратимости процесса, называют *потерей работоспособности* $\Delta l_0'$. Следовательно, действительная полезная внешняя работа, которая может быть произведена 1 *кг* тела при переходе из данного состояния в состояние равновесия с окружающей средой,

$$l' = l_0' - \Delta l_0'.$$

Потеря работоспособности в результате всего процесса в целом характеризует уменьшение полезной внешней работы в данном процессе, т. е. оказывается вместе с тем и потерей полезной внешней работы в данном процессе.

Работоспособность тела допускает простое графическое истолкование. Предположим, что тело находится в состоянии a (рис. 2.30). Так как для перехода тела из исходного состояния a в состояние o равновесия с окружающей средой может быть использован лишь один источник теплоты, а именно, окружающая среда, то обратимо этот переход можно осуществить при помощи следующих двух единственно возможных процессов: изоэнтропического и изотермического при температуре $T' = T_0$. На рис. 2.30 этими процессами являются изоэнтропический процесс ab от a до некоторой промежуточной

(между a и o) точки b, в которой температура тела не отличается от температуры T' окружающей среды, и обратимый изотермический переход bo при температуре T' из точки b в точку o, в которой давление тела достигает давления окружающей среды p'. На рис. 2.30, *б* изображен случай, когда $T_a < T'$.

Полезная внешняя работа l' обратимого процесса равняется, как известно, интегралу $-\int v\,dp$, взятому по кривой процесса (в рассматриваемом случае по линии abo). Соответственно этому в координатах p—v максимальная полезная внешняя работа, или работоспособность тела l'_0, изобразится алгебраической суммой площадей $aa'b'b$ и $bb'o'o$.

В координатах i—s (рис. 2.31) максимальная полезная внешняя работа l'_0 выражается длиной вертикального отрезка ao', где точка o' определяется путем следующего построения. В точке o равновесия тела с окружающей средой проводится касательная к изобаре. Учитывая, что в точке o угловой коэффициент изобары

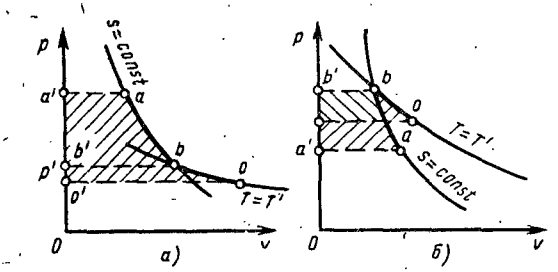


Рис. 2.30. К вычислению работоспособности тела в координатах p—V

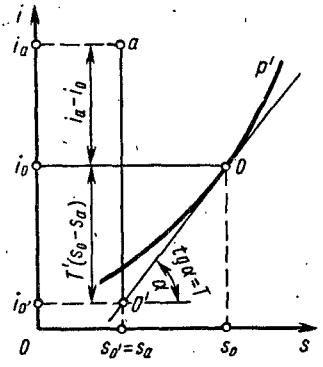


Рис. 2.31. К вычислению работоспособности тела в координатах i—s

$(di/\partial s)_p$ согласно выражению (2.77) равен T', а i и s имеют значения i_0, s_0, уравнение этой касательной можно записать в виде

$$i - i_0 = T'(s - s_0).$$

Поэтому в точке o' пересечения касательной с изоэнтропой, проходящей через начальную точку a, энтальпия $i_{0'}$ равна $i_0 + T'(s_a - s_0)$ и, следовательно, разность энтальпий в точках a и o' составит $i_a - i_{0'} = T'(s_a - s_0) = l'_0$. Таким образом, работоспособность тела в данном состоянии определяется длиной вертикального отрезка, проведенного из начальной точки до точки пересечения с касательной к изобаре, проходящей через конечную точку равновесия с окружающей средой. Эту касательную иногда называют «прямой окружающей среды».

Выражению (2.10) для работоспособности можно придать иную форму, если ввести величину $э = i - T's$. Тогда

$$l'_0 = э - э_0. \qquad (2.102)$$

Величину $э = i - T's$ недавно было предложено называть *удельной эксергией*.

Из уравнения (2.102) видно, что максимальная полезная внешняя работа, производимая телом над внешним объектом работы при переходе из начального состояния в состояние o равновесия с окружающей средой, имеющей постоянные температуру T' и давление p', равняется убыли эксергии тела.

Уравнения (2.99) и (2.101) представляют собой основные соотношения между действительной работой и максимальной полезной внешней работой. Эти уравнения имеют самое общее значение и справедливы для любых термодинамических систем. С их помощью по известным конечным и начальным значениям энтропий всех участвующих в процессе тел может быть определена

разность между максимальной (теоретически располагаемой) полезной внешней работой и действительной произведенной работой, т. е. потеря работы из-за необратимости процесса.

Как ясно из предыдущего, потеря полезной работы связана с тем, что некоторая доля работоспособной энергии, в частности, теплоты высокой температуры, которая при обратимом проведении процесса могла бы быть превращена в полезную работу, при необратимом процессе в работу не переходит и либо передается в виде дополнительной теплоты теплоприемнику (в действительных условиях им является окружающая атмосфера), либо не передается рабочему телу теплоотдатчиком.

2.12. ТРЕТЬЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

При изучении свойств различных веществ при низких температурах, близких к абсолютному нулю ($T = 0$), обнаруживается следующая важная закономерность в поведении реальных веществ: в *области абсолютного нуля энтропия тела в любом равновесном состоянии не зависит от температуры, объема и других параметров, характеризующих состояние тела*, т. е. при $T \to 0$ $S = S_{T=0}$ (где $S_{T=0} = S^0 = \text{const}$).

Этот результат, являющийся обобщением ряда опытных данных и не вытекающий непосредственно из первого или второго начала термодинамики, составляет содержание тепловой теоремы Нернста.

Из тепловой теоремы следует, что вблизи абсолютного нуля теплоемкости c_V и c_p, равные соответственно $T\,(\partial s/\partial T)_V$ и $T\,(\partial s/\partial T)_p$, вследствие равенства нулю при $T \to 0$ производных $(\partial s/\partial T)_V$ и $(\partial s/\partial T)_p$ обращаются в нуль; вообще при $T = 0$ равняется нулю теплоемкость любого процесса $c_X = T\,(\partial s/\partial T)_X$. Точно так же при $T \to 0$ обращается в нуль и производная $(\partial v/\partial T)_p$ (а следовательно, и коэффициент теплового расширения), равная согласно выражению (2.89) производной $(\partial s/\partial p)_T$.

В каком бы состоянии — жидком или твердом, в виде чистого вещества или химического соединения — ни существовало вещество, энтропия его согласно тепловой теореме при $T \to 0$ имеет одно и то же значение (если, конечно, вещество в каждом из этих состояний находится в термодинамическом равновесии). Так, например, при $T \to 0$ энтропии любого вещества в жидком и твердом состояниях будут равны, а энтропия смеси, состоящей из 1 *кмоль* вещества A и 1 *кмоль* вещества B, будет равна энтропии 1 *кмоль* их химического соединения A и B.

Постоянство энтропии при $T \to 0$ означает, что в области абсолютного нуля dQ всегда равняется нулю, т. е. любая из изотерм совпадает с адиабатой $S = S^0$. Таким образом, всякая изотермическая система при $T \to 0$ ведет себя как адиабатическая система и может совершать работу только за счет своей внутренней энергии, не поглощая теплоты от окружающих тел и не отдавая теплоты им, и, наоборот, всякая адиабатическая система не отличается в этой области от изотермической.

Из последнего следует, что путем адиабатического расширения тела достигнуть абсолютного нуля невозможно. Равным образом нельзя достигнуть абсолютного нуля и с помощью отвода теплоты от тела, поскольку при $T \to 0$ каждое из тел при любом процессе изменения состояния сохраняет неизменное значение энтропии, т. е. перестает отдавать теплоту окружающей среде.

Планк пришел к выводу, что *при температуре абсолютного нуля энтропия всех веществ в состоянии равновесия независимо от давления, плотности и фазы обращается в нуль, т. е.* $S^0 = 0$.

Это утверждение составляет содержание *третьего начала термодинамики.*

Газы, находящиеся под неисчезающе малыми давлениями, конденсируются при температурах, значительно бо́льших по сравнению с $T = 0$, и только при очень малых давлениях достигают температур, близких к $T = 0$.

Поэтому третье начало термодинамики относится в основном к конденсированным системам, т. е. к твердым и жидким телам (из всех веществ только гелий II остается жидкостью при $T \to 0$ и давлениях порядка 1 *бар*; все другие вещества переходят в твердое состояние до температуры $T = 0$).

Из третьего начала термодинамики вытекает следующее важное следствие.

Вблизи абсолютного нуля все термодинамические величины, характеризующие равновесное состояние тела, перестают зависеть от температуры. Это означает, что частные производные по температуре не только энтропии, как это уже отмечалось ранее, но и всех других термодинамических функций, например, внутренней энергии, энтальпии и др., а также давления и объема при $T \to 0$ обращаются в нуль.

Третье начало термодинамики представляет собой макроскопическое проявление квантовых свойств материи; в этом смысле оно является точным законом.

На основании третьего начала термодинамики по известной величине теплоемкости можно вычислить абсолютное значение термодинамических функций. Так, например, значения энтропии и энтальпии тела при заданных температуре и давлении определяются уравнениями

$$s(p, T) = \int_{0, p}^{T, p} \frac{C_p(p, T)}{T} dT;$$

$$I(p, T) = \int_{0, p}^{T, p} C_p(p, T)\, dT + I^0,$$

причем стоящее под знаком интеграла значение C_p берется при данном давлении p.

Ниже приведены вычисленные по этим формулам значения энтропии некоторых веществ, отнесенные к стандартным условиям ($p = 0{,}981$ *бар* и $t = 298°$ С), в *ккал/(кмоль·град)*:

H_2	31,211	C (графит)	1,3609
O_2	49,003	H_2O (жидкая)	16,716
CO	47,301	CH_4	44,50
CO_2	51,061		

При низких температурах ($T < \theta_D$) теплоемкость c_V твердых кристаллических тел

$$c_V = 3R \frac{4\pi^4}{5} \cdot \frac{T^3}{\theta_D^3},$$

где θ_D — температура Дебая.

Определяемая по этой формуле величина c_V представляет собой так называемую решеточную теплоемкость, обусловленную движением находящихся в узлах кристаллической решетки атомов (ионов).

Температура Дебая определяется из условия

$$k\theta_D = h\nu_m,$$

где h — постоянная Планка, равная $6{,}6256 \cdot 10^{-27}$ *эрг·сек*;

ν_m — наибольшая частота распространяющихся в твердом теле упругих (т. е. звуковых) волн.

При температурах, близких к абсолютному нулю, нужно учитывать также электронную составляющую теплоемкости.

При высоких температурах ($T \gg \theta_D$) $c_V = 3R$, т. е. теплоемкость твердого тела при высоких температурах практически постоянна и равна 6 *кал/град* на 1 *кг·атом* (закон Дюлонга и Пти).

На рис. 2.32 и 2.33 показаны зависимости теплоемкости некоторых твердых тел от температуры.

У газов теплоемкость c_V убывает до нуля при температурах много меньших 1° К.

Воспользовавшись приведенным выше выражением для s, можно строго показать, что абсолютный нуль температуры недостижим. Рассмотрим для этого обратимое адиабатическое охлаждение тела, которое приводит, как будет ясно из дальнейшего, к наибольшему понижению температуры и являющееся поэтому наиболее эффективным способом охлаждения. Пусть начальное состояние тела определяется параметрами p_1 и T_1; тогда энтропия его в этом состоянии

$$s_1 = \int_0^{T_1} \frac{c_p\,(p = p_1,\, T)}{T}\, dT.$$

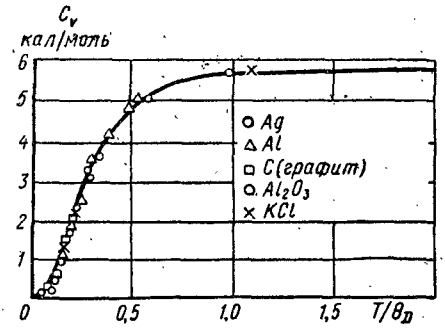


Рис. 2.32. Зависимость теплоемкости твердых кристаллических тел от температуры

При обратимом адиабатическом процессе энтропия тела не меняется, т. е. $s = s_1$; поэтому в любой точке этого процесса должно быть

$$\int_0^{T} \frac{c_p\,(p, T)}{T}\, dT = \int_0^{T_1} \frac{c_p\,(p = p_1,\, T)}{T}\, dT.$$

В первом интеграле p и T представляют собой давление и температуру тела в точках адиабаты $s = s_1$, а интегрирование ведется вдоль адиабаты.

Так как при $T = 0$ интеграл в левой части обращается в нуль, то если абсолютный нуль достижим, интеграл, стоящий в правой части, должен быть равен нулю, что невозможно, поскольку теплоемкость c_p при всякой конечной температуре не равна нулю и положительна. Из этого и вытекает недостижимость абсолютного нуля. На этом основании третье начало термодинамики часто формулируют следующим образом: *никакими способами невозможно охладить тело до абсолютного нуля, т. е. абсолютный нуль недостижим.* Это, однако, не означает невозможность получения температур, сколь угодно близких к $T = 0$.

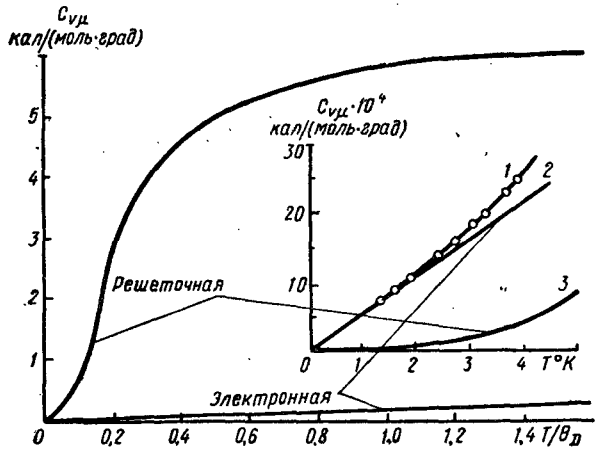


Рис. 2.33. Температурная зависимость решеточной и электроиной составляющих теплоемкости (сплав 20% ваиадия и 80% хрома; $\theta_D = 500°$ К):

1 — полная теплоемкость (экспериментальная кривая); *2* — электроиная теплоемкость $c_{эл} = 5{,}15 \cdot 10^{-4}\, T$; *3* — решеточная теплоемкость $C_{реш} = 0{,}0627 \times 10^{-4}\, T^3$

Заметим, что утверждение о недостижимости абсолютного нуля не связано со вторым началом термодинамики. Из последнего вытекает лишь неосуществимость теплового двигателя Карно с температурой теплоприемника, равной абсолютному нулю.

Отметим в заключение, что идеальные газы не удовлетворяют тепловой теореме Нернста. Действительно, для идеального газа производная $(\partial p/\partial T)_V$, равная R/v, при $T = 0$ не обращается в нуль, как это должно было бы быть согласно тепловой теореме. Точно так же разность теплоемкостей c_p и c_V равняется при $T = 0$ не нулю, как этого требует тепловая теорема, а газовой постоянной R. Несоответствие свойств идеальных, т. е. сильно разреженных, газов тепловой теореме связано с неприменимостью уравнения Клапейрона—Менделеева при низких температурах. Вблизи абсолютного нуля разреженные газы подчиняются не уравнению Клапейрона—Менделеева, а более сложному уравнению состояния, учитывающему квантовые эффекты («вырождение» газа).

Энтропия какого-либо газа в идеальном состоянии может быть определена из рассмотрения изобарического перехода от конденсированной фазы данного вещества, находящейся при $T = 0$ и данном давлении, до заданного состояния вещества в виде предельно разреженного газа. Сумма изменений энтропии на каждом из участков этого перехода даст искомое значение энтропии газа в идеальном состоянии.

2.13. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ПРИРОДА ВТОРОГО НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ

В случае необратимых процессов конечное состояние адиабатически изолированной системы, как мы убедились в § 2. 9, отличается от начального состояния большей величиной энтропии. Следовательно, каждое из состояний адиабатически изолированной системы при необратимом процессе неравноценно любому другому состоянию ее; последующее состояние является как бы более вероятным, чем предшествующее (т. е. обладает большей вероятностью). При обратимых процессах каждое из состояний, в том числе конечное и начальное, соответствуют одному и тому же значению энтропии и являются в указанном смысле равноценными или равновероятными. С этой точки зрения энтропию системы можно считать мерой термодинамической вероятности данного состояния системы, а само содержание второго начала термодинамики рассматривать как утверждение о существовании меры этой термодинамической вероятности. Развивая эти общие соображения на основе представлений о молекулярной структуре вещества, можно, как это будет ясно из дальнейшего, более глубоко вскрыть физический смысл энтропии.

Вероятность состояния. Рассмотрим какую-либо систему, состоящую из одинаковых молекул, число которых N предполагается достаточно большим. Одно и то же состояние всей молекулярной системы в целом (т. е. макроскопическое состояние системы, соответствующее данным значениям внутренней энергии системы U и температуры T) может осуществляться при различном распределении энергии между отдельными молекулами, или, как говорят, через различные микросостояния системы.

Каждое из микросостояний системы отличается от других микросостояний значениями координат x, y, z (или в более общей форме написания x_1, x_2, x_3) и импульсов mw_x, mw_y, mw_z (или p_1, p_2, p_3) всех N молекул.

Рассмотрим какое-либо одно из микросостояний системы. Оно будет характеризоваться тем, что из общего числа N молекул N_1 молекул имеют энергию u_1 каждая, N_2 молекул — энергию u_2 и т. д., где u_1, u_2, . . . — энергетические уровни данной молекулярной системы (т. е. возможные значения энергии ее молекул), причем вследствие того, что рассматриваемое микросостояние отвечает одному и тому же макроскопическому состоянию системы с общей энергией U, сумма энергий всех N молекул должна быть одна и та же и равна U, т. е.

$$\sum u_j N_j = U.$$

Сумма всех N_j, конечно, равняется N, т. е. $\sum N_j = N$.

Различные микросостояния, характеризующиеся одними и теми же значениями чисел N_1, N_2, . . ., т. е. имеющие одинаковое распределение молекул по энергиям и различающиеся лишь составом (или номером, если представить себе, что все молекулы пронумерованы) молекул в группах разных энергий, физически неразличимы, во всех отношениях эквивалентны и должны рассматриваться как одно и то же молекулярное состояние. Общее число таких эквивалентных микросостояний может быть найдено следующим образом. Переставим, т. е. поменяем местами, две любые молекулы; в результате этого получим новое микросостояние, эквивалентное первому, если переставлены молекулы разных энергий, т. е. из разных энергетических групп.

Если же переставлены две молекулы внутри одной и той же группы, то нового микросостояния не получится; перестановка двух молекул внутри одной и той же группы приводит к микросостоянию, вполне тождественному с первоначальным. Из этого следует, что общее число различных эквивалентных микросостояний, обозначаемое в дальнейшем через W_{th}, будет

равно общему числу перестановок всех молекул $N!$, поделенному на число перестановок молекул внутри каждой из групп, которое равняется произведению $N_1!N_2!\ldots N_j!$, т. е.

$$W_{th} = \frac{N!}{N_1!\,N_2!\ldots N_j!\ldots}. \qquad (2.103)$$

Величину W_{th} по предложению Планка называют *термодинамической вероятностью*. Численное значение W_{th} больше единицы (и притом во много раз).

Термодинамическая вероятность W_{th} характеризует осуществимость определенного распределения молекул по энергиям, или, что то же самое, вероятность данного молекулярного состояния.

Действительно, вследствие полной хаотичности теплового движения молекул каждое из микросостояний, отвечая одному и тому же значению внутренней энергии системы, должно встречаться одинаково часто и является поэтому равновероятным. Если наблюдать систему, находящуюся в неизменных внешних условиях достаточно долго, то каждое из возможных микросостояний системы реализуется одинаковое число раз. Но это означает, что частота появления микросостояний с одинаковым распределением молекул по энергиям будет тем большей, чем больше число способов, которыми осуществляется данное распределение, т. е. чем больше термодинамическая вероятность этого микросостояния. Молекулярное состояние системы, которое достигается меньшим числом способов, т. е. имеет меньшую термодинамическую вероятность, будет встречаться менее часто и, следовательно, будет менее вероятным по сравнению с состоянием, которое может быть осуществлено бо́льшим числом способов и имеет соответственно бо́льшую термодинамическую вероятность W_{th}. Из этого следует, что состояние с максимальным значением термодинамической вероятности (это значение обозначается в дальнейшем через W^*_{th}) является наиболее часто — практически почти всегда [1] — встречающимся и представляет собой то, что мы называем равновесным состоянием системы. Все другие состояния системы, термодинамическая вероятность которых меньше максимальной, являются с этой точки зрения неравновесными состояниями системы.

Отношение термодинамической вероятности данного молекулярного состояния системы к общему числу возможных микросостояний системы, т. е. к сумме всех W_{th}, представляет собой вероятность W данного молекулярного состояния системы; очевидно, что $W < 1$.

Необходимость введения понятия вероятности состояний молекулярной системы и использования законов теории вероятностей для анализа свойств молекулярных систем вытекает из того факта, что начальные состояния молекул при том огромном числе их, в каком они имеются во всех телах, распределены по законам случая и, следовательно, другого, невероятностного или нестатистического метода описания поведения молекулярных систем быть не может; количественные особенности молекулярного движения переходят здесь в новые качественные закономерности.

Зная вероятность W или термодинамическую вероятность W_{th} каждого из молекулярных состояний системы, легко вычислить среднее значение любой величины, зависящей от состояния системы. Пусть B — некоторая физическая величина, зависящая от координат и импульсов молекул данной системы; среднее значение этой величины

$$\overline{B} = \sum B(p,\ q)\,W = \frac{\sum B(p,\ q)\,W_{th}}{\sum W_{th}},$$

где суммирование производится по всем возможным молекулярным состояниям системы.

Формула Больцмана. Между значением энтропии S системы в данном равновесном состоянии и максимальной термодинамической вероятностью W^*_{th}, которая, как было показано выше, характеризует равновесное состояние системы, существует вполне определенное соотношение. Чтобы установить это соотношение, рассмотрим равновесный изотермический процесс изменения состояния системы. В результате этого процесса произойдет, во-первых, увеличение объема системы от V до $V + dV$, что приведет к изменению внутренней энергии системы на величину произведенной при этом работы $dL = pdV$, взятой с обратным знаком; во-вторых, изменится распределение молекул по энергиям, что вызовет некоторое дополнительное изменение внутренней энергии системы.

Так как энергия каждого микросостояния та же, что и вся внутренняя энергия U системы, то, очевидно, изменение внутренней энергии dU при изменении числа микросостояний на dW^*_{th} будет пропорционально относительному изменению числа микросостояний, т. е. дифференциалу dW^*_{th}, деленному на W^*_{th}, и равно $f\,dW^*_{th}/W^*_{th}$. Множитель f введен здесь из соображений размерности. Поскольку рассматривается изотермический процесс, значение f будет

[1] Значение максимальной термодинамической вероятности W^*_{th}, как показывает анализ выражения для W_{th}, во много раз превосходит значение W_{th} для всех других молекулярных состояний, так что сумма всех термодинамических вероятностей $\sum W_{th}$ практически не отличается от W^*_{th}.

зависеть от T; но из величин, включающих в себя T, имеется только одна с размерностью энергии, а именно произведение kT, где k — константа Больцмана.

Таким образом, из соображений размерности вытекает, что $f = kT$, и, следовательно, полное изменение внутренней энергии молекулярной системы при изотермическом процессе

$$dU = \frac{kT}{W^*_{th}} dW^*_{th} - p\,dV.$$

Но согласно первому началу термодинамики

$$dU = dQ - p\,dV.$$

Подставив сюда найденное значение dU, получим

$$dQ = \frac{kT}{W^*_{th}} dW^*_{th}. \qquad (2.104)$$

Из этого следует, что поглощенная системой теплота есть часть подведенной извне энергии, которая затрачивается на изменение распределения молекул по энергиям, или, другими словами, связана с перераспределением вероятностей микросостояний. При равновесном процессе $dQ = T\,dS$. Следовательно,

$$dS = \frac{k}{W^*_{th}} dW^*_{th},$$

и соответственно

$$S = k \ln W^*_{th}.$$

В изолированной системе любое из состояний как равновесное, так и неравновесное соответствует одному и тому же значению внутренней энергии. Поэтому полученная формула для S может быть распространена и на неравновесные состояния изолированной системы, т. е. в любом состоянии

$$S = k \ln W_{th}. \qquad (2.105)$$

Из этого следует, что энтропия знакопостоянна, а именно всегда положительна, поскольку $W_{th} > 1$.

Вместо W_{th} в формулу для S можно подставлять значение вероятности W для данного состояния системы, поскольку в изолированной системе вследствие неизменности U значения W и W_{th} различаются только постоянным множителем. Таким образом,

$$S = k \ln W + \text{const}, \qquad (2.106)$$

т. е. *энтропия изолированной системы в каком-либо состоянии* (безразлично, равновесном или неравновесном) *пропорциональна натуральному логарифму вероятности данного состояния.*

Соотношение (2.105) называется *формулой Больцмана.*

Из уравнения (2.106) вытекает, что энтропия S является аддитивной величиной. Чтобы убедиться в этом, рассмотрим сложную систему, состоящую из нескольких, например двух, независимых частей. Вероятность W данного состояния сложной системы, при котором первая часть ее находится в состоянии с вероятностью W_{I}, а вторая часть — с вероятностью W_{II}, будет вследствие независимости отдельных частей системы равна произведению вероятностей состояний обеих частей, так что

$$\ln W = \ln W_{\text{I}} + \ln W_{\text{II}}$$

и, следовательно,

$$S = S_{\text{I}} + S_{\text{II}}.$$

Статистическая формулировка второго начала термодинамики. Предположим, что изолированная система находилась вначале в неравновесном состоянии, вероятность которого есть W_1. По истечении некоторого промежутка времени система перейдет из неравновесного состояния в равновесное, характеризующееся максимальной величиной вероятности W_2. При этом переходе из менее вероятного состояния в более вероятное энтропия системы возрастает согласно формуле Больцмана на

$$S_2 - S_1 = k \ln \frac{W_2}{W_1}.$$

Так как $W_2 > W_1$, то $S_2 - S_1 > 0$, т. е. энтропия системы будет иметь в состоянии равновесия максимальное значение. Таким образом, если изолированная система находится в неравновесном состоянии, то вероятность этого состояния и энтропия системы в этом состоянии не будут иметь наибольшего возможного значения. Наиболее вероятным процессом изменения состояния в этом случае является процесс, при котором энтропия системы возрастает, т. е. $\Delta S > 0$. Если система находится в состоянии равновесия, то наиболее вероятными будут процессы, при которых энтропия системы не меняется; значение энтропии при этом является максимальным.

Из сопоставления указанных выводов со вторым началом термодинамики видна их эквивалентность. Различие в статистической и феноменологической формулировках второго начала состоит в следующем. Статистическая формулировка второго начала утверждает, что в замкнутой системе процессы, сопровождающиеся возрастанием энтропии, являются наиболее вероятными, тогда как феноменологическая формулировка считает такие процессы единственно возможными. Это различие весьма существенно: статистическая формулировка второго начала термодинамики не только не отрицает, но, напротив, предполагает возможность процессов, в результате которых система переходит из более вероятных состояний в менее вероятные, а энтропия уменьшается, тогда как феноменологическая формулировка полностью исключает возможность подобных процессов.

Из статистического толкования второго начала следует, что увеличение энтропии изолированной системы отражает лишь наиболее вероятные, но не все возможные направления действительных процессов. Как бы ни мала была вероятность какого-либо процесса, приводящего к уменьшению энтропии, все же этот процесс когда-либо, а именно через достаточно большой промежуток времени, произойдет.

Изменение состояния изолированной системы за какой-либо определенный и притом достаточно большой промежуток времени, естественно, не может не быть аналогичным (конечно, только в самом общем плане) изменению состояния ее в любой из предшествующих промежутков времени равной величины (если только составляющие систему частицы, рассматриваемые в самом широком смысле как структурные элементы системы, не меняются, т. е. не превращаются беспредельно друг в друга и в новые частицы). Вследствие этого каждое из состояний системы повторяется (в более или менее сходной форме) с частотой тем большей, чем больше вероятность данного состояния. Поэтому изменение энтропии изолированной системы протекает во времени так, как показано на рис. 2.34.

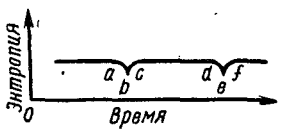


Рис. 2.34. Изменение энтропии изолированной системы конечных размеров за очень большие промежутки времени

Подавляющее время система находится в равновесном состоянии, отвечающем максимальному значению энтропии системы; отклонившись от этого состояния, система возвращается к нему, причем если наблюдать систему достаточно долго, то случаи увеличения и уменьшения энтропии будут встречаться одинаково часто. При этом время повторяемости какого-либо отклонения системы от равновесного состояния тем больше, чем меньше вероятность данного неравновесного состояния, и быстро возрастает с увеличением размеров системы. Для обычных условий оно настолько велико, что требуются практически недостижимые промежутки времени для того, чтобы наблюдать обращение какого-либо из макроскопических процессов. Вследствие этого процессы, являющиеся необратимыми с точки зрения обычной (феноменологической) термодинамики, будут представляться практически необратимыми и со статистической точки зрения.

Указанное обстоятельство сближает обе формулировки второго начала термодинамики и практически снимает отмеченное выше их различие.

В статистической трактовке второе начало термодинамики является выражением статистических закономерностей, проявляющихся в физических системах, состоящих из огромного числа молекул. Этим второе начало термодинамики принципиально отличается от закона сохранения и превращения энергии, имеющего абсолютный, универсальный характер и действительного для всех физических явлений независимо от их масштаба.

Уместно отметить, что статистическое толкование второго начала термодинамики служит опровержением теории тепловой смерти Вселенной. Если бы даже обычная термодинамика и статистика и были применимы к таким огромным системам, какой является Вселенная, то и тогда на их основании нельзя сделать вывода о неизбежности тепловой смерти Вселенной. Действительно, в такой системе должны были бы происходить флуктуации, размеры которых, определяемые масштабом Вселенной, могли бы быть весьма значительными, по крайней мере по сравнению с земными размерами. Больцман, впервые рассмотревший этот вопрос, высказал предположение, что наблюдаемое неравновесное состояние доступной нам части Вселенной является результатом происшедшей здесь флуктуации гигантского размера, причем в остальных частях Вселенной имеет место тепловое равновесие. После того как эта флуктуация рассеется, процессы во Вселенной примут обратимый характер, такой же, какой они имели до возникновения флуктуации.

Несмотря в общем на прогрессивный характер идей Больцмана, необходимо все же указать на недостаточность и известную метафизичность его флуктуационной гипотезы. Недостаток этой гипотезы заключается в том, что предполагаемая гигантская флуктуация слишком маловероятна для того, чтобы она осуществилась. Метафизичность же ее видна из следующего. Согласно этой гипотезе все развитие Вселенной сводится к случайным отклонениям (флуктуациям) от состояния термодинамического равновесия, в котором пребывает Вселенная. На самом деле это, конечно, не так. Развитие Вселенной есть непрерывный сложный процесс движения по восходящей линии, сопровождающийся качественными превращениями, примером которых является образование новых звездных систем. Поэтому не может быть предполагаемого Больцманом неизменного исходного равновесного состояния Вселенной; для нее само понятие термодинамического равновесия лишено смысла. Вселенная в целом всегда неравновесна; она развивается необратимо без стремления перейти в состояние равновесия. Это отно-

сится ко всей Вселенной в целом; в отдельных частях ее развитие может происходить как необратимо, так и обратимо.

Статистическое толкование третьего начала термодинамики. Из формулы Больцмана вытекает правильный вывод об обращении энтропии в нуль при $T \to 0$, если только учесть особенности поведения молекулярных систем в области абсолютного нуля. Действительно, при $T \to 0$ молекулярная система переходит в свое наинизшее энергетическое состояние, так что вероятность состояния становится равной единице и, следовательно, энтропия обращается в нуль. Другими словами, при $T = 0$ молекулярная система переходит от беспорядка к полному порядку, а так как энтропия есть мера беспорядка, то при $T = 0$ она должна обратиться в нуль.

Статистическое толкование состояний с отрицательными абсолютными температурами. Статистическое рассмотрение приводит к достаточно наглядному представлению состояний с отрицательными абсолютными температурами.

Состояния с отрицательными абсолютными температурами были впервые обнаружены в опытах с кристаллами фтористого лития. Если рассматривать систему ядерных спинов этого кристалла, то при наложении магнитного поля большинство спинов ориентируется по полю, а незначительное число их из-за взаимодействия друг с другом — против поля. При быстром изменении направления магнитного поля не все спины успевают переориентироваться, и поэтому в течение некоторого (вообще очень малого) промежутка времени большинство спинов оказываются ориентированными против магнитного поля, т. е. распределены по энергетическим уровням так, что на уровне с большей энергией число спинов больше, чем на более низком энергетическом уровне.

Пусть энергия ядерного спина в магнитном поле равняется u_1 при ориентации по направлению магнитного поля и u_2 при ориентации против поля; очевидно, что $u_2 > u_1$. Если число ядерных спинов есть n, причем n_1 из них ориентированы по полю, а n_2 против поля, то общая энергия ядерных спинов (в пренебрежении энергией их взаимодействия)

$$U = n_1 u_1 + n_2 u_2.$$

Заметим, что хотя взаимодействие спинов не вносит заметного вклада в выражение энергии, оно имеет существенное значение в том смысле, что может привести и удержать на некоторое время систему с указанным выше распределением спинов, благодаря чему рассматриваемое состояние может считаться статистически равновесным, а следовательно, и подчиняющимся соотношениям статистической термодинамики. Указанный вывод вытекает из соотношения времен спин—спиновой и спин — решеточной релаксации: первое имеет порядок 10^{-5} *сек*, а второе 10^2 *сек*. Соответственно этому система спинов в промежутке времени от 10^{-5} до 10^2 *сек* после перемены направления магнитного поля может рассматриваться как находящаяся в статистическом равновесии. Вообще же состояние спинов, ориентированных против поля, является, конечно, неравновесным и через 10^2 *сек* разрушается, т. е. переходит в полностью равновесное.

Термодинамическая вероятность состояния системы, при котором n_1 спинов ориентированы по полю, а n_2 против поля,

$$W_{th} = \frac{n!}{n_1!\, n_2!},$$

а энтропия системы согласно формуле Больцмана

$$S = k \ln \frac{n!}{n_1!\, n_2!}$$

или, учитывая, что по теореме Стирлинга $\ln n! = n \ln n - n$,

$$S = k\,(n \ln n - n_1 \ln n_1 - n_2 \ln n_2).$$

Абсолютная температура системы, равная частной производной $\frac{\partial U}{\partial S}$, как легко видеть, составит

$$T = \frac{u_2 - u_1}{k \ln \frac{n_1}{n_2}}.$$

При $n_1 > n_2$ абсолютная температура будет положительна; при $n_1 < n_2$ абсолютная температура окажется отрицательной.

Из рассмотренного случая вытекает следующий общий вывод относительно состояний с отрицательными абсолютными температурами.

Состояния с отрицательной абсолютной температурой могут наблюдаться только в таких системах, в которых внутренняя энергия U не может принимать значений, больших некоторой конечной величины U_a и меньших некоторой конечной величины U_0, т. е. ограничена значениями U_0 и U_a. Упомянутое выше состояние ядерных спинов некоторых парамагнитных тел во внешнем магнитном поле, когда спины в основном ориентированы против магнитного поля, представляет собой неравновесное в целом (но метастабильное или квазиравновесное по отношению к достаточно малому промежутку времени) состояние с отрицательной абсолютной температурой, а с ориентацией по полю — равновесное состояние с положительной абсолютной температурой.

Из приведенных выше соображений далее видно, что состояния при $T = \infty$ и $T = -\infty$ тождественны, так как они отвечают одним и тем же значениям $S = S_{\max}$ и U. Наоборот, состояния при $T = 0$ и $T = -0$ приводят к различным значениям внутренней энергии, а именно U_0 и U_a при одинаковых значениях $S = 0$ и $W_{th} = 1$ (поскольку при этом $n_1 = n$ или $n_2 = n$), и следовательно, существенно различаются; это находит свое выражение, в частности, в том, что между ними не может иметь места непрерывный переход.

Флуктуации. Случайные отклонения различных физических величин от их равновесных значений называются флуктуациями.

При флуктуации часть параметров, определяющих состояние системы, принимает значения, отличные от равновесных; пусть в состоянии равновесия эти параметры имеют значения a_j^*, при флуктуации $a_j \neq a_j^*$.

Рассмотрим малую флуктуацию в изолированной системе, состоящую в том, что некоторая малая часть этой системы незначительно отклоняется от равновесного состояния. Согласно формуле Больцмана вероятность какого-либо состояния изолированной системы

$$W = Ce^{\frac{S}{k}}.$$

где C — константа; S — энтропия всей системы.

При флуктуации энтропия системы изменяется от своего равновесного значения S^* до $S^* + \Delta S$, поэтому вероятность рассматриваемой флуктуации составит

$$W = Ce^{\frac{S^*}{k}} e^{\frac{\Delta S}{k}} = C' e^{\frac{\Delta S}{k}}.$$

Поскольку флуктуация представляет собой изменение состояния находившейся в равновесии системы, то она может характеризоваться работой, которая должна быть затрачена внешним источником работы для обратимого осуществления данного изменения состояния системы. Эта работа

$$L'_{\min} = \int (dU - T\,dS),$$

где интеграл берется по пути обратимого (квазистатического) перехода из состояния равновесия в состояние, достигаемое при флуктуации.

В рассматриваемом случае изолированной системы внутренняя энергия U и объем V системы имеют постоянное значение, а T вследствие малости флуктуации не отличается заметно от равновесной температуры T^*; поэтому

$$L'_{\min} = -T^* \Delta S.$$

Подставив отсюда значение ΔS в выражение для W, получим

$$W = C' e^{\frac{-L_{\min}}{kT^*}}. \qquad (2.107)$$

Это есть основное соотношение для определения вероятности флуктуаций.

Во всякой реальной молекулярной системе постоянно происходят флуктуации ее свойств. Относительная величина флуктуаций обратно пропорциональна корню квадратному из числа молекул, имеющихся в системе. Чтобы убедиться в этом, определим флуктуации температуры и объема подсистемы, составляющей небольшую часть однородной системы.

По отношению к данной подсистеме остальные части системы можно рассматривать как внешнюю среду, имеющую постоянные температуру T' и давление p'. Поэтому на основании выражения (2.97)

$$L'_{\min} = \Delta U - T' \Delta S + p' \Delta V.$$

Разложив ΔU в ряд по степеням ΔS и ΔV [с учетом уравнения (2.76)], получим

$$\Delta U = T' \Delta S - p' \Delta V + \frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V \Delta S^2 + 2\frac{\partial^2 U}{\partial S\,\partial V}\Delta S\,\Delta V + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S \Delta V^2\right].$$

С другой стороны,

$$\Delta T = \Delta\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V \Delta S + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S\,\partial V}\right)\Delta V;$$

$$-\Delta p = \Delta\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S\,\partial V}\right)\Delta S + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S \Delta V.$$

После подстановки значений ΔU, ΔS, Δp в выражение для $L'_{\min}$ будем иметь

$$L'_{\min} = \frac{1}{2}(\Delta T\,\Delta S - \Delta p\,\Delta V),$$

а на основании формулы (2.107)

$$W = C' e^{\frac{1}{2kT^*}(\Delta p\,\Delta V - \Delta T\,\Delta S)}.$$

Так как в переменных V, T

$$\Delta p = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \Delta V + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Delta T; \qquad \Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \partial V + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \Delta T,$$

а

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T,$$

то

$$W = C' e^{\frac{1}{2kT^*}\left[\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \Delta V^2 - \frac{C_V}{T^*}\Delta T^2\right]}.$$

Флуктуация величины Y, равная $y = Y - \overline{Y}$, характеризуется средним квадратом флуктуации $\overline{y^2}$. По определению среднего значения

$$\overline{Y} = \sum WY,$$

где

$$W = C' e^{\frac{S(y=0) - S(y)}{k}}.$$

Так как в равновесном состоянии S имеет максимум, то

$$\frac{\partial S(y=0)}{\partial y} = 0; \qquad \frac{\partial^2 S(y=0)}{\partial y^2} < 0.$$

Обозначим значение второй производной через b, тогда

$$S(y) = S(y=0) - \frac{b}{2} y^2; \qquad W = C' e^{-\frac{b}{2k} y^2}.$$

Имея в виду, что $\int\limits_{-\infty}^{\infty} W\,dy = 1$, а интеграл $\int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{b}{2k} y^2}\,dy = \sqrt{\frac{2\pi k}{b}}$, получаем

$$\overline{y^2} = \sqrt{\frac{b}{2\pi k}} \int\limits_{-\infty}^{\infty} y^2 e^{-\frac{b}{2k} y^2}\,dy = \frac{k}{b}.$$

Поэтому выражение для W может быть переписано в следующем виде:

$$W = \frac{1}{\sqrt{2\pi\overline{y^2}}} e^{-\frac{y^2}{2\overline{y^2}}}.$$

Это есть так называемое распределение Гаусса.
При флуктуациях двух статистически независимых величин

$$W \sim e^{-\frac{y_1^2}{2\overline{y_1^2}}} e^{-\frac{y_2^2}{2\overline{y_2^2}}}.$$

Сопоставив это выражение для W с ранее полученным

$$W = C' e^{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \frac{\Delta V^2}{2kT^*}} e^{-\frac{C_V \Delta T^2}{2kT^{*2}}},$$

убеждаемся, что $\overline{\Delta V\,\Delta T} = 0$, т. е. флуктуации температуры и объема статистически независимы.

Средний квадрат флуктуации температуры и объема (знак «*» опускаем) определяется по следующим формулам:

$$\overline{\Delta T^2} = \frac{kT^2}{C_V}; \qquad \overline{\Delta V^2} = -kT\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T.$$

Для одноатомного идеального газа

$$C_V = \frac{3}{2} kN,$$

а

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{V^2}{kNT^2},$$

поэтому

$$\sqrt{\frac{\overline{\Delta T^2}}{T^2}} = \sqrt{\frac{2}{3N}}; \quad \sqrt{\frac{\overline{\Delta V^2}}{V^2}} = \frac{1}{T\sqrt{N}},$$

т. е. относительные флуктуации изменяются с N как $\frac{1}{\sqrt{N}}$. Так как число молекул N в реальных физических системах огромно, то как сами флуктуации, так и вызываемые ими отклонения от предписываемого термодинамическими законами хода процессов будут ничтожно малы. Поэтому для всех обычных систем наиболее вероятное направление процесса всегда совпадает с действительным направлением его, т. е. является достоверным.

Статистическое рассмотрение различных процессов, происходящих в замкнутой системе, лишает понятие необратимости того абсолютного значения, которое оно получило в феноменологической термодинамике. Всякий действительный процесс, происходящий, например, в изолированной системе, является в принципе и необратимым, и обратимым, поскольку он может сопровождаться как возрастанием энтропии, так и уменьшением или сохранением ее на постоянном уровне, т. е. может быть обращен в любом направлении. Такой обращающийся характер действительных процессов основывается на строгой обратимости элементарных молекулярных, внутримолекулярных и внутриатомных движений. Однако вероятность обращения действительного процесса, т. е. вероятность того, что процесс изменения состояния изолированной системы пойдет не в сторону возрастания энтропии, а в сторону уменьшения ее, крайне мала. Поэтому, если процессы, противоречащие принципу необратимости, и встречаются в природе, то настолько редко и в таком ничтожном масштабе, что нисколько не лишают силы термодинамическую трактовку второго начала термодинамики и не обесценивают ее значения.

Как отмечалось выше, большие флуктуации системы имеют ничтожную вероятность; малые флуктуации являются более вероятными и наблюдаются во всех физических системах.

Классическим примером реально наблюдаемых флуктуаций является так называемое броуновское движение, состоящее в непрерывном хаотическом движении малых твердых или жидких частиц, взвешенных в газе или жидкости. Броуновское движение возникает вследствие того, что сумма импульсов от ударов молекул среды (т. е. газа или жидкости) о поверхность малой твердой частицы не равна нулю и с течением времени изменяется по закону случая как по величине, так и по направлению.

Под действием ударов молекул частица движется в разных направлениях, в том числе и снизу вверх. Броуновское движение частицы в направлении снизу вверх представляет собой кажущееся противоречие второму началу термодинамики (в его формальной феноменологической трактовке), так как при этом совершается работа против внешних сил (силы тяжести) при наличии одного источника теплоты — среды (газа или жидкости, находящихся в термодинамическом равновесии), а энтропия системы соответственно уменьшается.

Естественно, возникает вопрос, нельзя ли использовать флуктуации в физических системах для получения положительной работы, т. е. не имеется ли противоречия между статистической и феноменологической трактовками второго начала термодинамики в вопросе о возможности вечного двигателя второго рода.

Допустим, что может быть осуществлен механизм, например, поршень с кривошипом, который приводится в одностороннее движение флуктуациями плотности среды, находящейся в цилиндре под поршнем. При помощи такого рабочего механизма можно было бы извлекать из среды, находящейся в термодинамическом равновесии (т. е. имеющей повсюду одинаковую температуру), положительную работу. Легко убедиться, что в действительности осуществление подобного механизма невозможно. Это ясно, поскольку сам рабочий механизм, так же как и среда, подвержен в силу своей молекулярной структуры флуктуациям. Флуктуации плотности среды и механизма независимы и будут происходить в различные моменты времени в разных направлениях, так что если под действием флуктуаций среды поршень сместился вверх, то через некоторое время из-за собственных флуктуаций он сместится вниз, в результате чего среднее по времени смещение поршня окажется равным нулю. Поэтому будет равна нулю и работа, произведенная поршнем. Следовательно, использовать флуктуации для создания вечного двигателя второго рода невозможно и утверждение второго начала термодинамики о неосуществимости вечного двигателя второго рода сохраняет свою силу и при статистическом рассмотрении физических сил.

3.1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Функции состояния. Внутренняя энергия тела U, его энтальпия I и энтропия S являются функциями состояния; поэтому и любая комбинация U, I, S и термических параметров p, V, T будет представлять собой функцию состояния тела. Из всех этих комбинаций особое значение имеют те, посредством которых наиболее просто выражается работа, производимая телом при изменении его состояния.

Максимальная работа. Максимальная работа, как это было показано в § 2.11, производится при обратимом изменении состояния системы.

Максимальная полезная внешняя работа $L'_{\max}$ представляет собой работу, которую производит система над внешним теплоизолированным от системы объектом работы в обратимом процессе *1—2*. Работу, которую должен затратить внешний источник работы, чтобы вернуть систему из состояния *2* в исходное состояние *1* в тех же самых условиях, т. е. работу обратного обратимого процесса *2—1*, называют минимальной работой; при этом $L'_{\max} = -L'_{\min}$.

В самом общем случае $L'_{\max}$ состоит из двух частей: работы, связанной с изменением объема, и работы $L'_{(V)}$, не связанной с изменением объема.

В дальнейшем рассматриваются следующие два случая: 1) работа производится одиночным однородным телом при наличии источников тепла разной температуры; 2) работа производится телом, находящимся в окружающей среде, давление p' и температура T' которой неизменны.

Максимальная работа тела. Внешний объект работы (источник работы) предполагается теплоизолированным от тела, вследствие чего взаимодействие между телом и источником работы имеет исключительно механический характер; в каждой точке обратимого процесса источник работы оказывает на тело давление, в точности равное давлению тела.

Найдем выражение для максимальной работы, совершаемой телом при переходе из начального состояния *1* в конечное состояние *2* в условиях когда один из термодинамических параметров сохраняет неизменное значение.

Рассмотрим вначале обратимый изоэнтропический процесс изменения состояния тела, характеризующийся постоянством энтропии тела: $S = \text{const}$. В этом случае из первого и второго начал термодинамики

$$dQ = dU + pdV + dL_{(V)} = dI - V\,dp + dL_{(V)};$$

$$dQ = T\,dS$$

или, что то же самое из термодинамического тождества

$$T\,dS = dU + p\,dV + dL_{(V)} = dI - V\,dp + dL_{(V)}$$

следует

$$\left.\begin{aligned}(L + L_{(V)})_{S,\max} &= U_1 - U_2;\\ (L' + L_{(V)})_{S,\max} &= I_1 - I_2.\end{aligned}\right\} \qquad (3.1)$$

При $L_{(V)} = 0$

$$L_{S,\max} = U_1 - U_2; \quad L'_{S,\max} = I_1 - I_2.$$

Таким образом, при изоэнтропическом процессе максимальная работа изменения объема равняется убыли внутренней энергии, а максимальная полезная внешняя работа, связанная с изменением объема, равняется убыли энтальпии.

Определим теперь максимальную работу, производимую при изотермическом процессе, т. е. при $T = \text{const}$. Рассмотрим с этой целью обратимый

изотермический переход тела из начального состояния *1* в состояние *2* (как начальное, так и конечное состояния вследствие того, что рассматривается обратимый процесс, являются равновесными и характеризуются одним и тем же значением температуры), для осуществления которого может быть использован источник теплоты той же температуры, что и температура тела в начальном состоянии.

Составим из U, S, T следующее выражение:

$$F = U - TS. \tag{3.2}$$

Функцию состояния F называют *энергией Гельмгольца* (ранее она называлась свободной энергией).

Нетрудно убедиться, что убыль этой функции, т. е. разность $F_1 - F_2$, численно равна максимальной работе изменения объема, совершаемой телом при обратимом изотермическом переходе из начального состояния *1* в конечное состояние *2*. Действительно, согласно первому началу термодинамики

$$L = Q - (U_2 - U_1),$$

но вследствие обратимости процесса и постоянства температуры тела

$$Q = \int_1^2 T\,dS = T_1(S_2 - S_1).$$

Таким образом,

$$L_{T,\max} = (U - TS)_1 - (U - TS)_2$$

или

$$L_{T,\max} = F_1 - F_2. \tag{3.3}$$

Определим максимальную полезную внешнюю работу, которая может быть произведена телом над внешним объектом работы при обратимом изотермическом процессе.

Так как согласно первому началу термодинамики

$$L' = Q - (I_2 - I_1),$$

а при обратимом изотермическом процессе

$$Q = T_1(S_2 - S_1),$$

то

$$L'_{T,\max} = (I - TS)_1 - (I - TS)_2.$$

Величину $I - TS$, представляющую собой функцию состояния, называют энергией Гиббса (изобарным потенциалом) и обозначают через Φ:

$$\Phi = I - TS. \tag{3.4}$$

Как мы только что убедились,

$$L'_{T,\max} = \Phi_1 - \Phi_2, \tag{3.5}$$

т. е. *максимальная полезная внешняя работа при изотермическом процессе равняется убыли энергии Гиббса.*

Максимальная работа, производимая находящимся в окружающей среде телом. Если тело находится в окружающей среде, температура и давление которой постоянны и равны T', p', то полезная внешняя работа, которая может быть произведена телом в процессе *1—2* над внешним объектом работы, согласно уравнению (2.96) составляет

$$L' = U_1 - U_2 - T'(S_1 - S_2) + p'(V_1 - V_2) - T'\Delta S^*,$$

где U, S, V — соответственно внутренняя энергия, энтропия и объем тела; $U^* = U + U'$, $S^* = S + S'$, $V^* = V + V'$ — соответственно внутренняя энергия, энтропия и объем всей системы в целом, т. е. тела и окружающей среды.

Максимальная работа L'_{max} производится телом при обратимом проведении процесса *1—2*, когда $\Delta S^* = 0$; она равняется взятой с обратным знаком минимальной работе L'_{min}, т. е.

$$L'_{max} = -L'_{min} = U_1 - U_2 - T'(S_1 - S_2) + p'(V_1 - V_2). \quad (3.6)$$

При этом предполагается, что вся работа над внешним объектом (источником) работы производится только телом; окружающая среда с внешним источником работы не взаимодействует и внешней полезной работы не совершает. Соответственно этому при обратимом изменении состояния окружающей среды на основании термодинамического тождества имеем

$$T'(S'_2 - S'_1) = U'_2 - U'_1 + p'(V'_2 - V'_1).$$

Так как при $\Delta S^* = 0$ изменение энтропии окружающей среды и тела связано соотношением $S'_2 - S'_1 = -(S_2 - S_1)$, а по условию постоянства объема всей системы в целом $V'_2 - V'_1 = -(V_2 - V_1)$, то это соотношение может быть переписано в виде

$$U'_1 - U'_2 = -T'(S_1 - S_2) + p'(V_1 - V_2). \quad (3.7)$$

Определим теперь полезную внешнюю работу, производимую адиабатически изолированной системой, которую составляет тело вместе с окружающей средой.

Изолированная система имеет постоянный объем, и поэтому вся производимая ею полезная внешняя работа не связана с изменением объема.

Обратимое изменение состояния сложной изолированной системы означает следующее. Изолированная система состоит в самом общем случае из отдельных, отличающихся друг от друга частей (например, по температуре, давлению, составу и т. д.), которые в общем случае могут быть даже не связаны между собой. Энтропия, внутренняя энергия и объем системы в целом равны соответственно сумме энтропий, внутренних энергий и объемов, составляющих систему частей. Когда температура, давление, состав или какие-либо другие свойства разных частей системы различны, то состояние системы не является, естественно, состоянием полного термодинамического равновесия и должно поддерживаться действием различных регуляторов: адиабатических перегородок, жестких стенок, полупроницаемых перегородок и т. п. Если действие регуляторов осуществляется достаточно медленно, т. е. квазистатически, так чтобы в любой момент времени каждая из частей системы находилась в локальном равновесии, а общая энтропия и объем системы сохраняли неизменные значения, то состояние системы будет изменяться обратимым образом.

Подставив в уравнение (3.6) значение $-T'(S_1 - S_2) + p'(V_1 - V_2)$, равное, как было показано выше, $U'_1 - U'_2$, убеждаемся, что максимальная полезная внешняя работа адиабатически изолированной системы равняется убыли внутренней энергии системы:

$$L'_{S,\,V,\,max} = (U + U')_1 - (U + U')_2. \quad (3.8)$$

Величина $L'_{S,\,V,\,max}$ представляет собой максимальную полезную внешнюю работу адиабатически изолированной системы при обратимом изменении ее состояния, когда объем V^* и энтропия S^* системы сохраняют неизменное значение.

Из термодинамического тождества можно получить также выражение для максимальной полезной внешней работы в том случае, когда при обратимом изменении состояния системы не меняются величины V^* и U^*:

$$L'_{U,\,V,\,max} = T'(S + S')_2 - T'(S + S')_1. \quad (3.9)$$

Найдем теперь работу, производимую телом при изоэнтропическом процессе. Если состояние тела, находящегося в окружающей среде, изменяется

изоэнтропически, то $S_2 = S_1$, и поэтому согласно уравнению (3.6) максимальная полезная внешняя работа тела

$$L'_{S,\,\max} = U_1 - U_2 + p'(V_1 - V_2). \tag{3.10}$$

Если давление тела при изоэнтропическом процессе не меняется и равняется давлению окружающей среды, т. е. $p = p'$, то на основании выражения (3.10)

$$L'_{S,\,p,\,\max} = I_1 - I_2. \tag{3.11}$$

Выражение (3.11) сохраняет свою силу и в том случае, если давление тела в начальном и конечном состояниях равно давлению окружающей среды $p_1 = p'$, $p_2 = p'$, а в промежуточных состояниях $p \neq p'$, т. е. тело в начальном и конечном состояниях находится в равновесии с окружающей средой, а в промежуточных состояниях равновесие между телом и средой отсутствует.

Поскольку тело вместе с окружающей средой представляют собой адиабатически изолированную систему, то уравнение (3.11) определяет также полезную внешнюю работу адиабатически изолированной системы при условии $S = \text{const}$, $p' = \text{const}$.

Вычислим, далее, работу, производимую телом в изотермическом процессе, когда температура тела равна температуре окружающей среды, т. е. $T = T'$. Если к тому же объем тела не меняется, т. е. $V = \text{const}$, то согласно выражению (3.6)

$$L'_{T,\,V,\,\max} = (U - TS)_1 - (U - TS)_2 = F_1 - F_2. \tag{3.12}$$

Ясно, что при $V = \text{const}$ полезная внешняя работа не связана с изменением объема тела, т. е. равна $L_{(V)}$.

Выражение (3.12) справедливо и в том случае, когда в промежуточных состояниях $T \neq T'$ и $V \neq \text{const}$, но в конечном и начальном состояниях $T_2 = T_1 = T'$, $V_2 = V_1$.

Если неизменно давление тела, а температура тела равна температуре окружающей среды (или если в начальном и конечном состояниях $T_1 = T_2 = T'$, $p_1 = p_2 = p'$), то

$$L'_{T,\,p,\,\max} = \Phi_1 - \Phi_2. \tag{3.13}$$

Максимальная работа при переходе тела в состояние равновесия с окружающей средой. Найдем максимальную полезную внешнюю работу, производимую телом над внешним объектом работы при переходе тела из начального состояния *1* (которое предполагается равновесным) в состояние 0 равновесия с внешней средой, имеющей постоянные температуру T' и давление p'. Как было показано в разделе 2.11, обратимый переход из состояния *1* в состояние *2* в этом случае состоит из обратимого изоэнтропического процесса и затем обратимого изотермического процесса при температуре внешней среды. Полезная внешняя работа, производимая при этом обратимом переходе, на основании первого и второго начал термодинамики

$$L'_{0,\,\max} = I_1 - I_0 - T'(S_1 - S_0)$$

или

$$L'_{0,\,\max} = \mathcal{Э}_1 - \mathcal{Э}_2, \tag{3.14}$$

где $\mathcal{Э} = I - T'S$ есть *эксергия*.

Эксергия не является однозначной функцией состояния тела. Действительно, в том же самом состоянии тело будет иметь различное значение эксергии в зависимости от температуры T' окружающей среды. Поэтому величина $\mathcal{Э}$ является по существу вспомогательной; введение ее обусловлено лишь некоторым удобством при расчетах, связанных с техническими приложениями.

Термодинамические потенциалы. По аналогии с механикой, где работа в поле консервативных сил численно равняется разности потенциалов в начальной и конечной точках, функции $U(V, S)$, $I(p, S)$, $F(T, V)$, $\Phi(p, T)$,

разность значений которых в двух состояниях представляет собой согласно выражениям (3.1)—(3.13) максимальную полезную внешнюю работу, производимую системой при обратимом переходе в соответствующих условиях из одного состояния в другое, получили название *термодинамических потенциалов*. Каждый из термодинамических потенциалов является однозначной функцией состояния системы.

В термодинамике понятие термодинамического потенциала относят ко всей системе в целом (тогда как в физике обычно имеют дело с удельным потенциалом).

Произведение TS называют иногда «связанной энергией». Это название станет понятным, если вспомнить, что при обратимом изотермическом процессе вся работа совершается за счет энергии Гельмгольца F, а величина $-TS$, составляющая вместе с F внутреннюю энергию тела, в работу не преобразуется.

Общее выражение для работы процесса. В случае необратимого процесса полезная внешняя работа меньше максимальной полезной внешней работы, производимой в тех же условиях между теми же начальным и конечным состояниями. Поэтому из уравнений (3.1), (3.3) и (3.5) для одиночного тела имеем

$$\left.\begin{aligned} L'_S &\leqslant I_1 - I_2; \\ L_T &\leqslant F_1 - F_2; \\ L'_T &\leqslant \Phi_1 - \Phi_2, \end{aligned}\right\} \tag{3.15}$$

из уравнений (3.8), (3.9) и (3.11) для адиабатическо-изолированной системы

$$\left.\begin{aligned} L'_{S,\,V} &\leqslant U_1 - U_2; \\ L'_{U,\,V} &\leqslant -T'(S_1 - S_2); \\ L'_{S,\,p} &\leqslant I_1 - I_2; \end{aligned}\right\} \tag{3.16}$$

и из уравнений (3.10), (3.11), (3.12) и (3.13) для тела, находящегося в окружающей среде с постоянными T', p',

$$\left.\begin{aligned} L'_{S,\,\bar{V}} &\leqslant U_1 - U_2; \\ L'_{S,\,p} &\leqslant I_1 - I_2; \\ L'_{V,\,T} &\leqslant F_1 - F_2; \\ L'_{p,\,T} &\leqslant \Phi_1 - \Phi_2. \end{aligned}\right\} \tag{3.17}$$

В этих уравнениях знак равенства относится к обратимым процессам, а знак «меньше» — к необратимым.

Если полезная внешняя работа системы связана только с изменением объема, т. е. $L_{(V)} = 0$, то $L'_{S,\,V} = 0$, $L'_{U,\,V} = 0$ и, следовательно, адиабатически изолированная система (при $L_{(V)} = 0$ такая система является изолированной) никакой полезной внешней работы не производит. Поэтому для изолированной системы

$$0 \leqslant -(S_1 - S_2)_{U,V}; \qquad 0 \leqslant (U_1 - U_2)_{S,V}. \tag{3.18}$$

Для тела, находящегося в окружающей среде с постоянными T', p', при $L_{(V)} = 0$, полезная внешняя работа не производится, так что

$$\left.\begin{aligned} 0 &\leqslant (U_1 - U_2)_{S,\,V}; \\ 0 &\leqslant (I_1 - I_2)_{S,\,p}; \\ 0 &\leqslant (F_1 - F_2)_{V,\,T}; \\ 0 &\leqslant (\Phi_1 - \Phi_2)_{p,\,T}. \end{aligned}\right\} \tag{3.19}$$

Для того чтобы можно было воспользоваться этими неравенствами, достаточно знать значения U, I, S, F, Φ в начальном и конечном состояниях; в остальных точках процесса эти величины могут быть неизвестны или даже неопределенны.

При этом, однако, возникает вопрос, что следует понимать под U, I, S, F, Φ в общем случае необратимого процесса, когда состояние самого тела не является равновесным и, кроме того, отсутствует равновесие между телом и окружающей средой. Очевидно, что объем тела V сохраняет свое значение как параметр состояния и в случае неравновесных состояний; то же самое относится к внутренней энергии тела U и его энтропии S. Энтальпия I представляет собой сумму внутренних энергий тела и находящегося с ним в механическом взаимодействии внешнего теплоизолированного источника работы и поэтому также должна иметь в неравновесном состоянии тела вполне определенное значение. Другие параметры, в частности давление p и температура T, при неравновесном состоянии могут не иметь определенного значения (вспомним, что при отсутствии равновесия температура и давление в разных частях тела могут быть различными). Чтобы устранить эту неопределенность, обычно предполагают, что начальное и конечное состояния тела являются равновесными (т. е. тело находится в этих состояниях в равновесии, причем не обязательно, чтобы имело место также равновесие с окружающей средой).

Изменение термодинамических потенциалов системы. Неравенства (3.18), (3.19) определяют направление, в котором изменяются термодинамические потенциалы системы, не производящей полезной внешней работы над внешним объектом работы.

Из этих неравенств вытекают следующие утверждения:

В изолированной системе с постоянными объемом и внутренней энергией энтропия не может убывать, т. е.

$$(S_2 - S_1)_{U, V} \geqslant 0.$$

Указанное неравенство выражает второе начало термодинамики для изолированной системы.

В изолированной системе с постоянными объемом и энтропией внутренняя энергия не может возрастать, т. е.

$$(U_2 - U_1)_{S, V} \leqslant 0.$$

Заметим, что требованиям $V = \text{const}$, $S = \text{const}$, когда рассматриваемая система однородна, будут отвечать только неравновесные процессы. Равновесные процессы в этом случае невозможны, поскольку состояние равновесия однородной системы вполне определяется заданием двух независимых параметров, и поэтому требования $V = \text{const}$, $S = \text{const}$ означали бы нахождение однородной системы в равновесии, т. е. отсутствие процесса. Для неоднородной системы требованиям $V = \text{const}$, $S = \text{const}$ отвечают как неравновесные, так и равновесные процессы [1].

В системе с постоянными давлениями и энтропией энтальпия не может возрастать, т. е.

$$(I_2 - I_1)_{p, S} \leqslant 0.$$

В системе с постоянными объемом и температурой энергия Гельмгольца не может возрастать, т. е.

$$(F_2 - F_1)_{T, V} \leqslant 0.$$

В системе с постоянными давлением и температурой энергия Гиббса (изобарный потенциал) не может возрастать, т. е.

$$(\Phi_2 - \Phi_1)_{p, T} \leqslant 0.$$

[1] Сказанное относится не только к процессу с постоянными V и S, но и к любому другому процессу, при котором два параметра имеют постоянные значения.

Заметим, что перечисленные выше условия (кроме первого) сохраняют свою силу и для систем, в которых соответственно объем или давление, или объем и температура, или давление и температура не являются постоянными в течение всего процесса, но лишь имеют одно и то же значение в начале и конце процесса.

Данные об изменении термодинамических потенциалов закрытых систем систематизированы в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Изменение термодинамических потенциалов закрытых систем (в процессах, когда не производится полезная внешняя работа)

Система	Изменение термодинамического потенциала
Изолированная с постоянной энтропией и постоянным объемом ($dQ = 0$, $dS = 0$, $dV = 0$)	$dU_{S,V} \leqslant 0$
Адиабатически изолированная с постоянными энтропией и внешним давлением ($dQ = 0$, $dS = 0$, $dp' = 0$)	$dI_{S,p'} \leqslant 0$
С постоянными температурой и объемом ($dT = 0$, $dV = 0$)	$dF_{T,V} \leqslant 0$
С постоянными температурой и внешним давлением ($dT = 0$, $dp' = 0$)	$d\Phi_{T,p'} \leqslant 0$

Характеристические функции. Из выражений для дифференциалов функций U, I, F и Φ (при $L_{(V)} = 0$)

$$dU = T\,dS - p\,dV; \quad dI = T\,dS + V\,dp;$$

$$dF = -p\,dV - S\,dT; \quad d\Phi = V\,dp - S\,dT$$

вытекают следующие равенства:

$$\left.\begin{aligned} T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V;\ p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S;\ T = \left(\frac{\partial I}{\partial S}\right)_p;\ V = \left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_S; \\ p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T;\ S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V;\ V = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_T;\ S = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p. \end{aligned}\right\} \qquad (3.20)$$

Из уравнений (3.20) видно, что частные производные от функций $U(V, S)$, $I(p, S)$, $F(V, T)$, $\Phi(p, T)$ по соответствующим переменным выражают физические свойства вещества, а именно температуру, давление, объем, энтропию (а следовательно, и теплоемкость) тела.

Зная одну из этих функций, т. е. аналитическое выражение ее через соответствующие независимые переменные, всегда можно определить в явной форме все другие термодинамические величины, характеризующие рассматриваемую систему (в том числе термодинамические потенциалы), а также теплоемкости C_p и C_V. Для этого достаточно продифференцировать характеристическую функцию по соответствующим переменным; в частности, второе и третье, шестое и седьмое из уравнений (3.20), определяющие p как функцию T и V или V как функцию p и T, представляют собой уравнение состояния однородного тела в разных переменных.

Проиллюстрируем сказанное следующим примером. Допустим, что задано аналитическое выражение энергии Гельмгольца F в виде функции T и V. Продифференцировав F по V при $T = \text{const}$ и по T при $V = \text{const}$, найдем на основании уравнений (3.20) выражения для давления p и энтропии S.

Разность $F - T\,(\partial F/\partial T)_V$ дает значение внутренней энергии U, а разность $F - T\,(\partial F/\partial T)_V - V\,(\partial F/\partial V)_T$ — значение энтальпии I. Теплоемкость C_V определяется путем двукратного дифференцирования F по T при $V = \text{const}$ и равняется $-T\,(\partial^2 F/\partial T^2)_V$.

Термодинамические потенциалы двухпараметрической системы $U(V, S)$; $I(p, S)$; $F(V, T)$, $\Phi(p, T)$ и энтропия $S(V, U)$ называются характеристическими функциями.

Понятие характеристических функций сохраняет силу и для многопараметрических систем.

Характеристическая функция представляет собой, таким образом, заданную в соответствующих переменных функцию состояния системы, с помощью которой могут быть выражены (путем комбинаций самой характеристической функции, ее частных производных и параметров) все свойства системы.

Путем перекрестного дифференцирования величин, стоящих рядом в горизонтальных строках уравнений (3.20) [например, $(\partial T/\partial V)_S = \partial^2 U/\partial S \partial V$ и $(\partial p/\partial S)_V = -\partial^2 U/\partial V \partial S$], получаются так называемые соотношения Максвелла:

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V &= -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S; \quad \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S; \\ \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V &= \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T; \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T. \end{aligned}\right\} \tag{3.21}$$

В табл. 3.2 в систематизированном виде приведены основные свойства характеристических функций.

Таблица 3.2

Характеристические фуикции

Независимые переменные	Характеристическая функция	Выражение для работы	Первые производные характеристической функции	Основные термодинамические соотношения
V, S, G	Внутренняя энергия U	$L_{S\,\max} = U_1 - U_2$ $L'_{S, V\,\max} = U_1 - U_2$	$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, G} = -p;$ $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, G} = T;$ $\left(\frac{\partial U}{\partial G_j}\right)_{S, V} = \varphi_j$	$\left(\frac{dp}{\partial S}\right)_V = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$
p, S, G	Энтальпия $I = U + pV$	$L'_{S\,\max} = I_1 - I_2$	$\left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_{S, G} = V;$ $\left(\frac{\partial I}{\partial S}\right)_{p, G} = T;$ $\left(\frac{\partial I}{\partial G_j}\right)_{S, p} = \varphi_j$	$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S$
V, T, G	Энергия Гельмгольца (свободная энергия) $F = U - TS$	$L_{T\,\max} = F_1 - F_2;$ $L'_{V, T\,\max} = F_1 - F_2$	$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V, G} = -S;$ $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T, G} = -p;$ $\left(\frac{\partial F}{\partial G_j}\right)_{V, T} = \varphi_j$	$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$
p, T, G	Энергия Гиббса (изобарный потенциал) $\Phi = I - TS$	$L'_{T\,\max} = \Phi_1 - \Phi_2;$ $L'_{p, T\,\max} = \Phi_1 - \Phi_2$	$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_{T, G} = V;$ $\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_{p, G} = -S;$ $\left(\frac{\partial \Phi}{\partial G_j}\right)_{p, T} = \varphi_j$	$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$

Независимые переменные	Характеристическая функция	Выражение для работы	Первые производные характеристической функции	Основные термодинамические соотношения
$V,\ T,\ \varphi$	Потенциал *открытой* системы [1] $\Omega = -pV$	$L_{\nu\,\max} = -(\Omega_2 - \Omega_2);$ $L_{V\,\max} = \Omega_1 - \Omega_2$	$\left(\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_{V,\varphi} = -S;$ $\left(\frac{\partial\Omega}{\partial V}\right)_{T,\varphi} = -p;$ $\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\varphi}\right)_{V,T} = -G$	—
$V,\ U,\ G$	Энтропия S	—	$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,G} = \frac{1}{T};$ $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,G} = \frac{p}{T};$ $\left(\frac{\partial S}{\partial G_j}\right)_{V,U} = -\frac{\varphi_j}{T}$	$\left(\frac{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}{\partial V}\right)_U = \left(\frac{\partial\left(\frac{p}{T}\right)}{\partial U}\right)_V$
$V,\ \frac{1}{T},\ G$	Функция Массье $\psi = -\frac{F}{T}$	—	$\left(\frac{\partial\psi}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}\right)_{V,G} = -U;$ $\left(\frac{\partial\psi}{\partial V}\right)_{\frac{1}{T},G} = \frac{p}{T};$ $\left(\frac{\partial\psi}{\partial G_j}\right)_{V,\frac{1}{T}} = -\frac{\varphi_j}{T}$	—
$p,\ \frac{1}{T},\ G$	Функция Планка $P = -\frac{\Phi}{T}$	—	$\left(\frac{\partial P}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}\right)_{p,G} = -I;$ $\left(\frac{\partial P}{\partial p}\right)_{\frac{1}{T},G} = \frac{V}{T};$ $\left(\frac{\partial P}{\partial G_j}\right)_{V,\frac{1}{T}} = -\frac{\varphi_j}{T}$	—
$V,\ \frac{1}{T},\ \frac{\varphi}{T}$	Функция Крамерса $K = -\frac{\Omega}{T}$	—	$\left(\frac{\partial K}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}\right)_{V,\varphi} = -U;$ $\left(\frac{\partial K}{\partial V}\right)_{\frac{1}{T},\varphi} = \frac{p}{T};$ $\left(\frac{\partial K}{\partial\left(\frac{\varphi_j}{T}\right)}\right)_{V,\frac{1}{T}} = G_j$	—

[1] О потенциале Ω см. раздел 3.3.

3.2. УРАВНЕНИЯ ГИББСА—ГЕЛЬМГОЛЬЦА

Заменив в выражениях для F и Φ энтропию S согласно уравнениям (3.20) через $-(\partial F/\partial T)_V$ и $-(\partial\Phi/\partial T)_p$, получим

$$F = U + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V; \quad \Phi = I + T\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p. \tag{3.22}$$

Уравнения (3.22) называются *уравнениями Гиббса—Гельмгольца*. С помощью этих уравнений по известным выражениям для F и Φ можно найти внутреннюю энергию и энтальпию тела, либо, наоборот, по известным значениям U или T определить F или Φ.

Так как

$$-T^2\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right)_V = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V;$$

$$-T^2\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Phi}{T}\right)_p = \Phi - T\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p,$$

то уравнения Гиббса—Гельмгольца можно переписать еще и так:

$$U = -T^2\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right)_V; \quad I = -T^2\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Phi}{T}\right)_p.$$

Проинтегрировав каждое из этих уравнений по T, получим

$$\left.\begin{aligned} F &= -T\int \frac{U}{T^2}\,dT + \psi_1(V); \\ \Phi &= -T\int \frac{I}{T^2}\,dT + \psi_2(p). \end{aligned}\right\} \tag{3.23}$$

Уравнения (3.23), получающиеся путем интегрирования уравнений Гиббса—Гельмгольца, позволяют по известным значениям U и I вычислить F и Φ. Произвольные функции ψ_1 и ψ_2 могут быть определены разными способами, в частности, сопоставлением полученных соотношений для F и Φ с их выражениями для идеального газа.

Уместно указать еще на одну форму уравнений Гиббса—Гельмгольца, которая делает более ясной связь между произведенной работой и поглощенной теплотой в процессах $V = \text{const}$, $T = \text{const}$ и $p = \text{const}$.

Так как при постоянных V и T $\Delta F = -L'_{T,\,V\,\max}$ и $\Delta U = Q_V$, а при постоянных p и T $\Delta\Phi = -L'_{T,\,p\,\max}$ и $\Delta I = Q_p$, то, написав уравнения Гиббса—Гельмгольца при указанных условиях для двух близлежащих состояний и вычтя их друг из друга, получим

$$Q_V = -L'_{T,\,V\max} + T\frac{\partial L_{T,\,V\,\max}}{\partial T};$$

$$Q_p = -L'_{T,\,p\,\max} + T\frac{\partial L'_{T,\,p\,\max}}{\partial T}.$$

3.3. ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ. НЕРАВЕНСТВО ГИББСА

Химический потенциал. Термодинамические потенциалы $U(V, S)$, $I(p, S)$, $F(T, V)$, $\Phi(p, T)$ являются аддитивными величинами. Поэтому для однородной системы они должны быть пропорциональны массе тела:

$$U = Gu(v, s); \quad I = Gi(p, S);$$

$$F = Gf(T, u); \quad \Phi = G\varphi(p, T).$$

Удельный термодинамический потенциал $\varphi(p, T)$, представляющий собой отнесенную к единице массы энергию Гиббса однородной системы, называется *химическим потенциалом*.

$$\varphi = i - sT; \quad \varphi = u + pv - sT. \tag{3.24}$$

Дифференциал химического потенциала с помощью термодинамического тождества приводится к виду

$$d\varphi = -s\,dT + v\,dp,$$

откуда следует, что

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_p = -s; \quad \left(\frac{\partial \varphi}{\partial p}\right)_T = v. \tag{3.25}$$

Во всех предыдущих рассуждениях масса тела предполагалась неизменной и выражалась некоторым постоянным числом G.

Будем рассматривать теперь массу тела G как переменный параметр, который может принимать в некоторых процессах различные значения (так же как и другие параметры, характеризующие состояние тела). С изменением количества вещества, т. е. массы данного тела, мы встречаемся при химических реакциях, когда за счет одних веществ образуются другие, или при изменении агрегатного состояния, в результате которого вещество из одной фазы переходит в другую.

При переменном количестве вещества в выражения для дифференциалов всех термодинамических потенциалов войдет дополнительный член, содержащий дифференциал массы тела dG.

Действительно, продифференцировав, например, уравнение $U = Gu$, имеем

$$dU = G\,du + u\,dG = G\,(T\,ds - p\,dv) + u\,dG.$$

Так как

$$G\,ds = d\,(Gs) - s\,dG = dS - s\,dG; \quad G\,dv = dV - v\,dG,$$

то

$$dU = T\,dS - p\,dV + (u + pv - Ts)\,dG$$

или в соответствии с уравнением (3.24)

$$dU = T\,dS - p\,dV + \varphi\,dG. \tag{3.26}$$

Аналогично

$$\left.\begin{aligned} dI &= T\,dS + V\,dp + \varphi\,dG; \\ dF &= -S\,dT - p\,dV + \varphi\,dG; \\ d\Phi &= -S\,dT + V\,dp + \varphi\,dG. \end{aligned}\right\} \tag{3.27}$$

Из уравнений (3.26) и (3.27) следует, что

$$\left.\begin{aligned} \varphi &= \left(\frac{\partial U}{\partial G}\right)_{V,\,S}; \quad \varphi = \left(\frac{\partial I}{\partial G}\right)_{p,\,S}; \\ \varphi &= \left(\frac{\partial F}{\partial G}\right)_{T,\,V}; \quad \varphi = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial G}\right)_{p,\,T}, \end{aligned}\right\} \tag{3.28}$$

т. е. химический потенциал φ представляет собой частную производную от любого термодинамического потенциала системы по массе тела G при постоянных значениях соответствующих независимых переменных (при этом химический потенциал будет выражен через различные переменные).

Из выражения для φ ясно, что химический потенциал является интенсивной величиной.

Так как дифференциал любого из термодинамических потенциалов, взятый с обратным знаком, представляет собой максимальную полезную внешнюю работу, которая может быть в определенных условиях совершена системой при бесконечно малом процессе, то химический потенциал численно равен максимальной полезной работе, отдаваемой в данных условиях системой во вне при обратимом уменьшении массы системы на единицу. Применительно к химическим реакциям химический потенциал представляет собой максимальную полезную работу, которая может быть совершена реагирую-

щим телом над внешним объектом при уменьшении массы тела на единицу, что вполне объясняет данное ему название.

Из уравнений (3.26) и (3.27) далее видно, что химический потенциал может быть выражен также через частную производную от S по G, а именно:

$$\varphi = -T\left(\frac{\partial S}{\partial G}\right)_{U,\,V} = -T\left(\frac{\partial S}{\partial G}\right)_{I,\,p}. \tag{3.29}$$

Общее выражение химического потенциала. Физический смысл химического потенциала как полезной внешней работы, производимой системой при обратимом изменении массы системы на единицу, позволяет сразу же составить выражение для химического потенциала при наличии какого-либо внешнего поля сил. Если это поле является потенциальным, то химический потенциал будет, как это очевидно, равен значению химического потенциала при отсутствии поля, который обозначим через φ_0, плюс потенциал поля, отнесенный к единице массы вещества.

Так, например, в гравитационном поле на высоте h от земли

$$\varphi = \varphi_{g=0} + gh.$$

В электрическом поле

$$\varphi = \varphi_{E=0} + \rho\varphi_e,$$

где ρ — электрический заряд единицы массы вещества.

Общее выражение для химического потенциала типа

$$\varphi = \varphi_{W=0} + W$$

(где W — потенциал внешнего поля) справедливо для таких полей, которые являются слабыми по сравнению с внутримолекулярными полями и не могут оказать заметного воздействия на внутримолекулярные и внутриатомные процессы.

Неравенство Гиббса. Пусть имеется так называемая открытая система, т. е. система, которая может находиться в механическом, тепловом и материальном взаимодействии с другими системами (напомним, что открытая система может обмениваться с другими системами не только работой и теплотой, но и веществом). Предположим, что рассматриваемая система находится в контакте с окружающей средой, которую будем считать очень большой системой, имеющей массу G', объем V' и энтропию S'. В состоянии равновесия давление, температура и химические потенциалы открытой системы и окружающей среды одинаковы и равны p', T' и φ'. Так как окружающая среда предполагается очень большой, то ее параметры p', T', φ' будут иметь неизменное значение, несмотря на отклонение открытой системы от равновесия с окружающей средой; другими словами, окружающая среда всегда находится в равновесном состоянии.

Отклонение открытой системы от равновесия, рассматриваемое в совокупности с окружающей средой, т. е. по отношению ко всей расширенной системе (состоящей из первоначальной системы и окружающей среды), представляет собой необратимый процесс. Вследствие того, что расширенная система является изолированной при отклонении открытой системы от равновесия, имеем

$$dU + dU' = 0; \quad dV + dV' = 0;$$

$$dG + dG' = 0; \quad dS^* = dS + dS' > 0.$$

С другой стороны, для окружающей среды, как и для всякой термодинамической системы, согласно уравнению (3.26)

$$T'\,dS' = dU' + p'\,dV' - \varphi'\,dG'.$$

---

* Равенство p и T было доказано выше; равенство φ при равновесном будет доказано в гл. 4.

Заменив dU' на $-dU$, dV' на $-dV$, dG' на $-dG$, $d\varphi'$ на $d\varphi$ и имея в виду, что $dS' \geqslant -dS$, получим

$$dU - T'\,dS + p'\,dV - \varphi\,dG < 0.$$

Поскольку левая часть неравенства при обратимом процессе равна нулю, более общей формой записи является следующая:

$$dU - T'\,dS + p'\,dV - \varphi\,dG \leqslant 0, \tag{3.30}$$

где знак «равно» относится к обратимым процессам, а знак «меньше» — к необратимым.

Это неравенство имеет силу для любого необратимого процесса и называется *неравенством Гиббса*. Оно справедливо как для открытых ($dG \neq 0$), так и для закрытых ($dG = 0$) систем.

Если система не обменивается веществом с окружающей средой (при этом внутри системы, т. е. между ее частями, обмен веществом может происходить), то в неравенстве (3.30) $dG = 0$ и, следовательно,

$$dU - T'\,dS + p'\,dV \leqslant 0. \tag{3.31}$$

Неравенство (3.31) называют иногда *неравенством Клаузиуса*. Как неравенство Гиббса, так и неравенство Клаузиуса в форме (3.30) и (3.31) относятся к системам, в которых вся производимая работа связана с изменением объема.

Относительно открытых систем необходимо сделать еще следующие два замечания.

Первое замечание касается объема открытой системы. В отличие от изолированных систем объем открытой системы не равняется объему, ограниченному непроницаемыми стенками, а представляет собой объем, заключенный внутри некоторой условной поверхности, через которую могут свободно проникать частицы вещества.

Второе замечание относится к возможности введения термодинамического потенциала открытой системы:

$$\Omega = F - \Phi = -pV.$$

Величина Ω является термодинамическим потенциалом, поскольку она представляет собой разность двух термодинамических потенциалов F и Φ.

С другой стороны, из соотношения между L' и L (равными при обратимом процессе $-\int V\,dp$ и $\int p\,dV$)

$$L' = p_1V_1 - p_2V_2 + L$$

видно, что при $V = \text{const}$

$$L'_{V\,\max} = \Omega_1 - \Omega_2,$$

а при $p = \text{const}$

$$L_{p\,\max} = \Omega_2 - \Omega_1.$$

Продифференцировав далее выражение для Ω, получим [учитывая, что согласно выражению (3.27) $dF = -S\,dT + p\,dV + \varphi\,dG$]

$$d\Omega = -S\,dT + p\,dV + G\,d\varphi.$$

Из этого следует, что

$$\left(\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_{V,\,G} = -S;$$

$$\left(\frac{\partial\Omega}{\partial V}\right)_{T,\,G} = p;$$

$$\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\varphi}\right)_{V,\,T} = \varphi.$$

3.4. УСЛОВИЯ РАВНОВЕСИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Равновесные и неравновесные состояния. Каждая термодинамическая система может находиться как в равновесном, так и в неравновесном состояниях. Среди термодинамически равновесных состояний различают (как и в механике) состояния устойчивого и неустойчивого равновесия.

Устойчивое равновесие термодинамической системы характеризуется тем, что по устранении причины, вызвавшей отклонение системы от состояния равновесия, система сама по себе возвращается в первоначальное равновесное состояние. При этом за время, в течение которого устанавливается термодинамическое равновесие (это время называется временем релаксации), в системе происходят различные неравновесные, а следовательно, и необратимые процессы, заключающиеся в затухании механических движений, выравнивании плотностей и температур и т. д. Чтобы вывести систему из состояния устойчивого равновесия, необходимо совершить над системой (т. е. затратить извне) некоторую работу.

Неустойчивое равновесие отличается от устойчивого тем, что система, будучи выведенной из состояния равновесия, к исходному состоянию не возвращается, а переходит в новое и притом устойчивое состояние равновесия. Неустойчивое равновесие существовать не может и поэтому в термодинамике не рассматривается.

Условие равновесия термодинамической системы. Любой из возможных процессов изменения состояния системы должен удовлетворять неравенству Гиббса (3.30), выражающему собой основные (первое и второе) начала термодинамики.

Неравенство Гиббса позволяет установить, возможно ли в рассматриваемой системе то или иное изменение ее состояния.

Допустим мысленно какое-либо из изменений состояний системы, не сопровождающееся совершением полезной внешней работы (такое воображаемое изменение состояния называется виртуальным и обозначается в дальнейшем буквой δ); если при этом неравенство Гиббса выполняется, то такое изменение возможно. Наоборот, если виртуальное изменение состояния системы приводит к нарушению неравенства Гиббса, то такое изменение невозможно.

Если любое из виртуальных изменений состояний системы приводит к нарушению неравенства Гиббса, то ни одно из изменений состояния осуществиться не может и, следовательно, система пребывает в состоянии равновесия.

Таким образом, условие равновесия системы следующее: *система находится в состоянии термодинамического равновесия, если при любом из виртуальных изменений ее состояния неравенство Гиббса не удовлетворяется*, т. е. если

$$\delta U - T'\delta S + p'\delta V - \varphi\delta G > 0. \qquad (3.32)$$

Для закрытых систем роль неравенства Гиббса играет неравенство Клаузиуса.

Условия равновесия изолированных систем. Рассмотрение условий равновесия различных термодинамических систем целесообразно начать со случая изолированной системы.

В изолированной системе внутренняя энергия U и общий ее объем V имеют неизменные значения. Будучи выведенной из состояния устойчивого равновесия, система через некоторое время возвратится в это состояние, причем вследствие необратимости релаксационных процессов полезной внешней работы не производится, а энтропия системы, как это следует из выражения (3.31), по мере приближения к состоянию равновесия будет возрастать до тех пор, пока не достигнет максимума. Из этого вытекает следующее условие термодинамического равновесия изолированной системы: в *состоянии термодинамического равновесия энтропия изолированной системы имеет максимальное значение*, т. е.

$$\delta S_{V,U} \leqslant 0. \qquad (3.33)$$

Действительно, если изолированная система находится в состоянии с максимумом энтропии, то никакие отклонения системы от этого состояния сами по себе возникнуть не могут, так как при этом энтропия системы должна была бы принимать значения, меньше максимального, т. е. убывать, что в силу неравенства $\Delta S \geqslant 0$, выражающего второе начало термодинамики, невозможно; следовательно, состояние с максимумом S является состоянием равновесия.

Частным видом равновесия изолированной системы является случай, когда энтропия и, само собой разумеется, объем системы не меняется в процессе установления равновесия, сохраняя неизменное значение S (поскольку в состоянии равновесия энтропия изолированной системы максимальна, то $S = S_{\max}$). Что касается внутренней энергии системы, то она в процессе установления равновесия будет уменьшаться и в состоянии равновесия достигнет минимального значения. Чтобы доказать это, предположим для простоты, что рассматриваемая система состоит из двух частей, одна из которых находится в состоянии равновесия, а другая, наоборот, неравновесна, однако имеет неизменные значения энтропии и объема. Если p' и T' — давление и температура первой части, то для второй части системы будет справедливо общее соотношение (3.31), которое, если учесть, что $\delta G = 0$ примет вид

$$\delta U_{\text{II}} - T' \delta S_{\text{II}} + p' \delta V_{\text{II}} > 0,$$

где δU_{II} есть разность значений внутренней энергии второй подсистемы в данном, т. е. неравновесном, состоянии и в состоянии равновесия. Так как по предположению $\delta S_{\text{II}} = 0$, $\delta V_{\text{II}} = 0$, то $\delta U_{\text{II}} > 0$ и, следовательно, вся внутренняя энергия системы $U = U_{\text{I}} + U_{\text{II}}$ удовлетворяет условию (поскольку по предположению $V = \text{const}$)

$$\delta U_{V,\, S} \geqslant 0, \tag{3.34}$$

т. е. *внутренняя энергия изолированной системы, энтропия которой постоянна, имеет в состоянии равновесия минимальное значение.*

Пусть система, имеющая постоянные S и V, состоит из двух разных частей, не обменивающихся друг с другом веществом. Значения объема, внутренней энергии и энтропии этих частей соответственно будут V_{I}, V_{II}, U_{I}, U_{II}, S_{I}, S_{II}, причем $V_{\text{I}} + V_{\text{II}} = \text{const}$, $S_{\text{I}} + S_{\text{II}} = S = \text{const}$. В состоянии равновесия $\delta U_{S,\, V} = 0$ и, следовательно,

$$\left(\frac{\partial U_{\text{I}}}{\partial V_{\text{I}}}\right)_S \delta V_{\text{I}} + \left(\frac{\partial U_{\text{II}}}{\partial V_{\text{II}}}\right)_S \delta V_{\text{II}} + \left(\frac{\partial U_{\text{I}}}{\partial S_{\text{I}}}\right)_V \delta S_{\text{I}} + \left(\frac{\partial U_{\text{II}}}{\partial S_{\text{II}}}\right)_V \delta S_{\text{II}} = 0.$$

Так как $(\delta U/\delta V)_S = -p$, $(\partial U/\partial S)_V = T$, а δV_{II} и δS_{II} согласно условиям $V_{\text{I}} + V_{\text{II}} = \text{const}$ и $S_{\text{I}} + S_{\text{II}} = \text{const}$ равняются соответственно $-\delta V_{\text{I}}$ и $-\delta S_{\text{I}}$, то из этого следует

$$-(p_{\text{I}} - p_{\text{II}})\, \delta V_{\text{I}} + (T_{\text{I}} - T_{\text{II}})\, \delta S_{\text{I}} = 0.$$

Поскольку δV_{I} и δS_{I} независимы и не равны в общем случае нулю, нулю должны равняться множители перед δV_{I} и δS_{I}, т. е.

$$T_{\text{I}} = T_{\text{II}}; \quad p_{\text{I}} = p_{\text{II}}.$$

Таким образом, в состоянии равновесия давление и температура во всех частях системы должны быть одинаковыми. Этот результат не является для нас новым; в гл. 2 неоднократно отмечалось, что при равновесии давление и температура во всех частях системы имеют одинаковые значения. Новым является лишь способ, которым он получен: равенство давлений и температур во всех частях системы проявляется теперь как следствие общих условий равновесия.

Условие (3.33) термодинамического равновесия относится, естественно и к адиабатически изолированным системам. Такие системы находятся в меха-

ническом взаимодействии с окружающей средой и характеризуются, как это видно из термодинамического тождества

$$T\delta S = \delta I - V\delta p',$$

параметрами I, S, p' (тогда как изолированные системы характеризуются переменными U, V, S). Поэтому условие (3.33) для адиабатически изолированной системы целесообразно записывать в виде

$$\delta S_{I,\ p'} \leqslant 0, \tag{3.35}$$

чтобы подчеркнуть, что дифференциал энтропии берется при постоянных энтальпии и внешнем давлении на систему (а не при постоянных внутренней энергии и объеме, как это было при изолированной системе).

В частном случае адиабатически изолированной системы, в которой энтропия при установлении равновесия не меняется и имеет равновесное значение (причем, конечно, $p' = \text{const}$), энтальпия системы в состоянии равновесия минимальна, т. е.

$$\delta I_{S,\ p'} \geqslant 0. \tag{3.36}$$

Доказательство этого условия прямо вытекает из общего соотношения (3.31), которое в переменных p', I в случае $L' = 0$, $G = \text{const}$ приводится к виду

$$\delta I - T'\delta S - V\delta p' - \delta V\delta p' > 0.$$

Для этого достаточно в левой части соотношения (3.31) прибавить и отнять величины $V\delta p'$ и $\delta V\delta p'$ и учесть, что $\delta U + p'\delta V + V\delta p' + \delta V\delta p' = \delta I$; член $\delta V\delta p'$ сохраняется, поскольку разности δV и $\delta p'$ не настолько малы, чтобы можно было считать, что всегда $\delta V\delta p'$ много меньше $V\delta p'$ или $p'\delta V$.

Так как по условию $\delta S = 0$ и $\delta p' = 0$, то ясно, что δI имеет положительное значение.

Условия равновесия неизолированных закрытых систем. Перейдем теперь к рассмотрению равновесия систем, находящихся в тепловом и механическом взаимодействии с другими системами или окружающей средой.

Чтобы установить условия равновесия системы, имеющей заданные неизменные температуру T и объем V, вспомним, что согласно § 3.1 в такой системе, если она не совершает полезной внешней работы, энергия Гельмгольца убывает (при необратимых процессах) или остается неизменной (при обратимых процессах), но никогда не возрастает. Поэтому *условием термодинамического равновесия системы, имеющей постоянные температуру и объем, является минимум энергии Гельмгольца системы*:

$$\delta F_{V,\ T} \geqslant 0. \tag{3.37}$$

Для системы, находящейся под постоянным внешним давлением p, имеющей постоянную температуру T и не производящей полезной внешней работы, условия термодинамического равновесия могут быть установлены аналогичным образом на основании выводов, приведенных в § 3.1. Как там было показано, энергия Гиббса (изобарный потенциал) такой системы при любом необратимом процессе убывает, а при обратимом процессе сохраняет постоянное значение. Следовательно, *условием термодинамического равновесия системы, находящейся при постоянных давлении и температуре, является минимум энергии Гиббса* Φ *системы*:

$$\delta\Phi_{p,\ T} \geqslant 0. \tag{3.38}$$

Условия (3.37) и (3.38) прямо вытекают также из общего условия равновесия (3.31).

Устойчивые и неустойчивые состояния равновесия. Условия термодинамического равновесия (3.33)—(3.38) имеют самое общее значение и применимы к любым термодинамическим системам.

Состояние системы, находящейся в устойчивом равновесии, называется *стабильным*. Стабильное состояние системы отвечает абсолютному максимуму или минимуму одной из характеристических функций: S, U, I, F, Φ.

Состояние неустойчивого равновесия системы называется *лабильным*. Лабильные состояния не встречаются на практике, так как из-за действия различных возмущающих факторов система не может быть в этом состоянии сколько-нибудь значительное время и неизбежно переходит в стабильное состояние.

Состояния равновесия, устойчивые по отношению к близлежащим состояниям и неустойчивые по отношению к некоторому более удаленному состоянию, называются *метастабильными* (полуустойчивыми). Метастабильные состояния возникают в тех случаях, когда характеристические функции системы имеют несколько точек экстремума (рис. 3.1). Метастабильное состояние соответствует относительному экстремуму (не наибольшему максимуму и не наименьшему минимуму) характеристической функции. Наличие метастабильных состояний означает, что термодинамическая поверхность тела состоит из двух вообще не связанных листов, первый из которых описывается уравнением состояния и содержит все стабильные состояния, а второй — только метастабильные состояния. Обратимого перехода с одного листа на другой не существует. Однако для каждого из этих листов справедливо третье начало термодинамики, так что в каком бы состоянии — стабильном или метастабильном — ни находилось тело, при $T \to 0$ его энтропия имеет одно и то же значение $S = 0$. Система, находящаяся в метастабильном состоянии, по истечении некоторого времени и при наличии необходимых условий переходит в стабильное состояние.

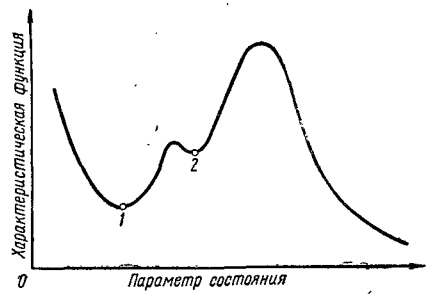


Рис. 3.1. Устойчивое состояние системы *1* (наименьший минимум либо наибольший максимум) и метастабильное состояние системы *2* (относительный минимум либо максимум)

Неравенства (3.33), (3.34), (3.36)—(3.38), согласно которым первая вариация характеристических функций S, U, I, F, Φ в состоянии термодинамического равновесия равняется нулю, есть необходимое, но еще не достаточное условие, так как оно не гарантирует устойчивости равновесия. Из дальнейшего будет ясно, что равновесие будет устойчиво, если условие экстремума соответствующей характеристической функции удовлетворяется во втором, а в некоторых случаях и в более высоком порядке.

Условия термодинамического равновесия различных систем в случае, когда работа связана только с изменением объема, в систематизированном виде даны в табл. 3.3.

Условия устойчивости термодинамического равновесия. Чтобы вывести систему из состояния устойчивого термодинамического равновесия, необходимо затратить извне работу. Таким образом, с энергетической точки зрения условие устойчивости равновесия любой из термодинамической систем есть не что иное, как требование максимума той полезной внешней работы, которая должна быть затрачена для того, чтобы сместить систему из состояния равновесия обратимым образом (и которая ранее была обозначена через $L'_{\min}$). Согласно уравнению (2.97) минимальная полезная внешняя работа при виртуальном изменении состояния системы

$$\delta L'_{\min} = \delta U + p' \delta V - T' \delta S$$

и притом всегда положительна, поскольку правая часть имеет согласно выражению (3.32) положительный знак.

Из выражения для $\delta L'_{\min}$ и условий (3.33)—(3.38) видно, что в изолированной системе ($\delta V = 0$, и $\delta U = 0$ или $\delta S = 0$, $\delta V = 0$; $\delta I = 0$,

Таблица 3.3

Условия термодинамического равновесия закрытых систем

Система	Изменение характеристической функции	Условия равновесия
Изолированная ($dQ = 0$, $dU = 0$, $dV = 0$)	$\Delta S_{U,V} \geqslant 0$	$S = \max$
С постоянной энтропией ($dS = 0$): изолированная ($dQ = 0$, $dV = 0$)	$\Delta U_{S,V} \leqslant 0$	$U = \min$
адиабатически изолированная ($dQ = 0$, $dp' = 0$)	$\Delta I_{S,p} \leqslant 0$	$I = \min$
С постоянной температурой ($dT = 0$, $dL' = 0$): с постоянным температурой и объемом ($dT = 0$, $dV = 0$)	$\Delta F_{T,V}$	$F = \min$
с постоянными температурой и внешним давлением ($dT = 0$, $dp' = 0$)	$\Delta \Phi_{T,p} \leqslant 0$	$\Phi = \min$

$\delta p' = 0$ или $\delta S = 0$), в системе с постоянными V и T и в системе с постоянными p и T в состоянии устойчивого равновесия

$$\delta L'_{\min} = 0.$$

Следовательно, в состоянии устойчивого равновесия минимальная полезная внешняя работа $L'_{\min}$ имеет максимальное положительное значение.

Требование устойчивости состояния термодинамического равновесия налагает ряд ограничений на свойства термодинамической системы, а следовательно, и на физические свойства тел. Чтобы выяснить эти ограничения, рассмотрим систему, находящуюся во внешней среде, давление p' и температура T' которой постоянны.

Пусть состояние тела не является равновесным; для определенности предположим, что тело находится в процессе установления равновесия. Согласно выражению (3.32) в случае, когда тело не производит полезной внешней работы,

$$\delta U - T'\delta S + p'\delta V > 0.$$

Здесь δU, δS и δV характеризуют степень отклонения тела от состояния равновесия, т. е. представляют собой разность значений U, S и V в данном состоянии и состоянии равновесия. Удобство переменных U, S, V как раз и заключается в том, что в любом состоянии они имеют вполне определенные значения (в отличие от давления, плотности и температуры). Поэтому с их помощью можно характеризовать как равновесные, так и неравновесные состояния.

При малом отклонении от состояния равновесия изменение внутренней энергии U, которую, как это видно из термодинамического тождества, можно считать функцией объема V и энтропии S,

$$\delta U = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_V \delta S + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \delta V + \frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V \delta S^2 + \right.$$
$$\left. + 2\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\delta S \delta V + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S \delta V^2\right].$$

Значения частных производных в правой части этого выражения относятся к состоянию равновесия. Но в состоянии равновесия согласно уравнениям (3.20)

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

Так как тело при этом находится в равновесии с окружающей средой ($T = T'$, $p = p'$), то, подставив значения $(\partial U/\partial S)_V$ и $(\partial U/\partial V)_S$ в выражение для δU, а затем в первоначальное неравенство, получим

$$\frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V \delta S^2 + 2\frac{\partial^2 U}{\partial S\,\partial V}\delta S\delta V + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S \delta V^2\right] > 0. \tag{3.39}$$

Это условие выполняется при любых δS и δV, если только

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V &> 0;\\ \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S &> 0;\end{aligned}\right\} \tag{3.40}$$

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S\,\partial V}\right)^2 > 0. \tag{3.41}$$

Неравенство (3.41), учитывая, что $(\partial U/\partial V)_S = -p$, $(\partial U/\partial S)_V = T$, можно переписать в следующем виде (см. § 3.5):

$$\frac{\partial(p, T)}{\partial(V, S)} < 0.$$

где якобиан

$$\frac{\partial(T, p)}{\partial(V, S)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial T}{\partial V} & \frac{\partial T}{\partial S} \\ \frac{\partial p}{\partial V} & \frac{\partial p}{\partial S} \end{vmatrix}.$$

Из первого неравенства (3.40), учитывая, что $(\partial U/\partial S)_V = T$, находим $(\partial T/\partial S)_V > 0$ или

$$C_V > 0. \tag{3.42}$$

Из второго неравенства (3.40), если учесть, что $(\partial U/\partial V)_S = -p$, следует

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S < 0. \tag{3.43}$$

Таким образом, теплоемкость C_V любого тела всегда положительна, а адиабатическая сжимаемость всегда отрицательна.

Левая часть неравенства (3.41) на основании соотношений (3.20) и (3.21) может быть представлена в форме

$$-\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = -\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left[\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S + \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\right].$$

Выражение, стоящее в квадратных скобках, представляет собой, как легко убедиться, производную $(\partial p/\partial V)_T$. Поэтому вся левая часть оказывается равной произведению $-(\partial T/\partial S)_V(\partial p/\partial V)_T$.

Следовательно,

$$-\frac{T}{C_V}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0$$

или, так как $C_V > 0$, а абсолютная температура положительна,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0.$$

Таким образом, для любой системы в состоянии устойчивого равновесия должны выполняться следующие неравенства:

$$\left.\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \leqslant 0; \quad C_V \geqslant 0.\right\} \tag{3.44}$$

Из первого неравенства (3.44), называемого также условием механической устойчивости, следует, что увеличение объема тела при постоянной температуре всегда сопровождается уменьшением давления. Это условие вполне очевидно, так как в противном случае, т. е. при $(\partial p/\partial V)_T > 0$, состояние тела было бы абсолютно неустойчивым, поскольку малейшее уменьшение объема, например, при случайном изменении внешнего давления, приводило бы не к возрастанию давления тела (и тем самым к противодействию внешнему воздействию, как это должно иметь место в состоянии устойчивого равновесия), а к уменьшению собственного давления тела, в результате чего превосходящим давлением окружающей среды тело было бы сжато до предельного объема.

Согласно второму неравенству (3.44), называемому условием термической устойчивости, состояния устойчивого равновесия, теплоемкость тела C_V всегда положительна. Это также вполне понятно. Допустим, что $C_V < 0$; тогда поглощение телом при $V = \text{const}$ некоторого количества теплоты (например, вследствие случайного повышения температуры в окружающей тело среде) вызвало бы уменьшение температуры тела по сравнению с окружающей средой, в результате чего возник бы поток теплоты от среды к телу, что, в свою очередь, привело бы к дальнейшему понижению температуры тела, а следовательно, и к возрастанию притока теплоты и т. д. Из этого видно, что при $C_V < 0$ устойчивое равновесие тела (не только однородного, но и неоднородного) невозможно. Из аналогичных соображений следует также, что и теплоемкость C_p в состоянии устойчивого равновесия должна быть положительной; это ясно также из первого соотношения (3.44) и уравнений (2.83).

Неравенства (3.44), как это ясно, являются следствием неравенства (3.32) выражающего условие равновесия термодинамической системы. Они могли бы быть получены несколько иным путем, если бы в качестве переменных, характеризующих изменение состояния системы при установлении равновесия, были взяты не S и V, а любая другая пара термодинамических величин. Выберем в качестве независимых переменных, например, p и T. Тогда из выражения

$$U = \Phi - pV + TS$$

получим (учитывая, что в состоянии равновесия $p = p'$, $T = T'$)

$$\delta U = \delta\Phi - p'\delta V - V\delta p + T'\delta S + S\delta T - \delta p\delta V + \delta T\delta S.$$

Члены $\delta p\delta V$ и $\delta T\delta S$ сохранены в выражении для δU на том основании, что входящие в основное условие (3.32) изменения термодинамических величин вообще конечны, а не обязательно бесконечно малы.

Подставив полученное значение δU в общее условие (3.32), будем иметь

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

Выразим изменение $\delta\Phi$ в виде ряда по степеням δT и δp с точностью до членов третьего порядка малости:

$$\delta\Phi = \left(\frac{\partial\Phi}{\partial p}\right)_T \delta p + \left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_p \delta T + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial p^2}\right)_T \delta p^2 +$$

$$+ \frac{\partial^2\Phi}{\partial p\,\partial T}\delta p\,\delta T + \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial T^2}\right)\delta T^2.$$

Так как согласно уравнениям (3.20) $V = (\partial\Phi/\partial p)_T$, то изменение объема

$$\delta V = \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial p^2}\right)_T \delta p + \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial p\,\partial T}\right)_p \delta T$$

и, следовательно, с точностью до членов третьего порядка

$$\delta V\,\delta p = \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial p^2}\right)_T \delta p^2 + \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial p\,\partial T}\right)_p \delta p\,\delta T.$$

Аналогично из соотношения $S = -(\partial\Phi/\partial T)_p$ следует, что

$$\delta S \delta T = -\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial p \partial T}\right)\delta p \delta T - \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial T^2}\right)_p \delta T^2.$$

Проделав приведение подобных членов в левой части исходного неравенства, получим окончательно

$$-\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial p^2}\right)_T \delta p^2 - 2\frac{\partial^2\Phi}{\partial p \partial T}\delta p \delta T - \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial T^2}\right)_p \delta T^2 \geqslant 0.$$

Эта квадратичная форма аналогична ранее исследованной форме от δS и δV. Она будет положительна в том случае, если

$$-\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial p^2}\right)_T \geqslant 0;$$

$$-\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial T^2}\right)_p \geqslant 0;$$

$$\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial p^2}\right)_T \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial T^2}\right)_p - \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial p \partial T}\right)^2 \geqslant 0.$$

Из первых двух неравенств, учитывая, что $(\partial\Phi/\partial p)_T = V$ и $(\partial\Phi/\partial T)_p = -S$, вытекает

$$-\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \geqslant 0; \quad \frac{C_p}{T} \geqslant 0,$$

что совпадает с первым неравенством (3.39).

Третье неравенство может быть переписано в виде

$$-\frac{1}{T}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left[C_p + \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}\right] > 0.$$

Выражение, стоящее в квадратных скобках, согласно выражению (2.83) есть теплоемкость C_V. Так как $-(\partial V/\partial p)_T \geqslant 0$, то и $C_V \geqslant 0$. Таким образом, доказано и второе из неравенств (3.44).

Если исходить из переменных V и T или p и S и т. д., можно получить другие квадратичные формы, эквивалентные выражению (3.39); все они в конечном счете приводят к неравенствам (3.44). Уместно отметить, что в квадратичных формах относительно δV, δT либо δp, δS средний член, содержащий произведение приращений $\delta V \delta T$ или $\delta p \delta S$, отсутствует.

Предыдущие соотношения, в том числе и неравенство (3.32), относятся к системе, состояние которой определяется двумя независимыми параметрами.

При многопараметрической системе, когда согласно выражению (2.73)

$$\delta U = \sum_j \frac{\partial U}{\partial a_j'}\delta a_j' = \sum_j A_j' \delta a_j',$$

где $a_1^*, a_2^*, \ldots, a_n^*$ — параметры состояния (причем $a_1^* = S$, $A_1^* = T$, $a_2^* = V$, $A_2^* = -p$). Вариация второго порядка

$$\delta_2 U = \frac{1}{2}\sum_j \sum_k \frac{\partial^2 U}{\partial a_k' \partial a_j'}\delta a_j' \delta a_k' = \frac{1}{2}\sum_j \delta A_j' \delta a_j'.$$

Условием устойчивого равновесия системы является выполнение при любом виртуальном изменении состояния неравенства

$$\delta U - T\delta S - p\delta V = \frac{1}{2}\sum_l \delta A_l' \delta a_l' \geqslant 0,$$

которое означает, что вариация второго порядка всегда положительна:

$$\sum_{j=1}^{n}\sum_{k=1}^{n}\frac{\partial^2 U}{\partial a_k' \partial a_j'}\delta a_k' \delta a_j' > 0.$$

Эта квадратичная форма имеет положительный знак, если

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial a_1'^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial a_1' \partial a_2'} & \cdots & \frac{\partial^2 U}{\partial a_1' \partial a_n'} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \frac{\partial^2 U}{\partial a_n' \partial a_1'} & \frac{\partial^2 U}{\partial a_n' \partial a_2'} & \cdots & \frac{\partial^2 U}{\partial a_n'^2} \end{vmatrix} > 0.$$

Простейшими условиями положительности этой квадратичной формы являются: 1) положительный знак всех диагональных элементов матрицы, составленной из коэффициентов квадратичной формы; 2) положительный знак любого из определителей минора второго порядка.

Релаксационные эффекты. Процесс установления равновесия в термодинамической системе можно описывать с помощью некоторого параметра, характеризующего степень отклонения состояния от неравновесного. Так как процесс установления равновесия необратим, а к сравнительно слабым необратимым процессам можно, как уже указывалось в разделе 2.11, применять термодинамическое тождество в форме (2.73), то в рассматриваемом простейшем случае, когда степень отклонения от равновесия определяется одним параметром a, имеем

$$T\,dS = dU + p\,dV + A\,da.$$

Параметр a и сопряженная с ним обобщенная сила A могут иметь разный смысл. Так, например, если a представляет собой количество примеси, то величина A должна рассматриваться как взятый с обратным знаком химический потенциал примесного вещества. Вообще же

$$A = -\left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_{S,\,V} = -\left(\frac{\partial F}{\partial a}\right)_{V,\,T} = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial a}\right)_{p,\,T} = T\left(\frac{\partial S}{\partial a}\right)_{U,\,V}.$$

Если система не содержит релаксирующих элементов, то $A = 0$; если система обладает релаксирующими элементами, но находится в состоянии равновесия, то $A \neq 0$, а $a = a^0$ (где a^0 есть значение a при равновесии).

При малых отклонениях от состояния равновесия скорость уменьшения параметра a может считаться равной $(a - a^0)/\tau$, т. е.

$$\frac{da}{d\tau} = -\frac{a - a^0}{\tau}.$$

Это есть основное уравнение для описания релаксационных эффектов.

На практике с релаксационными эффектами встречаются во многих случаях. В газах, например, приходится учитывать, что время установления термодинамического равновесия, или что то же самое — время релаксации, существенно зависит от того, какой вид энергии движения молекул участвует в процессе. Для поступательного движения атомов время релаксации определяется отношением длины свободного пробега молекулы газа к средней скорости молекул и оказывается меньше времени релаксации для вращательного движения молекул. В свою очередь, это время меньше времени релаксации для колебательного движения атомов в молекулах, которое меньше времени релаксации для химических реакций между молекулами и т. д.

Особое состояние однородного тела. Полученные выше условия устойчивости термодинамического равновесия относятся к любым системам, а следовательно, справедливы и для однородных тел.

Уместно отметить, что у всех реальных однородных тел существует такое состояние (вообще единственное) устойчивого равновесия, при котором производная $(dp/dV)_T$ обращается в нуль. Это состояние называется *критическим состоянием* или *критической точкой* вещества.

Критическое состояние будет устойчивым, т. е. знаки изменений давления δp и объема δV при $T = \text{const}$ в этом состоянии будут противоположными, если, как это видно из разложения p в ряд по степеням δV,

$$\delta p = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \delta V + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T \delta V^2 + \frac{1}{6}\left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_T \delta V^3 + \cdots,$$

одновременно с производной $(\partial p/\partial V)_T$ в критической точке обращается в нуль производная $(\partial^2 p/\partial V^2)_T$, а производная $(\partial^3 p/\partial V^3)_T$ имеет отрицательный знак. В самом общем случае можно было бы ожидать, что производные от первой до некоторой производной четного порядка равны нулю, а последующая нечетная производная имеет отрицательный знак. Однако это едва ли справедливо, так как в этом случае для определения критической точки имелось бы не три (считая уравнение состояния), а большее число уравнений.

3.5. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ В ЧАСТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

Воспользовавшись аналитическим выражением любой из характеристических функций $U(V, S)$, $I(p, S)$, $S(V, U)$, $F(T, V)$, $\Phi(p, T)$, можно при помощи математических операций типа

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right) = \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right);$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\frac{\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x}{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y} = -\frac{\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y}{\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x};$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$$

составить соотношения между производными характеристических функций. Полученные таким путем уравнения называются *дифференциальными уравнениями термодинамики в частных производных*. Так как многие производные характеристических функций определяют физические свойства вещества, то дифференциальные уравнения термодинамики выражают количественные связи между различными физическими свойствами вещества, вытекающие из первого и второго начал термодинамики.

Термодинамика, как это уже подчеркивалось в гл. 1, не определяет численных значений физических свойств вещества, но зато устанавливает общие соотношения, связывающие между собой различные свойства вещества. Благодаря этому по одному из известных свойств вещества, измеренному, например, во время опыта, можно вычислить значения ряда других физических свойств и тем самым существенно уменьшить объем экспериментальных исследований и, следовательно, сделать их более экономичными. Кроме того, с помощью указанных общих соотношений можно выявить состояния, в которых те или иные из физических свойств имеют наиболее подходящие для различных целей, т. е. оптимальные, значения, а также прогнозировать поведение веществ в тех или иных конкретных условиях. Из сказанного становится ясным значение дифференциальных уравнений термодинамики в частных производных.

Состояние однокомпонентной (например, однофазной и, как будет ясно из дальнейшего, двухфазной) системы определяется двумя независимыми параметрами. С помощью первого и второго начал термодинамики, т. е. ис-

ходя из термодинамического тождества $TdS = dU + pdV = dI - Vdp$, любую частную производную первого порядка от характеристических функций и параметров состояния (или, говоря более обще, от термодинамических параметров состояния) можно выразить через три другие частные производные первого порядка. Соотношения между несколькими из четырех возможных частных производных первого порядка и составляют в основном совокупность дифференциальных уравнений термодинамики в частных производных или термодинамических соотношений. Число всевозможных термодинамических соотношений равно около 10^{11}, т. е. огромно. Поэтому обычно ограничиваются теми соотношениями, которые применяются наиболее часто.

Совокупность дифференциальных уравнений термодинамики представляет собой рабочий аппарат, при помощи которого производится анализ различных конкретных задач термодинамики.

На практике из всех возможных параметров состояния наиболее часто в качестве независимых применяются параметры p, T и V, поскольку они могут быть непосредственно определены опытным путем.

То или иное термодинамическое соотношение соответствует определенному выбору независимых переменных из совокупности термодинамических параметров. Термодинамическое равенство имеет структуру типа

$$d\psi = \sum_j X_j\, dx_j,$$

где $X_j = \partial\psi/\partial x_j$ — функция переменных x_j.

Чтобы осуществить переход от независимой переменной x_j к соответствующей ей переменной X_j, достаточно согласно Лежандру вместо ψ взять в качестве зависимой переменной новую функцию $\psi' = \psi - \sum_j X_j x_j$; тогда

$$d\psi' = -\sum_j x_j\, dX_j.$$

Легко убедиться, что выражения для дифференциалов I, F, Φ получаются из дифференциала внутренней энергии U, рассматриваемой как функция S, V или S, p путем преобразования Лежандра.

В связи с применением различных независимых переменных возникает необходимость преобразования производных термодинамических величин от одних переменных к другим, например, от x, y к ξ, η. Для этого удобнее всего воспользоваться детерминантами Якоби (якобианами), обозначаемыми в случае двух переменных через

$$\frac{\partial(x,\ y)}{\partial(\xi,\ \eta)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial x}{\partial \xi}\right)_\eta & \left(\frac{\partial x}{\partial \eta}\right)_\xi \\ \left(\frac{\partial y}{\partial \xi}\right)_\eta & \left(\frac{\partial y}{\partial \eta}\right)_\xi \end{vmatrix}$$

и обладающими следующими свойствами:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = \frac{\partial(f,\ y)}{\partial(x,\ y)};$$

$$\frac{\partial(x,\ y)}{\partial(\xi,\ \eta)} = -\frac{\partial(y,\ x)}{\partial(\xi,\ \eta)};$$

$$\frac{\partial(x,\ y)}{\partial(\xi,\ \eta)} = \frac{\partial(x,\ y)}{\partial(\zeta,\ \eta)} \cdot \frac{\partial(\zeta,\ \eta)}{\partial(\xi,\ \eta)}.$$

Формально в выражении якобиана $\partial(x,\ y)$ можно рассматривать как числитель, а $\partial(\xi,\ \eta)$ как знаменатель и применять правила дробей; это значительно упрощает все операции и позволяет быстро находить соотношения между частными производными.

Если якобиан $\partial(x,\ y)/\partial(\xi,\ \eta)$ обращается в нуль или в бесконечность, то это значит, что переменные x, y и ξ, η не являются независимыми.

Ниже приводятся выражения основных дифференциальных уравнений применительно к системам, состояние которых определяется двумя независимыми параметрами в переменных T, V; p, T; x, T.

Независимые переменные V и T. Одним из важнейших дифференциальных уравнений термодинамики в частных производных является третье из уравнений Максвелла (3.21)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \tag{3.45}$$

Продифференцировав выражение $F = U - TS$ по V при $T = \text{const}$, получим

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T - T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T,$$

откуда при помощи уравнений (3.20) найдем

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T}\left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]. \tag{3.46}$$

Продифференцировав по V при $T = \text{const}$ выражение $I = U + pV$, будем иметь

$$\left(\frac{\partial I}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \left[p + V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\right],$$

что на основании уравнений (3.45) и (3.46) дает

$$\left(\frac{\partial I}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T. \tag{3.47}$$

Аналогично для производной $(dI/dT)_V$ имеем

$$\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + V\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

или

$$\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_V = C_V + V\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \tag{3.48}$$

Найдем выражение для производной $(\partial C_V/\partial V)_T$. Для этого продифференцируем по V при $T = \text{const}$ уравнение (2.80), в результате чего получим

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 S}{\partial T\,\partial V}\right). \tag{3.49}$$

При помощи уравнения (3.45) найдем отсюда

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V. \tag{3.50}$$

Уравнения (3.46)—(3.50), а также последующие уравнения (3.54) — (3.58) связывают калорические и термические величины и широко применяются для вычисления термических свойств вещества по результатам измерений калорических величин, а также для анализа изотермических процессов.

Преобразуем теперь к независимым переменным T и V величины $(\partial T/\partial V)_S$ и $(\partial T/\partial V)_U$.

Частная производная $(\partial T/\partial V)_S$ выражается через частные производные $(\partial S/\partial V)_T$ и $(\partial S/\partial T)_V$ следующим образом:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}.$$

Воспользовавшись уравнениями (2.80) и (3.45), получим

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{T}{C_V}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \tag{3.51}$$

Аналогично на основании уравнений (3.45) и (3.46) имеем

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = \frac{p - T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}{C_V}. \tag{3.52}$$

Воспользовавшись уравнениями (3.47) и (3.48), из тождества

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_I = -\frac{\left(\frac{\partial I}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_V}$$

найдем

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_I = -\frac{T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T}{C_V + V\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}. \tag{3.53}$$

Независимые переменные p и T. Четвертое из уравнений Максвелла (3.21) дает

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \tag{3.54}$$

Из выражения $\Phi = U + pV - TS$ после дифференцирования его по p при $T = \text{const}$ найдем

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + V + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T - T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T.$$

Подставив сюда значение $(\partial\Phi/\partial p)_T = V$ [что следует из уравнений (3.20)], а затем значение $(\partial S/\partial p)_T$ из уравнения (3.54), после преобразований получим

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = -T\left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right]. \tag{3.55}$$

Продифференцировав выражение для Φ по T при $p = \text{const}$

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p - S$$

и воспользовавшись уравнениями (3.20), получим

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = C_p - p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \tag{3.56}$$

Продифференцировав по p при $T = \text{const}$ выражение $I = U + pV$ и воспользовавшись уравнением (3.56), найдем

$$\left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \tag{3.57}$$

Согласно выражению (2.81)

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 S}{\partial T\,\partial p}\right).$$

На основании уравнения (3.54)

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p. \tag{3.58}$$

Уравнение (3.58) широко используется для определения за
от T по результатам измерения теплоемкости C_p и наоборот.

Из уравнений (2.83) и (2.85) следует

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T + \frac{T}{C_p}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2.$$

Преобразуем к независимым переменным p, T производ
и $(\partial T/\partial p)_I$.

Производная

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p}.$$

Воспользовавшись уравнением (3.54), приведем это выраже
щему окончательному виду:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{T}{C_p}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

Аналогично на основании уравнения (3.46) и соотношения
производная

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_I = \frac{1}{C_p}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V\right].$$

4.1 УСЛОВИЯ РАВНОВЕСИЯ ФАЗ

Границы однородного состояния вещества. Из условий (3.44) устойчивого равновесия следует, что в однородной системе не всем значениям двух независимых параметров, например T и V, соответствуют физически возможные состояния однородной системы.

Как показывает опыт, существует целая область значений параметров T и V, в которой первое из условий (3.44) не выполняется. В этой области существование однородной системы невозможно и последняя распадается на две соприкасающиеся, различные по своим свойствам однородные части или фазы.

Фазовые переходы. Всякое вещество может находиться в разных фазах, которые представляют собой различные агрегатные (т. е. газообразное, жидкое, кристаллические и плазменное) состояния вещества, а в случае кристаллического состояния также аллотропные разновидности последнего. Каждая из фаз является однородной системой с одинаковыми физическими свойствами во всех ее частях. Характерная особенность фаз — наличие границ, отделяющих данную фазу от соприкасающихся с ней других фаз. Присущая фазам пространственная разграниченность позволяет производить механическое разделение их.

Вещество может переходить из одной фазы в другую; этот переход называется *фазовым переходом* или *фазовым превращением*.

Переход вещества из конденсированной (т. е. твердой или жидкой) фазы в газообразную называется *испарением* или *парообразованием* (а для твердого тела, кроме того, *возгонкой* или *сублимацией*); обратный переход называется *конденсацией*. Переход из твердой фазы в жидкую называется *плавлением*, а обратный переход из жидкой фазы в твердую — *затвердеванием* или *кристаллизацией*.

Фазовые переходы сопровождаются поглощением или выделением теплоты, называемой *теплотой фазового перехода* (удельная теплота фазового перехода обозначается далее через r).

Общие условия равновесия фаз. Равновесное сосуществование нескольких соприкасающихся между собой различных фаз вещества называется *фазовым равновесием*. Чтобы найти условия фазового равновесия, рассмотрим сначала равновесное состояние системы, состоящей из двух фаз одного и того же вещества.

Для того чтобы было равновесие между обеими соприкасающимися фазами вещества, обязательно так же, как и для однородного тела, выполнение условий механического и теплового равновесия — одинаковые давления[1] и температура обеих фаз. Однако в отличие от однородного тела для равновесия сосуществующих фаз, каждая из которых может переходить в другую, этих условий недостаточно. Для равновесия требуется, кроме того, чтобы не происходил преимущественный рост одной фазы за счет другой, т. е. чтобы устойчивость фаз в состоянии равновесия была одинаковой. Это третье условие находится из общих условий равновесия.

Предположим, что давление и температура двухфазной системы постоянны и равны p и T (под давлением и температурой двухфазной системы подразумеваются давление и температура любой из фаз, поскольку при равновесии обе фазы имеют одно и то же значение p и T).

---

[1] Это справедливо в том случае, если отсутствуют капиллярные силы.

При постоянных p и T энергия Гиббса системы в состоянии р
согласно условию (3.38) должна иметь минимум, т. е. $d\Phi = 0$. Но
риваемом случае двухфазной системы

$$p^{(1)} = p^{(2)}; \quad T^{(1)} = T^{(2)}; \quad \Phi = G^{(1)}\varphi^{(1)}(p, T) + G^{(2)}\varphi^{(2)}(p, T$$

так что условия равновесия принимают следующий вид:

$$\varphi^{(1)}(p, T)\,dG^{(1)} + \varphi^{(2)}(p, T)\,dG^{(2)} = 0$$

или, учитывая, что $G^{(1)} + G^{(2)} = \text{const}$, получим

$$[\varphi^{(1)}(p, T) - \varphi^{(2)}(p, T)]\,dG^{(1)} = 0.$$

Так как $dG^{(1)} \neq 0$, то

$$\varphi^{(1)}(p, T) = \varphi^{(2)}(p, T).$$

Полученное уравнение и представляет собой искомое третье
равновесия фаз.

Следовательно, *условием равновесия двухфазной системы явл*
венство давлений и температур обеих фаз и их химических пот

$$p^{(1)} = p^{(2)}; \quad T^{(1)} = T^{(2)}; \quad \varphi^{(1)} = \varphi^{(2)}.$$

При выводе условий фазового равновесия (4.2) предполагалось
ления и температуры обеих фаз в состоянии равновесия одинак
предположение очевидно. Однако, строго говоря, следовало бы
что из общих условий равновесия термодинамической системы
все три соотношения (4.2). Формальное доказательство этого сост
дующем. Будем рассматривать обе фазы в совокупности как изоли
систему. В такой системе объем, внутренняя энергия и количество
неизменны, вследствие чего

$$dU^{(1)} + dU^{(2)} = 0; \quad dV^{(1)} + dV^{(2)} = 0; \quad dG^{(1)} + dG^{(2)} = 0.$$

В состоянии равновесия энтропия изолированной системы S
$+ S^{(2)}$ максимальна. Так как согласно выражению (3.26)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, G} = \frac{1}{T}; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U, G} = p/T; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial G}\right)_{V, U} = -\varphi,$$

то условие максимума энтропии $dS = 0$ принимает вид

$$\frac{1}{T^{(1)}}dU^{(1)} + \frac{1}{T^{(2)}}dU^{(2)} + \frac{p^{(1)}}{T^{(1)}}dV^{(1)} + \frac{p^{(2)}}{T^{(2)}}dV^{(2)} -$$

$$- \frac{\varphi^{(1)}}{T^{(1)}}dG^{(1)} - \frac{\varphi^{(2)}}{T^{(2)}}dG^{(2)} = 0.$$

Заменив $dU^{(2)}$ через $-dU^{(1)}$, $dV^{(2)}$ через $-dV^{(1)}$ и $dG^{(2)}$ чере
получим

$$\left(\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}}\right)dU^{(1)} + \left(\frac{p^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{p^{(2)}}{T^{(2)}}\right)dV^{(1)} - \left(\frac{\varphi^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{\varphi^{(2)}}{T^{(2)}}\right)dG^{(1)}$$

Так как дифференциалы $dU^{(1)}$, $dV^{(1)}$, $dG^{(1)}$ независимы, то ле
будет равняться нулю только в том случае, если все множители
дифференциалах равны нулю; из этого и вытекают все три усло
Ясно, что общие условия фазового равновесия (4.2) могут быть
из рассмотрения любой, а не только изолированной системы. Будем
из системы, находящейся при постоянных p и T. Двухфазная систе
торой, например, первая фаза рассматривается как окружающая
шению ко второй фазе среда с постоянными давлением $p^{(1)}$ и темп
$T^{(1)}$, является одной из таких систем. Условие равновесия подобно

есть равенство нулю дифференциала энергии Гиббса (изобарного потенциала) системы

$$\Phi = U^{(1)} + U^{(2)} - T^{(1)}(S^{(1)} + S^{(2)}) + p^{(1)}(V^{(1)} + V^{(2)}).$$

Выполнив дифференцирование выражения для Φ и учитывая, что согласно уравнению (3.26)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,\,G} = T,\ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,\,G} = -p,\ \ \left(\frac{\partial U}{\partial G}\right)_{V,\,S} = \varphi,\ \text{а}\ \ dG^{(1)} = -dG^{(2)},$$

из условия $d\Phi = 0$ получим

$$(T^{(2)} - T^{(1)})\,dS^{(2)} + (-p^{(2)} + p^{(1)})\,dV^{(2)} + (\varphi^{(2)} - \varphi^{(1)})\,dG^{(2)} = 0.$$

Дифференциалы $dS^{(2)}$, $dV^{(2)}$, $dG^{(2)}$ могут рассматриваться вследствие постоянства общей энтропии, объема и массы системы как независимые дифференциалы. Соответственно этому температуры, давления и химические потенциалы обеих фаз при равновесии должны быть равны.

Из условий (4.2) видно, что масса не входит в условия равновесия фаз, т. е. от изменения количества вещества в каждой из фаз равновесие не нарушается (если только не меняется плотность фаз).

Решив уравнение (4.1) относительно p, найдем зависимость давления при фазовом равновесии от температуры:

$$p = p_s(T). \qquad (4.3)$$

Давление при фазовом равновесии есть функция температуры.

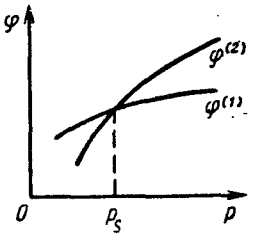


Рис. 4.1. Зависимость химического потенциала фаз от давления при T = const

Из уравнения (4.3) следует, что две фазы могут находиться в равновесии одна с другой не при любых p и T, а при вполне определенных значениях последних, причем задание одного из этих параметров вполне определяет значение другого.

Из условий равновесия следует также, что и удельные объемы $v^{(1)}$ и $v^{(2)}$ равновесно сосуществующих фаз являются функциями только температуры T. Вид этих функций может быть найден из уравнения состояния каждой из фаз путем подстановки в них значения p из уравнения (4.3).

Устойчивость фазы. Равенство химических потенциалов выражает одинаковую устойчивость равновесно сосуществующих фаз. Поэтому условие (4.1) часто называют условием химического равновесия.

Чтобы понять, как и в силу каких причин происходит фазовый переход, представим себе, что каждая из фаз может существовать в любых состояниях (т. е. при данной температуре T давление любой фазы может быть как больше, так и меньше p_s), и изобразим графически зависимости химического потенциала каждой из фаз от давления при T = const (рис. 4.1). Равенство химических потенциалов $\varphi^{(1)}$ и $\varphi^{(2)}$ сосуществующих фаз означает, что при данной температуре T кривые $\varphi^{(1)}$ (p, T = const) и $\varphi^{(2)}$(p, T = const) пересекаются в точке, абсцисса которой равна значению давления при равновесии фаз, т. е. p_s. Обе кривые $\varphi^{(1)}$ (p, T = const) и $\varphi^{(2)}$ (p, T = const) имеют положительный угловой коэффициент, так как согласно выражению (3.25) $(\partial\varphi/\partial p)_T = v$. С изменением температуры T точка пересечения кривых $\varphi^{(1)}$ и $\varphi^{(2)}$ соответственно перемещается.

Из рис. 4.1 видно, что при давлении p, большем равновесного давления p_s, первая фаза имеет меньший химический потенциал по сравнению со второй, а при давлениях, меньших p_s, наоборот, первая фаза обладает большим химическим потенциалом.

Фаза, имеющая при данных условиях более высокий химич
циал, будет стремиться переходить в фазу с меньшим химическ
лом.

В самом деле, в случае постоянных значений температуры T
энергия Гиббса Φ всякой термодинамической системы при
системы к равновесию убывает, т. е. $d\Phi < 0$, что для системы,
двух фаз, дает

$$\varphi^{(1)}\, dG^{(1)} + \varphi^{(2)}\, dG^{(2)} < 0.$$

Так как общее количество вещества $G^{(1)} + G^{(2)} = G$ не
$dG^{(2)}) = -dG^{(1)}$ и, следовательно,

$$(\varphi^{(1)} - \varphi^{(2)})\, dG^{(1)} < 0.$$

Из этого неравенства следует, что при $\varphi^{(1)} > \varphi^{(2)}$, $dG^{(1)}$
$\varphi^{(2)} < \varphi^{(1)}$, $dG^{(1)} > 0$, т. е. вещество всегда стремится перехо
с бо́льшим химическим потенциалом
шим химическим потенциалом. Друг
фаза, имеющая при данных услови
данных p и T) наименьшее значение
потенциала, является наиболее усто

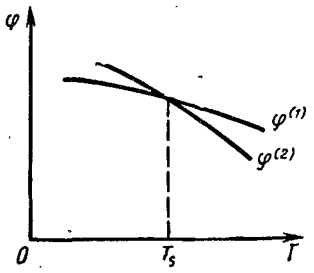


Рис. 4.2. Зависимость химического потенциала фаз от температуры при $p = \text{const}$

В области $p > p_s$ наименьшим
потенциалом обладает первая фаза,
$p < p_s$ — вторая. Следовательно, пр
лее устойчивой является первая ф
в этой области вещество будет пре
находиться в виде первой фазы (и
случае будет стремиться перейти
$p < p_s$ более устойчивой является в
вещество будет находиться в виде

При $p = p_s$ химические потенциалы обеих фаз одинаковы, т
фаз не имеет преимущества перед другой в отношении устойч
этому вещество будет существовать в виде смеси двух фаз,
в равновесии.

На рис. 4.2 изображена зависимость химического потенц
из фаз от T, т. е. при постоянном давлении. В отличие от крив
$= \text{const}$) кривая φ (T, $p = \text{const}$) имеет отрицательный угловой
так как согласно выражению (3.25) производная $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_p$ рав
следовательно, отрицательна (поскольку всегда $s > 0$).

Фазу, имеющую при температурах, бо́льших температур
при данном давлении [эта температура равняется абсциссе точк
кривых $\varphi^{(1)}$ (T, $p = \text{const}$) и $\varphi^{(2)}$ (T, $p = \text{const}$)] меньший хи
тенциал, и, следовательно, являющуюся при высоких темпер
устойчивой, называют *высокотемпературной фазой*. Наоборот
устойчивую при температурах, меньших температуры фазового
называют *низкотемпературной*. На рис. 4.2 высокотемперат
является вторая фаза, а низкотемпературной — первая фаз

Часто взаимно превращающиеся фазы разделяют на бол
менее плотные. Такой классификацией можно пользоваться,
иметь в виду, что она в отличие от деления фаз на высокоте
и низкотемпературную содержит в себе некоторую неопреде
неопределенность заключается в том, что более плотная фаза н
является более устойчивой при высоких давлениях (бо́льших д
вого равновесия при данной температуре), тогда как высокот
фаза при высоких температурах всегда более устойчива, чем
турная.

В том случае, когда произошел распад тела на две равновесно сосу ствующие фазы вследствие условия $\varphi^{(1)} = \varphi^{(2)}$, энергия Гиббса

$$\Phi = (G^{(1)} + G^{(2)})\varphi^{(1)} = (G^{(1)} + G^{(2)})\varphi^{(2)}.$$

Из этого следует, что термодинамический потенциал в двухфазной ласти не зависит от соотношения масс фаз и, в частности, сохраняет неизм ное значение в течение равновесного фазового перехода.

Превращения энергии при фазовых переходах. При равновесном фазо переходе полезная внешняя работа не производится. Действительно, обратимых процессах с постоянными p и T, к числу которых относится ра весный фазовый переход, полезная внешняя работа L' согласно выраже (3.13) равна энергии Гиббса $\Phi_1 - \Phi_2$.

Но при равновесном фазовом переходе энергия Гиббса системы со няет неизменное значение, поэтому и $L' = 0$. Это видно также и из выраже для dL' ($dL' = -Vdp$).

Таким образом, путем равновесного перевода некоторого количества вещества из одной фазы в другую невозможно получить полезную внешнюю работу, т. е. в состоянии фазового равновесия система не производит полезной внешней работы. Это и означает, в частности, что в состоянии фазового равновесия обе фазы вещества одинаково устойчивы.

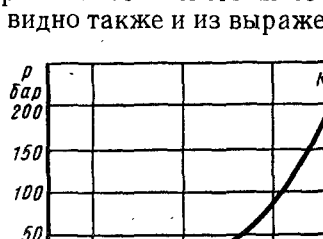


Рис. 4.3. Кривая упругости н щенного пара воды:
K-критическая точка

Равновесный фазовый переход сопровождается поглощением или выделением теплоты. Так как количество получаемой системой теплоты в процессе $T = \text{const}$ равняется $T(S^{(2)} - S^{(1)})$, а согласно выражению (3.25) — s может быть представл как частная производная $(\partial\varphi/\partial T)_p$, то при равновесном фазовом перех являющемся изотермически-изобарическим процессом,

$$r = T\left[\left(\frac{\partial\varphi^{(1)}}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial\varphi^{(2)}}{\partial T}\right)_p\right].$$

Как видно из рис. 4.2, высокотемпературная фаза, т. е. фаза, имею при температурах, бо́льших температуры фазового равновесия при дан давлении, меньшее значение химического потенциала и, следовательно, бо устойчивая при высокнх температурах, характеризуется большим накло кривой φ (T, $p = \text{const}$) (на рис. 4.2 высокотемпературной фазой являе фаза *2*, а низкотемпературной — фаза *1*). Соответственно этому при ра весном фазовом переходе от низкотемпературной фазы к высокотемпера ной разность $\left(\frac{\partial\varphi^{(1)}}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial\varphi^{(2)}}{\partial T}\right)_p$, а следовательно, и количество теплот будет положительно, т. е. переход низкотемпературной фазы в высокоте ратурную будет сопровождаться поглощением теплоты извне. Наоборот, фазовом переходе от высокотемпературной фазы к низкотемпературной плота будет выделяться.

Фазовая диаграмма. Если в координатах $p - T$ построить кри $p = p_s(T)$, то точки этой кривой будут представлять собой те состоя в которых имеет место равновесие фаз (рис. 4.3). Поэтому кривая $p_s(T)$ лучила наименование *кривой равновесия фаз*, а сама диаграмма — *фаз диаграммы*. Фазовая диаграмма может быть построена также в координа $p - v$, $T - S$ и т. д., а также в термодинамическом пространстве p, T

Точки, лежащие на $p - T$-диаграмме по обе стороны от кривой ра весия фаз $p_s(T)$, соответствуют однородным состояниям тела, т. е. отдель фазам: верхние (т. е. лежащие над кривой или слева от нее) — низкоте

ратурной, а нижние (или лежащие справа от кривой равновесия фа
котемпературной фазе. Например, в случае равновесия жидкой и
ной фаз над кривой фазового равновесия находится область жидк
ния, а под этой кривой — область газообразного состояния; кр
вого равновесия представляет собой в данном случае кривую упр
сыщенного пара жидкости.

При изменении состояния тела вдоль линии ab (рис. 4.4), пер
кривую равновесия фаз AB, в точке пересечения C происходит
щества на две фазы или расслоение фаз с последующим превраще
фазы в другую. Следует отметить, что при достаточно осторожном
состояния жидкости или газа расслоения фаз при переходе чер
фазового равновесия может иногда не наступать, так что тело
ваться однородным (т. е. в виде перв
фазы) и в той области, где оно должн
распасться на две фазы.

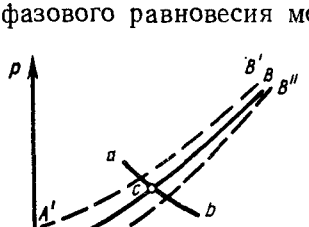


Рис. 4.4. Область метастабильных состояний жидкой и газообразной фаз:
$A'B'$ — пересыщенный пар;
$A''B''$ — перегретая жидкость

Такие состояния, в которых вещест
в однофазном состоянии вместо того, чт
даться на две фазы, являются метаста

Существование метастабильных сос
щества связано с тем, что по обе стор
фазового равновесия каждая из фаз явл
по себе устойчивой, поскольку услови
вости однородного тела $c_V > 0$ и $(\partial p/\partial v)$
выполняются. Так, например, жидкое
будучи вполне устойчивым выше крив
равновесия, будет в некоторой степени
и несколько ниже этой кривой.
газообразное состояние, являясь вполне устойчивым ниже крив
равновесия, будет обладать некоторой устойчивостью и несколько
кривой. Поэтому жидкое состояние вещества может встречаться
вой фазового равновесия, а газообразное состояние — выше эт
Однако химический потенциал $\varphi^{(1)}$ жидкого состояния ниже кр
вого равновесия будет, как это видно на рис. 4.1, больше химичес
циала газообразного состояния, а выше кривой фазового равно
оборот, химический потенциал жидкого состояния $\varphi^{(1)}$ будет мень
кого потенциала газообразного состояния. Поэтому жидкое сос
щества ниже кривой фазового равновесия (это состояние назыв
гретой жидкостью) будет менее устойчивым по сравнению с га
состоянием и рано или поздно перейдет в последнее. Точно так же
ное состояние выше кривой фазового равновесия, называемое *пер
паром* (а иногда переохлажденным паром), будет менее устойчивым
нию с жидким состоянием. Область метастабильных состоян
тельно невелика; граница этой области на рис. 4.4 условно пока
двух штриховых линий $A'B'$ и $A''B''$.

Метастабильные состояния встречаются и при фазовом перех
кой или газообразной фазы к кристаллической фазе, т. е. могут б
трех фаз. При фазовом переходе от кристаллической фазы к жи
при плавлении кристаллов, метастабильных состояний не возника
ние кристаллов происходит при строго определенной температуре
няя никаким способом не может быть увеличена по сравнению с х
для данного кристалла температурой. В аморфных твердых телах
от кристаллов возможно возникновение при плавлении мета
состояний.

Метастабильные состояния вещества вследствие относительн
устойчивости не могут существовать длительное время; достаточн
находящееся в этом состоянии вещество в соприкосновение с дру
чтобы немедленно произошло распадение вещества на две фазы.

Кривая фазового равновесия жидкой и газообразной фаз проходит всегда под острым углом к оси температур (рис. 4.5), так как давление насыщенного пара возрастает с температурой. Эта кривая имеет конечную протяженность и заканчивается в некоторой точке K, соответствующей вполне определенным для данного вещества значениям температуры и давления.

При температурах, бóльших, чем в точке K, фазовый переход жидкости в пар или обратно не происходит. Эта конечная точка кривой фазового равновесия «жидкость—газ» (или что то же самое — «жидкость—пар») получила название *критической точки*, а соответствующие ей значения температуры и давления — критической температуры $T_к$ и критического давления $p_к$ вещества. Следовательно, при температуре выше критической сжижение газа, т. е. превращение газа в жидкость, невозможно.

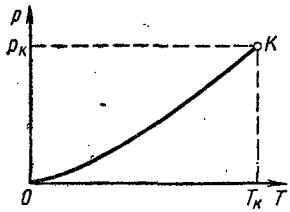


Рис. 4.5. Кривая фазового равновесия жидкой и газообразной фаз

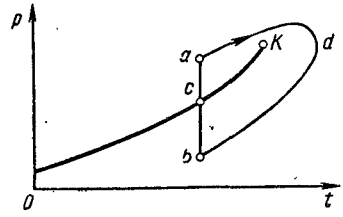


Рис. 4.6. Прерывный acb и непрерывный adb переход от жидкой фазы к газообразной

Существование конечной (критической) точки у кривой фазового равновесия жидкой и газообразной фаз показывает, что между жидким и газообразным состояниями вещества при высоких температурах (бóльших $T_к$) не имеется принципиального различия.

Вблизи критической точки от жидкости к газу (например, из точки a к точке b) и обратно кроме перехода по пути ab (рис. 4.6), пересекающему кривую фазового равновесия и сопровождающемуся фазовым превращением в точке c, можно осуществить еще и непрерывный переход по некоторой линии adb, огибающей критическую точку K.

Так как линия adb нигде не пересекает кривую фазового равновесия, то ни в одной из точек этой линии фазового превращения не происходит, т. е. вещество все время остается однородным, и тем не менее начальная и конечная точки ее a и b соответствуют разным фазам: начальная — жидкости, а конечная — газу. Указать, где произошел переход от жидкости к газу в этом случае, т. е. разграничить жидкое и газообразное состояние при температурах, бóльших критической температуры, не представляется возможным.

Областью жидкого состояния называют область над кривой фазового равновесия между осью ординат и критической изотермой; вся остальная область однофазного состояния рассматривается как область газа.

При высоких температурах, близких к критической, жидкость и газ представляют собой две изотропные фазы вещества, отличающиеся друг от друга лишь в количественном, но не в качественном отношении.

Иной характер имеет различие между газообразным и кристаллическим состояниями вещества. Кристаллическое состояние есть анизотропная фаза вещества, а газообразное состояние представляет собой изотропную фазу его. Вследствие этого непрерывный переход из твердого состояния в газообразное (а также в жидкое при высоких температурах например, бóльших критической) едва ли возможен, поэтому кривая фазового равновесия между кристаллической и жидкой или газообразными фазами критической точки не имеет. Вместе с тем нужно иметь в виду, что вблизи кривой фазового равновесия «кристалл—жидкость» свойства кристаллической и жидкой фаз сходны.

Из сказанного не следует, что жидкость можно рассматривать как «плотный газ» или же как «испорченный кристалл». Жидкое состояние представляет собой промежуточное состояние вещества, качественно отличающееся от твердого и газообразного состояний; это отличие может быть больше или меньше в зависимости от того, при каких давлении и температуре находится жидкость. Около кривой плавления свойства жидкости близки, как уже отмечалось ранее, к свойствам кристалла, а в области критической точки свойства жидкости приближаются к свойствам газа.

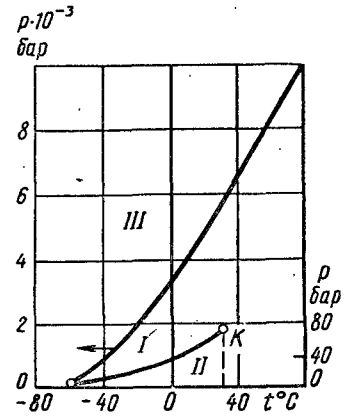


Рис. 4.7. Кривые фазового равновесия CO_2:

I—жидкая фаза; *II*—газообразная фаза; *III* — кристаллическая фаза

Промежуточное (между твердыми и газообразными) положение жидкого состояния проявляется, во-первых, в степени упорядочения частиц жидкости, т. е. молекул, и, во-вторых, в особенностях теплового движения их. Если в кристаллах наблюдается ближний и дальний порядок в расположении частиц, а в газах, наоборот, полная неупорядоченность, то в жидкостях имеет место ближний порядок, характеризующийся наличием предпочтительных расстояний между частицами. Тепловое движение в кристаллах представляет собой колебания составляющих кристалл частиц вблизи узлов кристаллической решетки с возможными диффузионными скачками частиц, в газах — трансляционное движение в промежутках между столкновениями, а в жидкостях — колебания частиц вблизи временных положений равновесия наряду со скачкообразными и плавными трансляционными движениями частиц.

Промежуточное положение жидкого состояния проявляется и в квазикристаллической структуре жидкости при температурах, близких к температуре плавления. Так, например, в воде обнаруживается тетраэдрическая координация молекул, образующаяся в результате «размывания» колеблющимися молекулами кристаллической структуры, присущей льду; при этом «оторвавшиеся» молекулы могут заполнить пустоты квазикристаллической структуры.

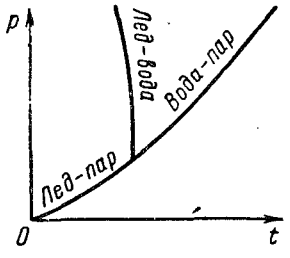


Рис. 4.8. Кривые фазового равновесия воды

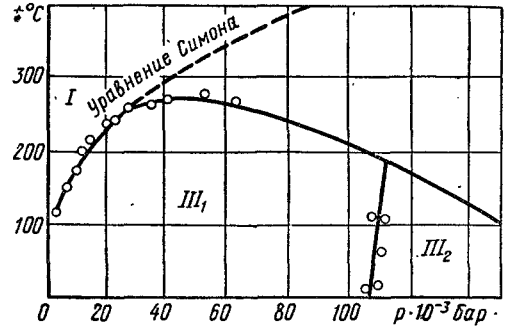


Рис. 4.9. Кривая фазового равновесия кристаллической и жидкой фаз рубидия:

I—жидкая фаза; III_1 и III_2—кристаллические фазы

Кривая фазового равновесия $p_s(T)$ кристаллической и жидкой фаз, т. е. линия плавления, может образовывать с положительным направлением оси температур как острый (см. рис. 4.7), так и тупой (см. рис. 4.8) углы; при $T \to 0$ угол наклона стремится к нулю. В области больших давлений температура плавления у некоторых веществ проходит через максимум (рис. 4.9).

При не очень больших давлениях линия плавления хорошо описывается эмпирическим уравнением Симона

$$p = -A + BT^m,$$

где A, B, m — константы, различные для разных веществ.

Однако у некоторых веществ при высоких давлениях наблюдаются точки экстремума на линии плавления; очевидно, что в этой области уравнение Симона несправедливо.

Если известно уравнение состояния данной кристаллической фазы, то положение линии плавления в координатах $v—T$ может быть приближенно определено из условия

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0,$$

которое выполняется в точках линии плавления с достаточно хорошей точностью.

В случае фазового равновесия кристаллической и газообразной фаз угол наклона кривой фазового равновесия всегда острый (см. рис. 4.7 и 4.8).

В любой точке каждой из кривых фазового равновесия находятся в равновесии две фазы. Кривые фазового равновесия каждых двух из трех фаз пересекаются; в результате этого вся плоскость pOt оказывается разбитой на три области: кристаллическую, жидкую и газообразную. В точке пересечения трех кривых фазового равновесия будут соприкасаться и находиться в равновесии три различные фазы вещества; эти точки получили название тройных точек.

Рис. 4.7 и 4.8 дают представление о типичном ходе всех трех линий фазового равновесия в области основной тройной точки. Линия фазового равновесия «жидкость—газ» имеет всегда меньший угловой коэффициент в тройной точке, чем линия фазового равновесия «кристалл—газ».

Чтобы убедиться в этом, воспользуемся разложением $\varphi^{(к)}$ и $\varphi^{(ж)}$ в ряд по степеням Δp и ΔT в окрестностях тройной точки:

$$\varphi^{(к)} - \varphi_{тр} = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T_{тр}}\right)_p \Delta T^{(к\text{-}г)} + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial p_{тр}}\right)_T \Delta p^{(к\text{-}г)},$$

$$\varphi^{(ж)} - \varphi_{тр} = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T_{тр}}\right)_p dT^{(ж\text{-}г)} + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial p_{тр}}\right)_T dp^{(ж\text{-}г)},$$

где $\varphi_{тр}$, $(\partial\varphi/\partial T_{тр})_T$ и $(\partial\varphi/\partial T_{тр})_p$ — химический потенциал вещества и его первые производные [равные согласно выражению (3.25) соответственно $-s_{тр}$ и $v_{тр}$] в тройной точке; индекс «$к$-$г$» или «$ж$-$г$» у ΔT и Δp означает, что они берутся вдоль кривой фазового равновесия (или же продолжения) «кристалл—газ» или «жидкость—газ».

Выше тройной точки, т. е. при $T > T_{тр}$, более устойчивой является жидкая фаза, поэтому $\varphi^{(ж)} < \varphi^{(к)}$. Соответственно этому при $dT^{(к\text{-}г)} = dT^{(ж\text{-}г)} = dT$;

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T_{тр}}\right)_p + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial p_{тр}}\right)_T \frac{dp^{(ж\text{-}г)}}{dT} < \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T_{тр}}\right)_p + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial p_{тр}}\right)_T \frac{dp^{(к\text{-}г)}}{dT}.$$

Отсюда следует, что при $T > T_{тр}$

$$\frac{dp^{(ж\text{-}г)}}{dT} < \frac{dp^{(к\text{-}г)}}{dT}.$$

Аналогичным образом находим

$$\frac{dp^{(к\text{-}ж)}}{dT} > \frac{dp^{(ж\text{-}г)}}{dT}.$$

Геометрически это означает, что если продолжить из тройной точки каждую из кривых фазового равновесия, то продолженные отрезки расположатся между соответствующими двумя кривыми (рис. 4.10).

Значения давления и температуры в тройной точке могут быть аналитически определены из условий равновесия трех фаз, которые имеют тот же вид; что и условия (4.2) равновесия двух фаз:

$$p^{(1)} = p^{(2)} = p^{(3)}; \quad T^{(1)} = T^{(2)} = T^{(3)}; \quad \varphi^{(1)} \varphi^{(2)} \varphi^{(3)}. \tag{4.4}$$

Третье из этих условий (с учетом равенства давлений и температур всех трех сосуществующих фаз) дает два уравнения с двумя неизвестными

$$\varphi^{(1)}(p, T) = \varphi^{(2)}(p, T) = \varphi^{(3)}(p, T),$$

решив которые, мы получим искомые значения давления и температуры в тройной точке.



Рис. 4.10. Кривые фазового равновесия в области тройной точки:

I — жидкая фаза; *II* — газообразная фаза; *III* — кристаллическая фаза; *1*—кривая плавления; *2*—кривая давления пара; *3* — кривая возгонки

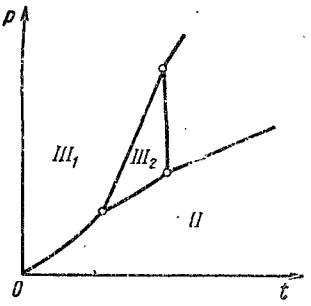


Рис. 4.11. Кривые фазового равновесия при наличии двух кристаллических фаз:

I — жидкая фаза; *II* — газообразная фаза; III_1 и III_2—кристаллические фазы

Равновесное существование более чем трех фаз индивидуального вещества невозможно. Действительно, например, в случае равновесия четырех фаз для двух переменных p и T, определяющих положение в точке равновесия, имелось бы три уравнения

$$\varphi^{(1)}(p, T) = \varphi^{(2)}(p, T) = \varphi^{(3)}(p, T) = \varphi^{(4)}(p, T),$$

вообще не совместимых и не приводящих поэтому к определенным значениям p и T. Из этого следует, что точки равновесия четырех фаз не существуют, как это и подтверждается опытом.

При нагревании твердого кристаллического тела в условиях постоянного давления в зависимости от его величины происходит переход в жидкое или в газообразное состояние. Если давление перехода меньше давления в тройной точке или много больше давления в критической точке, то вещество из кристаллического состояния будет переходить прямо в газообразное, минуя жидкое состояние. Если давление больше давления в тройной точке и меньше давления в критической точке, то вещество из кристаллического состояния будет переходить сначала в жидкое, а затем при дальнейшем нагревании из жидкого состояния в газообразное.

Кривая фазового равновесия между кристаллической и газообразной фазами в координатах p—T проходит через начало координат, т. е. при $T \to 0$ давление пара над кристаллом равно нулю. При абсолютном нуле все вещества независимо от величины давления находятся в кристаллическом состоянии; исключение составляет лишь один гелий II.

Многие вещества имеют несколько кристаллических фаз или аллотропических модификаций. У таких веществ фазовая диаграмма будет иметь

не одну, а несколько тройных точек. В некоторых из этих точек в равновесии будут находиться две кристаллические модификации и жидкая или газообразная фаза или три кристаллические фазы (рис. 4.11). Равновесие газообразной, жидкой и одной из кристаллических фаз будет иметь место только в одной точке, которая является основной тройной точкой.

Фазовая диаграмма для воды, у которой известны пять кристаллических модификаций III_1, III_2, III_3, III_5 и III_6, изображена на рис. 4.12. Обычный лед представляет собой кристаллическую модификацию III_1; остальные модификации образуются при очень больших давлениях, составляющих тысячи бар. Область газообразной фазы (т. е. пара) соответствует столь малым давлениям и, следовательно, столь малой площади, что ее невозможно изобразить в масштабе рисунка.

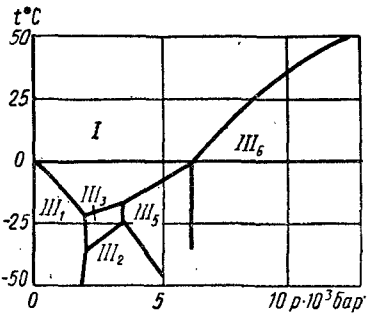


Рис. 4.12. Фазовая диаграмма воды

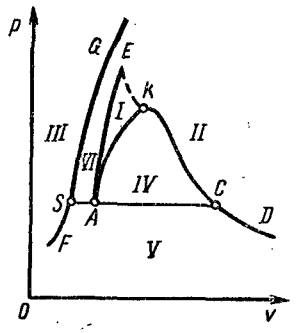


Рис. 4.13. Фазовая диаграмма в координатах $p—v$

Помимо фазовой диаграммы в координатах $p—T$, значительный интерес представляет фазовая диаграмма в координатах $p—v$. Последняя отличается тем, что область равновесия двух фаз, которая в координатах $p—T$ изображается линией, в координатах $p—v$ занимает некоторую площадь.

Общий вид фазовой $p—v$-диаграммы для нормального вещества[1] показан на рис. 4.13. Часть *II* диаграммы представляет собой область газообразного состояния; *I* — область жидкого состояния (в соответствии со сказанным выше эта область условно ограничивается участком критической изотермы *KE*) и *III* — область кристаллического состояния вещества. Двухфазное состояние вещества изображается соответственно площадями *IV*, *V* и *VI* (*IV* — область равновесного сосуществования жидкой и газообразной фаз; *V* — область равновесного существования кристаллической и газообразной фаз; *VI* — область равновесного сосуществования кристаллической и жидкой фаз). Каждая из этих областей ограничена некоторой линией, называемой *пограничной кривой*.

Значение абсциссы любой из точек на пограничной кривой представляет собой удельный объем v соответствующей фазы при фазовом равновесии. Так, кривая *KCD* изображает удельный объем насыщенного пара v''; кривая *AK* — удельный объем v' жидкости, находящейся под давлением своих насыщенных паров и в равновесии с последними; кривая *AE* — удельный объем жидкой фазы, находящейся в равновесии с твердой фазой, и кривая *FSG* — удельный объем кристаллической фазы. Из хода кривых *KCD* и *AK* видно, что с ростом температуры удельный объем жидкой фазы v' увеличивается, а удельный объем насыщенного пара v'' уменьшается.

Точка *K* есть критическая точка данного вещества. В этой точке удельный объем насыщенного пара v' равняется удельному объему жидкой фазы v''.

---

[1] Т. е. для такого, у которого линия плавления образует с осью t в координатах $p—t$ острый угол $(dp/dT)_{плав} > 0$.

Отрезок SC соответствует равновесию всех трех фаз (тройной точке на p—T-диаграмме).

Фазовый переход от кристаллического состояния к жидкому или газообразному и от жидкого состояния к газообразному происходит при постоянном давлении без изменения температуры и изображается на фазовой p—v-диаграмме горизонтальным отрезком (называемым вследствие изотермически-изобарического характера процесса прямолинейным участком изотермы), идущим соответственно от кривой FSG к кривой AE или KCD и от левой ветви пограничной кривой AKC к правой ветви этой кривой; каждый из этих отрезков имеет длину, равную разности удельных объемов превращающихся фаз.

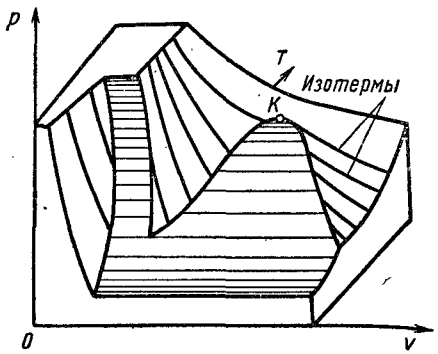


Рис. 4.14. Области однородных и двухфазных состояний

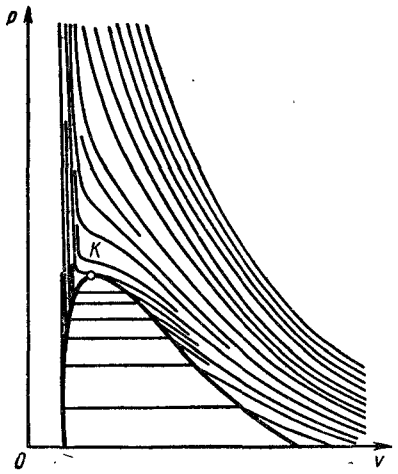


Рис. 4.15. Ход изотерм в области однородных и двухфазных (жидкость + пар) состояний

Области одно- и двухфазного состояний вещества расположены в термодинамическом пространстве, как показано на рис. 4.14.

Общий вид изотерм в области жидкого и газообразного состояний вещества показан на рис. 14.15. В области однородных — в рассматриваемом случае жидкого и газообразного — состояний вещества каждая из изотерм соответственно условию механической устойчивости $(\partial p/\partial v)_T < 0$ идет слева направо и вниз, а в области двухфазных состояний — параллельно оси Ov. Если на фазовой диаграмме изобразить кроме устойчивых еще и метастабильные жидкие и газообразные состояния вещества, то изотермы будут располагаться так, как показано на рис. 4.16. В каждой из точек любой изотермы, за исключением точек, лежащих между B и C, вещество находится в однородном состоянии. В точках B и C $(\partial p/\partial v)_T = 0$; следовательно, точки B и C представляют собой предельные однородные состояния вещества. Вещество в этих точках находится соответственно в виде перегретой жидкости (точка B) и пересыщенного пара (точка C). Равновесный фазовый переход начинается ранее точки B или C, а именно в точке A или D, и изображается прямолинейным участком AD изотермы.

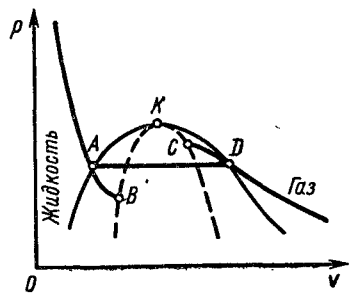


Рис. 4.16. Вид изотермы при температурах меньших T : AKD — кривая фазового равновесия; BKC — спинодаль

С возрастанием температуры изотермы смещаются вверх, причем протяженность прямолинейного участка уменьшается. При критической температуре $T_к$ длина прямолинейного участка изотермы обращается в нуль, т. е. точки B и C критической изотермы сливаются с критической точкой K.

Если провести через граничные точки B и C всех изотерм непрерывную линию, то последняя укажет границу метастабильных или в более общем смысле однородных состояний вещества. Во всех точках этой линии $(\partial p/\partial v)_T = 0$, что может рассматриваться как уравнение указанной линии (эту линию называют иногда спинодалью; ясно, что спинодаль проходит через критическую точку).

4.2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ДИАГРАММЫ И ТАБЛИЦЫ

Термодинамические таблицы. Термодинамический анализ различных процессов изменения состояния тел требует знания свойств этих тел.

Термодинамические свойства наиболее важных в техническом отношении рабочих тел в настоящее время достаточно полно изучены. На основе точных опытов для ряда важнейших веществ, таких, как вода, углекислота, аммиак и др., составлены специальные таблицы, содержащие в систематизированном виде данные о термодинамических свойствах этих веществ.

Для целей термодинамического анализа кроме таблиц необходимы также термодинамические диаграммы, при помощи которых особенно удобно производить анализ всевозможных процессов и циклов. Наиболее употребительными являются T — s-, i — s- и i — T-диаграммы.

***T*—*s*-диаграмма.** На T—s-диаграмме по оси абсцисс откладывается удельная энтропия данного вещества, а по оси ординат — температура T (или $t°$ C). В координатах T — s наносятся сетки изобар [линии $p\ (T, s) = \text{const}$] и изоэнтальп [линии $i\ (T, s) = \text{const}$], а иногда и изохоры [линии $v\ (T, s) = \text{const}$]. Кроме того, наносится пограничная кривая, а в области двухфазного состояния вещества «жидкость—пар» проводятся линии постоянного паросодержания.

Линия постоянного содержания данной фазы определяется для двухфазной системы условием

$$x = \text{const},$$

где

$$x = \frac{G^{(2)}}{G^{(1)} + G^{(2)}}$$

есть относительная доля данной фазы или массовая концентрация ее.

Параметр x наряду с термическими параметрами может являться характеристикой состояния системы, состоящей из двух равновесно сосуществующих фаз.

В двухфазной области «жидкость—пар» под x обычно понимают долю паровой фазы, т. е. паросодержание.

Пограничная кривая, а также изобары, изохоры и изоэнтальпы наносятся (как на этой, так и на других диаграммах) на основании обработки экспериментальных данных, а в некоторых случаях исходя из теоретических соображений.

Общий вид T — s-диаграммы показан на рис. 4.17. Здесь AKC представляет собой пограничную кривую между жидкой и паровой фазами; точка K этой кривой есть критическая точка.

Ветвь AK пограничной кривой, называемая также левой пограничной кривой, есть линия кипящей, т. е. находящейся в равновесии со своим насыщенным паром, жидкости; ветвь KC, или правая пограничная кривая, есть линия сухого насыщенного пара; I — область жидкости; II — область перегретого пара; III — область твердого состояния; IV — область равновесного сосуществования жидкой и паровой фаз; V — область равновесного сосуществования твердой и паровой фаз; VI — область равновесного сосуществования твердой и жидкой фаз. Линия SC, разграничивающая области VI и V, IV и V, определяет температуру равновесного сосуществования всех трех фаз, т. е. основную тройную точку вещества.

Изобары имеют угловой коэффициент $(\partial T/\partial s)_p$, равный согласно уравнению (2.81) T/c_p. Так как теплоемкость для всех тел больше нуля, то в области положительных абсолютных температур $(\partial T/\partial s)_p > 0$. Поэтому изобары в области однофазного состояния вещества представляют собой восходящие непрерывные линии; это ясно видно на T — s-диаграмме для воды (рис. 4.18). Чем больше давление тела, тем выше располагаются соответствующие изобары. Указанное расположение изобар вытекает из соотношения (3.21), согласно которому $(\partial s/\partial p)_T = -(\partial v/\partial T)_p$. Для газов $(\partial v/\partial T)_p > 0$, и поэтому $(\partial s/\partial p)_T < 0$; при смещении по горизонтали вправо (когда $ds > 0$) $dp < 0$, т. е. давление убывает. То же самое справедливо и для жидкости, за исключением области, в которой $(\partial v/\partial T)_p < 0$ (такая область имеется, как известно, у воды при $t < 4°$ С). В последней области $(\partial s/\partial p)_T > 0$, и поэтому расположение изобар противоположно; чем больше давление, тем ниже лежит изобара. Изменение взаиморасположения изобар[1] происходит на границе указанной области, т. е. на линии $(\partial v/\partial T)_p = 0$.

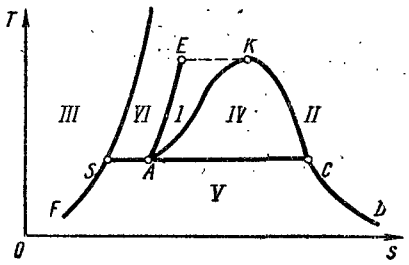


Рис. 4.17. T—s-диаграмма

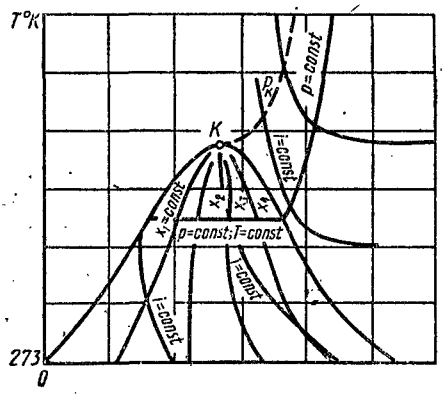


Рис. 4.18. T—s-диаграмма воды (область жидких и газообразных состояний)

В области двухфазного состояния вещества изобары совпадают с изотермами и являются горизонтальными прямыми. В критической точке $dT/ds_к = 0$, т. е. критическая точка K является точкой максимума пограничной кривой.

Угловой коэффициент изохоры $(\partial T/\partial s)_V$ согласно уравнению (2.80) равняется T/c_V, откуда (поскольку $T > 0$ и $c_V > 0$) следует, что $(\partial T/\partial s)_V > 0$; следовательно, изохора, так же как и изобара, является восходящей непрерывной кривой, причем угловой коэффициент изохоры больше углового коэффициента изобары. Чем больше удельный объем, тем ниже располагается соответствующая ему изохора.

Линии постоянной энтальпии (изоэнтальпы) проходят так, как показано на рис. 4.18. Поскольку

$$\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_I = -\left(\frac{\partial i}{\partial s}\right)_p \Big/ \left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_S,$$

а согласно выражению (3.20) $(\partial i/\partial s)_p = T$, $(\partial i/\partial p)_S = v$, то

$$\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_I = -\frac{T}{v}.$$

В области двухфазного состояния и вблизи нее знаки dp и dT одинаковы; поэтому угловой коэффициент изоэнтальпы должен быть отрицательным, т. е. $(\partial T/\partial s)_I < 0$ и, следовательно, изоэнтальпы представляют собой нисходящие кривые.

[1] Указанное изменение хода изобар создает впечатление пересечения их. На самом деле в трехосной системе координат изобары, как и другие изолинии, не пересекаются.

i—s-диаграмма. По оси абсцисс *i—s*-диаграммы (рис. 4.19) откладывается удельная энтропия *s*, по оси ординат — удельная энтальпия *i* и наносятся сетки изотерм и изобар, а в некоторых случаях и изохор. Кроме того, так же как и на *T* — *s*-диаграмме, наносятся пограничные кривые, а в области двухфазного состояния «жидкость—насыщенный пар» — линии постоянного паросодержания.

Изобары на *i—s*-диаграмме имеют вид восходящих кривых с угловым коэффициентом $(\partial i/\partial s)_p$, равным согласно уравнению (3.20) абсолютной температуре. Поэтому через пограничные кривые изобары проходят плавно (без скачков в значении производной). Изобары, соответствующие большему давлению, располагаются выше изобар меньшего давления. В этом легко убе-

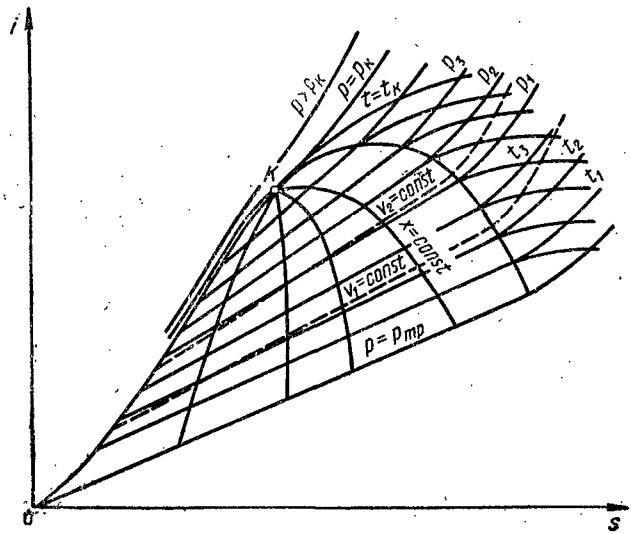


Рис. 4.19. *i—s*-диаграмма (область жидких и газообразных состояний)

диться, рассмотрев переход от меньших значений *i* к бо́льшим вдоль вертикальной прямой $s = \text{const}$. Действительно, при $ds = 0$ $di = vdp$, откуда следует (поскольку $v > 0$), что di и dp имеют одинаковые знаки, т. е. при движении по вертикали вверх давление возрастает.

В области жидкого состояния изобары также имеют вид восходящих кривых, очень близко примыкающих к левой пограничной кривой и почти сливающихся с ней (подробнее об этом см. § 8.3).

Нижняя изобара $p = p_{mp}$ своим прямолинейным участком разграничивает области равновесных двухфазных состояний «жидкость—газ» и «твердое тело—газ». В случае, когда за точку начала отсчета энтальпии и энтропии принимают тройную точку (как, например, для воды), эта изобара проходит через начало координат.

Изотермы в области газообразного состояния вещества представляют собой кривые, имеющие вблизи кривой насыщения положительный угловой коэффициент и обращенные выпуклостью вверх. Чем больше температура *T*, тем выше располагается соответствующая изотерма; при $(\partial v/\partial T)_p < 0$ расположение изотерм меняется на противоположное [это будет очевидно, если учесть, что на линии $s = \text{const}$ знаки ds и dp одинаковы, а знак dT определяется соотношением (3.60) $(\partial T/\partial p)_S = T/c_p\,(\partial v/\partial T)_p$]. В области двухфазного состояния вещества изотермы совпадают с изобарами и представляют собой прямые линии с положительным угловым коэффициентом, равным *T*.

Особенности расположения изобар и изотерм в области $(\partial v/\partial T)_p > 0$ и $(\partial v/\partial T)_p < 0$ создают впечатление пересечения их в точке, где $(\partial v/\partial T)_p = 0$.

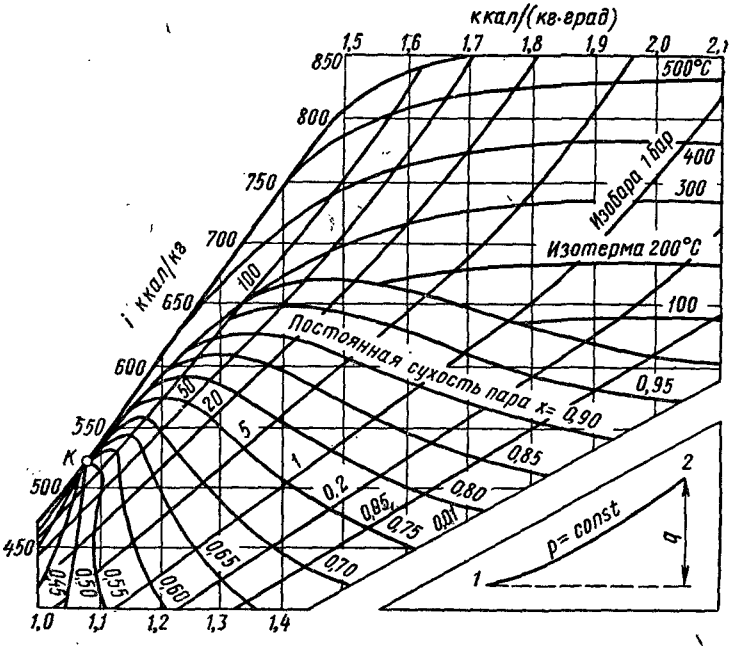


Рис. 4.20. *i—s*-диаграмма воды (область жидких и газообразных состояний)

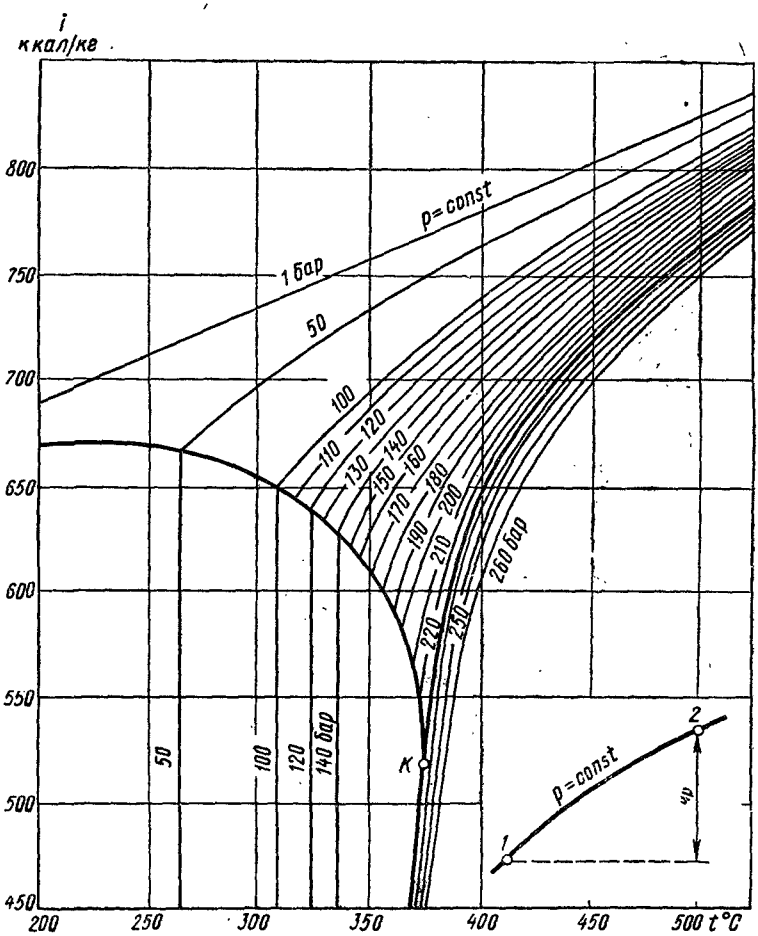


Рис. 4.21. *i—t*-диаграмма воды (область жидких и газообразных состояний)

Длина прямолинейного участка изотерм уменьшается с ростом T и при $T = T_к$ обращается в точку. В критической точке производная $di/ds_к$ равна $T_к$, т. е. имеет положительное значение; из этого следует, что критическая точка лежит на восходящей части пограничной кривой, как это и показано на рис. 4.18 и 4.19.

На рис. 4.20 показана i — s-диаграмма для воды. Такая диаграмма очень удобна для определения изменения энтальпии в процессе $s = \text{const}$ и широко применяется для расчета процессов теплоизолированного течения, которые характеризуются тем, что приращение кинетической энергии 1 *кг* движущегося газа равно убыли удельной энтальпии.

Преимущество i—s-диаграммы состоит еще и в том, что линия изобарического процесса на ней изображается одинаковым образом для всех веществ [поскольку $(\partial i/\partial s)_p = T$], т. е. не зависит от физических свойств вещества. Так, например, обратимый изобарический теплообмен изображается линией, которая равно относится как к телу, отдающему теплоту (теплоотдатчику), так и к телу, получающему теплоту, например, рабочему телу.

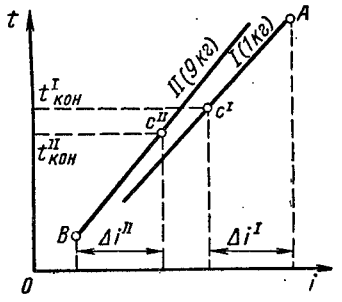


Рис. 4.22. К расчету теплообмена с помощью i—t-диаграммы

i—T-диаграмма. Эта диаграмма менее распространена, чем T—s- и i—s-диаграммы, но все же применяется довольно часто при термодинамических расчетах. По оси абсцисс (рис. 4.21) откладывается температура t, а по оси ординат — удельная энтальпия i и, кроме того, наносятся сетка изобар, а также пограничная кривая и линии постоянного паросодержания.

Так как $(\partial i/\partial T)_p = c_p$, то в области однофазного (т. е. газообразного или жидкого) состояния вещества все изобары имеют положительный угловой коэффициент. В области двухфазного состояния вещества, где $c_p = \infty$, изобары параллельны оси ординат. Из этого следует, что в критической точке $di/dT_к = \infty$, т. е. критическая точка лежит на пограничной кривой справа.

Количество теплоты q_p, полученное 1 *кг* тела при изобарическом процессе *1—2* и равное $i_2 - i_1$, измеряется на i—T-диаграмме длиной перпендикуляра, опущенного из точки *2* данной изобары на параллельную оси прямую, проходящую через точку *1*. В простоте графического определения теплоты изобарического процесса и заключается основное преимущество i—T-диаграммы. Кроме того, она весьма удобна для расчета теплообменных устройств (рис. 4.22)

4.3. ПРАВИЛО ФАЗ

До сих пор рассматривались простейшие гетерогенные системы, состоящие из двух или трех фаз одного и того же вещества. В более общем случае система состоит из нескольких различных веществ, находящихся в разных фазах (каждое из составляющих систему веществ называется компонентом)[1].

Примером многокомпонентной газообразной фазы служит смесь нескольких газов, жидкой — раствор нескольких веществ, кристаллической — твердый раствор.

Рассмотрим систему, состоящую из несколоких, а именно m соприкасающихся фаз, каждая из которых содержит n компонентов. Любая из фаз этой системы характеризуется давлением, температурой и химическими потенциалами всех компонентов, входящих в состав фазы. Условием равновесия фаз в этом общем случае будет, как и ранее, равенство температур, давлений

[1] Все определения даются для того случая, когда химические реакции между веществами отсутствуют.

и химических потенциалов каждого компонента во всех фазах. Обозначим одинаковые для всех фаз температуру и давление через T и p, а химический потенциал i-го компонента в j-й фазе через $\varphi_i^{(j)}$. Тогда условия равновесия примут следующий вид:

$$\left.\begin{aligned} \varphi_1^{(1)} &= \varphi_1^{(2)} = \cdots = \varphi_1^{(m)}; \\ \varphi_2^{(1)} &= \varphi_2^{(2)} = \cdots = \varphi_2^{(m)}, \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \varphi_n^{(1)} &= \varphi_n^{(2)} = \cdots = \varphi_n^{(m)}. \end{aligned}\right\} \tag{4.5}$$

Химический потенциал $\varphi_i^{(j)}$ зависит от p и T и масс компонентов $G_i^{(j)}$ в данной фазе. Однако так как при изменении массы фазы без изменения состава ее, т. е. при сохранении постоянного соотношения между массами отдельных компонентов, равновесие не нарушается, в действительности химический потенциал $\varphi_i^{(j)}$ является функцией не самих масс компонентов, входящих в состав фазы, а отношения их масс или массовых концентраций $g_i^{(j)}$; число независимых переменных $g_i^{(j)}$ для каждой из фаз есть $n - 1$.

Равенства (4.5) дают n $(m - 1)$ уравнений, которые содержат $2 + m$ $(n - 1)$ неизвестных [p, T и m $(n - 1)$ концентраций]. Так как число неизвестных превосходит число уравнений на $2 + m(n - 1) - n(m - 1) = 2 + n - m$, то для того, чтобы уравнения (4.5) имели решения, число уравнений должно быть не больше числа неизвестных, т. е. $2 + n - m \geqslant 0$, откуда следует

$$m \leqslant n + 2. \tag{4.6}$$

Это соотношение выражает так называемое п р а в и л о ф а з Гиббса, согласно которому число сосуществующих фаз может превышать число независимых компонентов не больше чем на 2.

Число $z = 2 + n - m$ иногда называют «числом степеней свободы» системы. Это название становится понятным и оправданным, если рассмотреть следующие примеры. Пусть однокомпонентное вещество находится в состоянии тройной точки. Тогда $n = 1$, а $m = 3$ и, следовательно, $z = 0$. Физически это означает, что при произвольном изменении любого из параметров (p или T) система выходит из равновесия, т. е. такая система обладает «нулевой степенью свободы». Легко видеть, что для двухфазной однокомпонентной системы $z = 1$, а для однофазной однокомпонентной системы $z = 2$.

Под числом степеней свободы z равновесного состояния гетерогенной системы понимается, таким образом, число внутренних параметров, которые могут произвольно изменяться при заданных условиях равновесия.

4.4. ТЕПЛОТА ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

Удельная теплота фазового перехода. В зависимости от типа фазового перехода различают теплоты испарения (или парообразования), конденсации, плавления, затвердевания и возгонки (или сублимации).

Равновесный фазовый переход является согласно условию (4.2) изотермически-изобарическим процессом; поэтому удельная теплота фазового перехода может быть определена при помощи одного из следующих двух уравнений:

$$r = i^{(2)} - i^{(1)}; \tag{4.7}$$

$$r = T(s^{(2)} - s^{(1)}). \tag{4.8}$$

Следовательно, удельная теплота фазового превращения равна либо разности удельных энтальпий обеих фаз, либо разности удельных энтропий обеих фаз, помноженной на абсолютную температуру, при которой совершается фазовый переход.

Так как $i = u + pv$, то из уравнения (4.7) следует, что

$$r = u^{(2)} - u^{(1)} + p_S(v^{(2)} - v^{(1)}), \qquad (4.9)$$

т. е. теплота фазового перехода представляет собой сумму двух слагаемых, первое из которых есть разность удельных внутренних энергий обеих фаз, а второе — отнесенная к 1 *кг* вещества работа увеличения удельного объема вещества от значения $v^{(1)}$ в первой фазе до значения $v^{(2)}$ во второй фазе.

Разность $u^{(2)} - u^{(1)}$ называют иногда внутренней теплотой фазового перехода. Она зависит от величины сил взаимного притяжения молекул и численно равна работе, которую нужно совершить против сил молекулярного притяжения, чтобы увеличить удельный объем вещества с $v^{(1)}$ до $v^{(2)}$.

На кривой фазового равновесия давление p_S и объемы каждой из фаз $v^{(1)}$, $v^{(2)}$, а также энтальпии их $i^{(1)}$, $i^{(2)}$ и энтропии $s^{(1)}$, $s^{(2)}$ являются функциями температуры T. Поэтому и теплота фазового перехода r является функцией температуры T. Чтобы найти эту зависимость, продифференцируем уравнение (4.8) по T, в результате чего получим

$$\frac{dr}{dT} = (s^{(2)} - s^{(1)}) + T\left(\frac{ds^{(2)}}{dT} - \frac{ds^{(1)}}{dT}\right) = \frac{r}{T} + T\left[\left(\frac{\partial s^{(2)}}{\partial T}\right)_V + \right.$$

$$\left. + \left(\frac{\partial s^{(2)}}{\partial v}\right)_T \frac{dv^{(2)}}{dT} - \left(\frac{\partial s^{(1)}}{dT}\right)_V - \left(\frac{\partial s^{(1)}}{\partial v}\right)_T \frac{dv^{(1)}}{dT}\right].$$

Но $T(\partial s/\partial T)_V$ есть теплоемкость c_V, а производная $(\partial s/\partial v)_T$, как это видно из уравнений (3.21), равняется $(\partial p/\partial T)_V$. Вследствие этого

$$\frac{dr}{dT} = \frac{r}{T} + (c_V^{(2)} - c_V^{(1)}) + T\left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^{(2)} \frac{dv^{(2)}}{dT} - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^{(1)} \frac{dv^{(1)}}{dT}\right].$$

Выразив теплоемкость c_V через c_p согласно уравнению (2.83), получим также

$$\frac{dr}{dT} = \frac{r}{T} + (c_p^{(2)} - c_p^{(1)}) - T\frac{dp_S}{dT}\left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^{(2)} - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^{(1)}\right]. \qquad (4.10)$$

Индексы 1 и 2 у теплоемкости и частных производных означают, что эти величины берутся в точках соответствующих ветвей пограничной кривой (при подходе к ним из области однородного состояния вещества).

Между теплотой испарения жидкости r_{12}, теплотой испарения твердого вещества r_{31} и теплотой плавления r_{32} в тройной точке существует следующее соотношение:

$$r_{32} = r_{31} - r_{12}.$$

Это соотношение получается непосредственно из условия равенства нулю работы, а следовательно, и количества полученной телом теплоты при круговом изотермическом процессе.

Фазовые переходы первого и второго рода. Фазовые переходы сопровождающиеся поглощением или выделением теплоты, называются *фазовыми переходами первого рода.*

Фазовые переходы первого рода характеризуются скачкообразным изменением ряда свойств вещества. Скачкообразно изменяются при переходе через кривую фазового равновесия объем и энтропия и, как следствие этого, внутренняя энергия, энтальпия и теплоемкость; некоторые из свойств, например энергия Гиббса, при фазовом переходе первого рода скачка не испытывают. К фазовым переходам первого рода относятся испарение и конденсация, плавление и кристаллизация, многие переходы из одной кристаллической модификации в другую.

Кроме фазовых переходов первого рода существуют фазовые переходы, при которых выделения или поглощения теплоты и изменения объема не происходит.

Такие фазовые переходы называются *фазовыми переходами второго рода*; для этих переходов в соответствии с условием $r = 0$ должно быть $s^{(2)} = s^{(1)}$ и $i^{(2)} = i^{(1)}$ (кроме того, $v^{(2)} = v^{(1)}$). Фазовые переходы второго рода удовлетворяют тем же условиям (4.2), что и фазовые переходы первого рода, однако в отличие от последних производные $(\partial\varphi/\partial T)_p$, $(\partial\varphi/\partial p)_T$ непрерывны; другими словами производные $\partial(\varphi^{(2)} - \varphi^{(1)})/\partial T$, $\partial(\varphi^{(2)} - \varphi^{(1)})/\partial p$ в точке фазового перехода второго рода обращаются в нуль.

Если обращаются в нуль все частные производные от $(\varphi^{(2)} - \varphi^{(1)})$ по p и T от первого до n — 1-го порядка, то такой фазовый переход по Эренфесту называется *фазовым переходом* n-го рода.

Как было уже указано, при фазовых переходах второго рода скачкообразное изменение объема и энтропии и соответственно внутренней энергии и энтальпии не наблюдается; зато теплоемкости и коэффициент теплового расширения в точке перехода изменяются скачкообразно (рис. 4.23). Фазовые переходы второго рода характерны для кристаллов и состоят в изменении при определенной температуре степени симметрии кристалла, т. е. в переходе к более высокой симметрии.

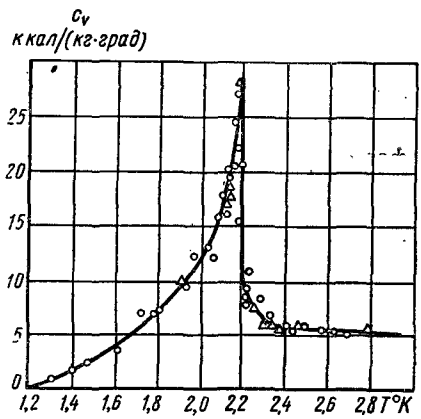


Рис. 4.23. Скачок теплоемкости c_V гелия при фазовом переходе второго рода

Кроме кристаллов фазовый переход второго рода наблюдается в жидком гелии вблизи абсолютного нуля. Фазовым переходом второго рода являются также переход железа в парамагнитное состояние в точке Кюри и переход некоторых металлов и сплавов при низких температурах в сверхпроводящее состояние. С формальной точки зрения можно также считать фазовым переходом второго рода превращение жидкой фазы в газообразную или, наоборот, в критической точке, поскольку в критическом состоянии $s^{(1)} = s^{(2)}$, $r = 0$, $v^{(2)} = v^{(1)}$.

Других фазовых переходов, кроме переходов первого и второго рода, реально не существует.

Воспользовавшись условиями для фазового перехода второго рода ($s^{(2)} = s^{(1)}$, $v^{(2)} = v^{(1)}$), нетрудно определить скачки теплоемкости и других величин при этом переходе.

С этой целью продифференцируем приведенные равенства по температуре вдоль кривой фазового равновесия (полагаем давление p функцией температуры). В результате получим

$$\frac{c_p^{(2)} - c_p^{(1)}}{T} + \left[\left(\frac{\partial s^{(2)}}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial s^{(1)}}{\partial p}\right)_T\right]\frac{dp}{dT} = 0;$$

$$\left(\frac{\partial v^{(2)}}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial v^{(1)}}{\partial T}\right)_p + \left[\left(\frac{\partial v^{(2)}}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial v^{(1)}}{\partial p}\right)_T\right]\frac{dp}{dT} = 0.$$

Если произвести дифференцирование выражений $s^{(2)} = s^{(1)}$, $p^{(2)} = p^{(1)}$, выбрав в качестве независимых переменных v и T, то получим

$$\frac{c_V^{(2)} - c_V^{(1)}}{T} + \left[\left(\frac{\partial p^{(2)}}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial p^{(1)}}{\partial T}\right)_V\right]\frac{dv}{dT} = 0;$$

$$\left(\frac{\partial p^{(2)}}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial p^{(1)}}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial p^{(2)}}{\partial V}\right)_T - \left(\frac{\partial p^{(1)}}{\partial V}\right)_T\right]\frac{dv}{dT} = 0.$$

Выразим теперь скачок всех величин через скачок $(\partial v/\partial p)_T$. Имея в виду, что $(\partial s/\partial p)_T = -(\partial v/\partial T)_p$ и обозначая скачок через Δ, окончательно найдем

$$\left.\begin{aligned}
\Delta c_p &= -T\left(\frac{dp}{dT}\right)^2 \Delta\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T; \\
\Delta c_V &= T\left(\frac{dv}{dT}\right)^2 \Delta\frac{1}{\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T}; \\
\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p &= -\frac{dp}{dT}\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T; \\
\Delta\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V &= -\frac{dv}{dT}\Delta\frac{1}{\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T}.
\end{aligned}\right\} \qquad (4.11)$$

4.5. ДАВЛЕНИЕ РАВНОВЕСНО СОСУЩЕСТВУЮЩИХ ФАЗ

Формула Клапейрона—Клаузиуса. Как было показано ранее в § 4.1, давление двух находящихся в равновесии фаз является функцией температуры. Чтобы установить эту зависимость, воспользуемся условием (4.1), равенства химических потенциалов обеих фаз:

$$\varphi^{(1)}(p, T) = \varphi^{(2)}(p, T).$$

Продифференцировав его по T, получим

$$\left(\frac{\partial\varphi^{(1)}}{\partial p}\right)_T\frac{dp}{dT} + \left(\frac{\partial\varphi^{(1)}}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial\varphi^{(2)}}{\partial p}\right)_T\frac{dp}{dT} + \left(\frac{\partial\varphi^{(2)}}{\partial T}\right)_p.$$

Так как

$$\left(\frac{\partial\varphi}{\partial T}\right)_p = -s; \quad \left(\frac{\partial\varphi}{\partial p}\right)_T = v,$$

то

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s^{(2)} - s^{(1)}}{v^{(2)} - v^{(1)}}. \qquad (4.12)$$

Но

$$s^{(2)} - s^{(1)} = \frac{r}{T},$$

поэтому также

$$\frac{dp}{dT} = \frac{r}{T\left(v^{(2)} - v^{(1)}\right)}.$$

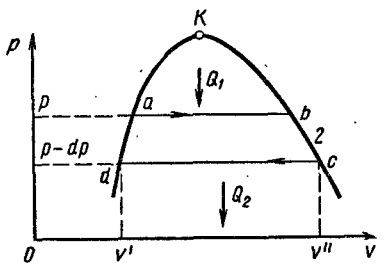


Рис. 4.24. К выводу формулы Клапейрона—Клаузиуса

Уравнение (4.12) называется *формулой Клапейрона—Клаузиуса.* Входящая в эту формулу величина dp/dT представляет собой производную от давления по температуре, взятую по кривой фазового равновесия. Формула Клапейрона—Клаузиуса определяет изменение давления вдоль кривой равновесия фаз или, что то же самое, зависимость равновесного давления обеих фаз от температуры.

Формула Клапейрона—Клаузиуса может быть получена также из рассмотрения цикла, в котором составляющими изотермическими участками являются процессы перехода вещества из одной фазы в другую. Для определенности представим себе, что с некоторым количеством вещества G совершается бесконечно малый цикл $abcda$ (см. рис. 4.24), в котором вещество в точке a, соответствующей давлению p и температуре T, испытывает фазовое превращение, т. е. переходит в точку b по пути ab, затем вдоль правой ветви bc кривой фазового равновесия переходит в точку c с давлением $p - dp$ и температурой $T - dT$, снова претерпевает фазовое превращение (участок cd) и затем по левой ветви кривой фазового равновесия переходит

в исходную точку a. Вследствие «узости» цикла (из-за малой величины dp) к. п. д. цикла $abcda$ не отличается от к. п. д. цикла Карно между теми же температурами и равняется dT/T. Но работа цикла $abcda$ составляет $G\,(v^{(2)} - v^{(1)})\,dp$, а количество подведенной теплоты равняется количеству теплоты, сообщенной веществу на пути ab, т. е. при фазовом превращении его; поэтому $Q_1 = rG$. Так как L/Q_1 должно быть равно dT/T, то

$$\frac{(v^{(2)} - v^{(1)})\,dp}{r} = \frac{dT}{T}$$

или

$$\frac{dp}{dT} = \frac{r}{T\,(v^{(2)} - v^{(1)})}.$$

При переходе из кристаллического или жидкого состояния в газообразное объем увеличивается, причем теплота испарения r есть, как уже отмечалось ранее, существенно положительная величина; поэтому согласно выражению (4.12) $dp/dT > 0$, т. е. давление насыщенного пара над твердым телом или жидкостью возрастает при увеличении температуры.

При равновесии твердой и жидкой фаз производная dp/dT на кривой равновесия может быть как положительной, так и отрицательной. Поскольку r всегда больше нуля, то знак производной dp/dT будет зависеть от знака разности объемов $v^{(ж)} - v^{(к)}$ жидкой и твердой фаз; если $v^{(ж)} > v^{(к)}$, то $dp/dT > 0$; при $v^{(ж)} < v^{(к)}$ $dp/dT < 0$.

Для большинства веществ $v^{(ж)} > v^{(к)}$ и $dp/dT > 0$; в этом случае температура плавления при увеличении давления повышается. Однако для некоторых веществ имеются исключения. Так, например, удельный объем жидкой воды меньше удельного объема льда и соответственно $dp/dT < 0$, т. е. увеличение давления вызывает уменьшение температуры плавления льда. Эта аномалия воды имеет, как известно, огромное практическое значение. Кроме воды такая же аномалия обнаруживается у висмута и галлия.

Разность объемов жидкой и твердой фаз $v^{(ж)} - v^{(к)}$ для всех веществ весьма незначительна; поэтому производная dp/dT имеет обычно весьма большую величину и кривая фазового равновесия «кристалл—жидкость» проходит почти перпендикулярно оси температур.

Следует отметить, что приведенные выше соотношения (4.11) для фазовых переходов второго рода формально могут быть получены из формулы Клапейрона—Клаузиуса, если к ее правой части, являющейся в случае фазового перехода второго рода неопределенностью вида $0/0$ (поскольку $s^{(2)} = s^{(1)}$, $v^{(2)} = v^{(1)}$), применить правило Лопиталя. Действительно, беря от числителя и знаменателя правой части формулы Клапейрона—Клаузиуса, которую можно переписать в виде

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v},$$

частные производные по T при $p = \text{const}$, будем иметь

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta c_p}{T\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p},$$

что совпадает с первым из приведенных на стр. 143 уравнений. Если дифференцирование провести при $T = \text{const}$, то получим второе из этих уравнений.

Формула (4.12) описывает равновесие двух фаз одного и того же вещества и относится к системе с одной степенью свободы. В случае n компонентов система будет обладать одной степенью свободы, если число m равновесно сосуществующих фаз равняется, как это следует из правила фаз (4.6), $n + 1$, т. е. на единицу превышает число компонентов.

Чтобы найти связь между изменениями температуры и давления в такой системе, воспользуемся выражением для энергии Гиббса j-й фазы

$$d\Phi^{(j)} = -S^{(j)}\,dT + V^{(j)}\,dp + \sum_i \varphi_i^{(j)}\,dG_i^{(j)},$$

где $S^{(j)}$ и $V^{(j)}$ есть энтропия и объем j-й фазы. Так как $\Phi^{(j)} = \sum_i \varphi_i^{(j)} G_i^{(j)}$, то

$$d\Phi^{(j)} = \sum_i \varphi_i^{(j)}\,dG_i^{(j)} + \sum_i G_i^{(j)}\,d\varphi_i^{(j)}$$

и, следовательно,

$$\sum_i G_i^{(j)}\,d\varphi_i^{(j)} = -S^{(j)}\,dT + V^{(j)}\,dp.$$

С другой стороны, из общих условий равновесия (4.1) следует, что химический потенциал i-го вещества во всех фазах имеет одно и то же значение:

$$d\varphi_i^{(1)} = d\varphi_i^{(2)} = \cdots = d\varphi_i^{(n+1)}.$$

Подстановка значений $d\varphi_i^{(j)}$ из этих уравнений в предшествующие приводит к следующей системе $n+1$ уравнений, связывающих $n+2$ дифференциалов $d\varphi_1, \ldots, d\varphi_n, dT, dp$:

$$V^{(j)}\,dp - S^{(j)}\,dT - G_1^{(j)}\,d\varphi_1 - \cdots - G_n^{(j)}\,d\varphi_n = 0.$$

Рассматривая дифференциал dT как заданный и решив эту систему уравнений относительно dp, получим

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\begin{vmatrix} S^{(1)} & G_1^{(1)} & \ldots & G_n^{(1)} \\ S^{(2)} & G_1^{(2)} & \ldots & G_n^{(2)} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ S^{(n+1)} & G_1^{(n+1)} & \ldots & G_n^{(n+1)} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} V^{(1)} & G_1^{(1)} & \ldots & G_n^{(1)} \\ V^{(2)} & G_1^{(2)} & \ldots & G_n^{(2)} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ V^{(n+1)} & G_n^{(n+1)} & \ldots & G_n^{(n+1)} \end{vmatrix}}.$$

Полученное соотношение представляет собой обобщение формулы Клапейрона—Клаузиуса.

Заметим, что в случае фазового перехода второго рода выражение для dp/dT принимает вид

$$\frac{dp}{dT} = -\frac{\Delta\left(\frac{\partial\psi}{\partial T}\right)_p}{\Delta\left(\frac{\partial\psi}{\partial p}\right)_T}, \tag{4.13}$$

где ψ — любая термодинамическая функция, непрерывная в точке фазового перехода, но претерпевающая в этой точке разрыв первой производной; из сказанного следует, что в качестве ψ можно брать энтропию, объем, энтальпию, внутреннюю энергию.

Фазовые переходы при неодинаковых давлениях фаз. В § 4.1 были рассмотрены условия равновесия двух соприкасающихся фаз, относительно которых предполагалось, что граница раздела фаз свободна от действия каких-либо внешних сил. В этом случае на границе раздела действуют лишь силы давления самих фаз, вследствие чего условия равновесия сводятся к равенству давлений, температур и химических потенциалов обеих фаз.

Предположим теперь, что на границе раздела кроме сил давления действуют и другие силы. Как и ранее, для равновесия системы необходимы: 1) механическое равновесие, заключающееся в том, что сумма всех сил, действующих на поверхности раздела фаз, равна нулю; 2) тепловое равновесие системы — равенство температур обеих фаз; 3) химическое равновесие — равенство химических потенциалов обеих фаз[1]. Следовательно, условия равновесия фаз в рассматриваемом случае будут иметь вид

$$\left.\begin{aligned} p^{(1)} - p^{(2)} + p &= 0; \\ T^{(1)} &= T^{(2)}; \\ \varphi^{(1)}(p^{(1)}, T) &= \varphi^{(2)}(p^{(2)}, T), \end{aligned}\right\} \tag{4.14}$$

где $p^{(1)}$, $p^{(2)}$ — давления первой и второй фаз; p — давление на границе раздела фаз, обусловленное наличием внешних сил.

Предположим, что условия равновесия фаз изменились, т. е. давления и температуры фаз стали вместо $p_1^{(1)}$, $p_1^{(2)}$, T_1 равными соответственно $p_2^{(1)}$, $p_2^{(2)}$, T_2. При помощи третьего условия (4.14) можно установить зависимость между изменениями параметров при смещении равновесия. Продифференцировав это условие и проделав преобразования, аналогичные тем, которые были сделаны при выводе формулы Клапейрона—Клаузиуса, получим

$$\frac{r}{T}\,dT = v^{(2)}\,dp^{(2)} - v^{(1)}\,dp^{(1)}, \tag{4.15}$$

где r, $v^{(1)}$, $v^{(2)}$ относятся к начальному состоянию.

Уравнение (4.15) является обобщением формулы Клапейрона—Клаузиуса для случая неодинаковых давлений равновесно сосуществующих фаз. Это уравнение применяется при исследовании фазовых переходов (например, плавления) при добавочном внешнем давлении на одну из фаз.

4.6. ОБЩЕЕ ВЫРАЖЕНИЕ ДЛЯ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ

Формула Лапласа. В предыдущих разделах предполагалось, что внутренняя энергия термодинамической системы, а следовательно, и все термодинамические потенциалы обусловлены только объемными эффектами; поверхностными эффектами (поверхностной энергией, сосредоточенной на поверхности раздела разнородных тел или фаз) пренебрегалось. На самом деле в довольно большом числе случаев оказывается необходимым учитывать поверхностную энергию на границе раздела каждой из фаз, в частности, принимать во внимание поверхностное натяжение и связанные с ним капиллярные силы.

Состояние термодинамической системы при наличии поверхностного натяжения будет определяться температурой T, объемом системы V (или давлением ее p) и площадью Ω поверхности раздела фаз.

Капиллярные силы, или силы поверхностного натяжения, возникают, как известно, в тонком поверхностном слое на границе раздела фаз (этот слой называется также капиллярным слоем) благодаря взаимному притяжению молекул. Силы поверхностного натяжения стремятся сократить капиллярный слой, т. е. уменьшить поверхность раздела фаз.

Вследствие наличия поверхностного натяжения на всякой искривленной поверхности раздела фаз появляются дополнительные нормальные силы, величина которых, отнесенная к единице поверхности, называется *капиллярным* или *поверхностным давлением*.

---

[1] При этом предполагается, что выражение для энергии Гиббса (и других характеристических функций) не меняется от того, что на границе раздела действуют внешние силы.

Капиллярное давление

$$p_\sigma = \sigma\left(\frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2}\right), \qquad (4.16)$$

где σ — коэффициент поверхностного натяжения; a_1, a_2 — главные радиусы кривизны поверхности в данной точке.

Выражение (4.16) называется *формулой Лапласа*.

Для сферической поверхности раздела фаз

$$p_\sigma = \frac{2\sigma}{a}.$$

Радиус кривизны считается положительным при вогнутой поверхности более плотной фазы и отрицательным при выпуклой поверхности ее.

Коэффициент поверхностного натяжения σ имеет размерность *н/м* и характеризует величину сил поверхностного натяжения на поверхности раздела двух находящихся в равновесии фаз. Вследствие этого σ является функцией только одного термодинамического параметра, например, температуры.

Условие механического равновесия на искривленной поверхности раздела фаз при наличии сил поверхностного натяжения имеет вид

$$p^{(2)} - p^{(1)} = \sigma\left(\frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2}\right), \qquad (4.17)$$

т. е. разность давлений более плотной и менее плотной фаз должна быть равна капиллярному давлению.

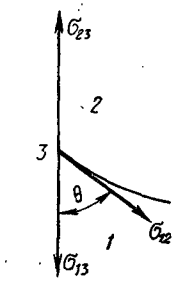


Рис. 4.25. К равновесию сил поверхностного натяжения на границе твердого, жидкого и газообразного тел

Краевой угол. Наличие поверхностного натяжения приводит к искривлению поверхности жидкости при соприкосновении трех тел — твердого тела, жидкости и газа.

Пусть область *2* (рис. 4.25) занята газом, область *1* — жидкостью а область *3* — твердым телом. Все три тела граничат между собой по некоторой линии, перпендикулярной к плоскости чертежа. К этой линии приложены три силы поверхностного натяжения, обусловленные взаимодействием первого и второго, второго и третьего, первого и третьего тел и равные соответственно σ_{12}, σ_{23} и σ_{13}. Каждая из этих сил направлена так, как показано на рис. 4.25. В состоянии равновесия равнодействующая всех трех сил поверхностного натяжения не должна иметь составляющей вдоль поверхности твердого тела, т. е.

$$\sigma_{23} = \sigma_{13} + \sigma_{12}\cos\theta. \qquad (4.18)$$

Угол θ между касательными к поверхности жидкости и поверхности твердого тела называется *краевым углом*.

Из уравнения (4.18) следует, что если $\sigma_{23} > \sigma_{13}$, т. е. если поверхностное натяжение между газом и твердым телом больше, чем между твердым телом и жидкостью, то краевой угол θ острый (в этом случае жидкость частично смачивает твердую поверхность).

При $\sigma_{23} < \sigma_{13}$ краевой угол θ тупой, т. е. жидкость не смачивает твердую поверхность.

При полном смачивании твердого тела, когда $\theta = 0$, жидкость безгранично растекается по поверхности твердого тела. В этом случае равновесие между тремя соприкасающимися телами никогда не устанавливается, а уравнение (4.18) не удовлетворяется.

Равным образом не устанавливается равновесие и при абсолютно не смачивающих твердое тело жидкостях, т. е. при $\theta = 180°$ С. В этом случае на поверхности твердого тела образуется тонкая пленка адсорбированного газа.

В табл. 4.1 приводятся поверхностное натяжение некоторых жидкостей, а также углы смачивания.

Характеристические функции. Характеристические функции системы, т. е. внутренняя энергия U, энергия Гельмгольца F, энтропия S и энергия Гиббса Φ при наличии поверхностного натяжения могут быть представлены в виде суммы двух членов, первый из которых зависит от объемных эффектов и представляет собой известные из гл. 3 выражения для U, F, S, Φ, а второй описывает зависимость характеристических функцией от поверхностных эффектов (коэффициента поверхностного натяжения и площади Ω поверхности раздела фаз).

Аналитическое выражение для характеристических функций, например F, можно получить на основании следующих соображений. Чтобы изменить величину поверхности раздела фаз на $d\Omega$ при постоянных температуре и объеме жидкой фазы, нужно затратить полезную внешнюю работу, минимальное значение которой равно $\sigma d\Omega$. Но согласно выражению (3.12) минимальная работа, затрачиваемая при этих условиях внешним объектом, равна dF, поэтому

$$dF_{T,V} = \sigma d\Omega.$$

Проинтегрировав это соотношение, получим

$$F = F(T, V) + \sigma\Omega. \quad (4.19)$$

Так как $S = -(dF/dT)_V$, то из выражения (4.19) находим

$$S = S(T, V) - \frac{d\sigma}{dT}\Omega. \quad (4.20)$$

Таблица 4.1

Поверхностное натяжение и угол смачивания некоторых жидкостей (при температуре плавления)

Вещество	Поверхностное натяжение σ в $н/м$	Угол смачивания (со сталью) $\theta°$
Вода	590	50
Натрий	1120	10—20
Калий	647	40
Цезий	383	—
Ртуть	3720	—

Соответственно

$$U = U(T, V) + \left(\sigma - T\frac{d\sigma}{dT}\right)\Omega; \quad (4.21)$$

$$\Phi = \Phi(p, T) + \sigma\Omega. \quad (4.22)$$

Следует отметить, что формула (4.17) для разности давлений соприкасающихся фаз может трактоваться как следствие общего выражения для свободной энергии системы. Чтобы убедиться в этом, рассмотрим сферическую жидкую каплю радиусом a, находящуюся в равновесии со своим паром. В этом случае $1/a_1 + 1/a_2 = \frac{2}{a}$; $\Omega = 4\pi a^2$; $V^{(1)} = \frac{4}{3}\pi a^3$.

Из выражения для Ω и $V^{(1)}$ далее следует, что

$$\frac{d\Omega}{dV^{(1)}} = \frac{2}{a}.$$

Продифференцируем общее выражение (4.19) для F по $V^{(1)}$ при $T =$ = const, в результате получим

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V^{(1)}}\right)_T = \left(\frac{\partial F(V^{(1)}, T)}{\partial V^{(1)}}\right)_T + \sigma\frac{2}{a}.$$

Согласно выражению (3.20) $[\partial F(V^{(1)}, T)/\partial V^{(1)}]_T$ есть собственное давление $p^{(1)}$ жидкой фазы. Очевидно также, что в самом общем случае $(\partial F/\partial V^{(1)})_T$ представляет собой внешнее давление на данную фазу; в рассматриваемом примере это будет давление $p^{(2)}$ окружающего пара, действующее на каплю. Таким образом,

$$p^{(2)} - p^{(1)} = \frac{2\sigma}{a},$$

что полностью совпадает с условием (4.17).

4.7. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ В ЧАСТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ В ПЕРЕМЕННЫХ x и T

Основные термодинамические соотношения для двухфазной системы получаются из условия аддитивности величин V, I, U, S, F, Φ и соотношений в переменных V и T.

Для характеристики состояния однокомпонентных двухфазных систем обычно используются параметры x, V и x, T; равновесное состояние подобной двухфазной системы может также определяться параметрами p, V (но не p и T, которые в этом случае не являются независимыми).

Найдем вначале частные производные первого порядка от x. При этом все зависимости будем писать для удельных величин (v, i, u, s), так как чаще всего приходится иметь дело именно с ними (напомним, что при расчетах пользуются таблицами термодинамических свойств веществ, содержащими их удельные значения).

В дальнейшем рассматривается преимущественно двухфазная система «жидкость—пар» (при соответствующем изменении обозначений все результаты будут справедливы и для других пар фаз).

Удельный объем системы вследствие аддитивности объема

$$v = v'(1 - x) + v''x.$$

Продифференцировав это выражение по v при $T = \text{const}$, получим (учитывая, что v' и v'' — функции T)

$$1 = (v'' - v')\left(\frac{\partial x}{\partial v}\right)_T$$

или

$$\left(\frac{\partial x}{\partial v}\right)_T = \frac{1}{v'' - v'}. \tag{4.23}$$

Производная $(\partial x/\partial T)_V$ определяется путем дифференцирования выражения для v по T при $v = \text{const}$:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_V = -\frac{\frac{dv'}{dT}(1 - x) + \frac{dv''}{dT}x}{v'' - v'}.$$

Заменив dv/dT через $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT}$,

получим окончательно

$$\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_V = -\frac{\left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT}\right]^{(ж)}(1 - x) + \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT}\right]^{(г)}x}{v'' - v'}. \tag{4.24}$$

Индексы «г» и «ж» означают, что величины соответствующих частных производных берутся на кривой фазового равновесия при подходе к ней из области однородного газообразного или жидкого состояния.

Рассмотрим теплоемкость $c_V^{(\partial\phi)}$ двухфазной системы, равную по определению $(\partial u/\partial T)_V$.

Из условия аддитивности

$$u = u'(1 - x) + u''x; \quad v = v'(1 - x) + v''x$$

находим

$$c_V^{(\partial\phi)} = \left[\frac{du'}{dT} - \frac{u'' - u'}{v'' - v'} \cdot \frac{dv'}{\partial T}\right](1 - x) + \left[\frac{du''}{dT} - \frac{u'' - u'}{v'' - v'} \cdot \frac{dv''}{dT}\right]x.$$

Учитывая, что на кривой фазового равновесия

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

причем

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V = c_V, \quad \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = -p + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V,$$

а на основании уравнения Клапейрона—Клаузиуса

$$\frac{dp}{dT} = \frac{u'' - u' + p(v'' - v')}{T(v'' - v')},$$

получим окончательно

$$c_V^{(\partial\phi)} = \left\{c_V + T\left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - \frac{dp}{dT}\right]\frac{dv'}{dT}\right\}^{(ж)}(1-x) +$$

$$+ \left\{c_V + T\left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - \frac{dp}{dT}\right]\frac{dv''}{dT}\right\}^{(г)} x. \qquad (4.25)$$

Если выразить c_V согласно уравнению (2.83) через c_p, а dv/dT через

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

и учесть, что

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \Big/ \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T,$$

то получим

$$c_V^{(\partial\phi)} = \left[c_p - 2T\frac{dp}{dT}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - T\left(\frac{dp}{dT}\right)^2\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T\right]^{(ж)}(1-x) +$$

$$+ \left[c_p - 2T\frac{dp}{dT}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - T\left(\frac{dp}{dT}\right)^2\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T\right]^{(г)} x. \qquad (4.26)$$

Определим значение производной $(\partial x/\partial T)_S$. Для этого продифференцируем выражение

$$s = s'(1-x) + s''x$$

по T при $s = \text{const}$. В результате, учитывая, что $(\partial s/\partial v)_T = (\partial p/\partial T)_V$, получим

$$\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_S = -\frac{\frac{ds'}{dT}(1-x) + \frac{ds''}{dT}x}{s'' - s'} =$$

$$= \frac{\left[\frac{c_V}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \frac{dv'}{dT}\right]^{(ж)}(1-x) + \left[\frac{c_V}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \frac{dv''}{dT}\right]^{(г)} x}{s'' - s'}.$$

Прибавим и отнимем величину $\frac{dp}{dT}\cdot\frac{dv}{dT}$ в квадратных скобках. После несложных преобразований с учетом выражения (4.25) для $c_V^{(\partial\phi)}$ получим

$$\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_S =$$

$$= -\frac{\frac{c_V^{(\partial\phi)}}{T} + \frac{dp}{dT}\left\{\left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT}\right]^{(ж)}(1-x) + \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT}\right]^{(г)} x\right\}}{s'' - s'}$$

или окончательно, имея в виду, что по формуле Клапейрона—Клаузиуса

$$s'' - s' = (v'' - v')\frac{dp}{dT},$$

получим

$$\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_S =$$

$$= \frac{\frac{c_V^{(\partial\phi)}}{T}\cdot\frac{dT}{dp} + \left\{\left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT}\right]^{(ж)}(1-x) + \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT}\right]^{(г)} x\right\}}{v'' - v'}. \quad (4.27)$$

С помощью выражения (4.27) нетрудно вычислить производную $(\partial x/\partial v)_S$. Действительно,

$$\left(\frac{\partial x}{\partial v}\right)_S = \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_S.$$

На основании уравнения (3.51)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_S = -\frac{T}{c_V^{(\partial\phi)}}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V,$$

но в двухфазной области

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{dp}{dT},$$

поэтому

$$\left(\frac{\partial x}{\partial v}\right)_S = -\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_S \frac{T}{c_V^{(\partial\phi)}}\cdot\frac{dp}{dT}.$$

Поставив сюда значение $(\partial x/\partial T)_S$ из выражения (4.27), получим окончательно

$$\left(\frac{\partial x}{\partial v}\right)_S =$$

$$= \frac{1 + \frac{T}{c_V^{(\partial\phi)}}\cdot\frac{dp}{dT}\left\{\left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT}\right]^{(ж)}(1-x) + \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT}\right]^{(г)} x\right\}}{v'' - v'}. \quad (4.28)$$

Найдем в заключение значения производных $(\partial x/\partial T)_U$ и $(\partial x/\partial T)_I$.

Продифференцировав по T при $u = \text{const}$ выражение для внутренней энергии

$$u = u'(1-x) + u''x,$$

получим

$$\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_U = -\frac{\frac{du'}{dT}(1-x) + \frac{du''}{dT}x}{u'' - u'} =$$

$$= \frac{\left[c_V + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \frac{dv}{dT}\right]^{(ж)}(1-x) + \left[c_V + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \frac{dv}{dT}\right]^{(г)} x}{u'' - u'}.$$

Подставив вместо $(\partial u/\partial v)_T$ согласно выражению (2.78) $-p + T(\partial p/\partial T)_V$, а вместо dv/dT сумму $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT}$ и прибавив к выражению в квадратных скобках и отняв от него величину $T\frac{dp}{dT}\cdot\frac{dv}{dT}$, после несложных преобра-

зований с учетом уравнений (4.26) и замены $u'' - u'$ через $\left(\frac{dp}{dT}T - p\right) \times$ $\times (v'' - v')$ получим

$$\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_U =$$

$$= \frac{\frac{c_V^{(\partial\Phi)}}{p - T\frac{dp}{dT}} - \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT}\right]^{(ж)}(1-x) - \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT}\right]^{(г)} x}{v'' - v'}. \tag{4.29}$$

Чтобы найти $(\partial x/\partial T)_I$, воспользуемся общим выражением для i:

$$i = i'(1-x) + i''x.$$

Продифференцировав его по T при $i = \text{const}$, будем иметь

$$\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_I = -\frac{\frac{di'}{dT}(1-x) + \frac{di''}{dT}x}{i'' - i'}.$$

Производная $di/dT = \left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial i}{\partial v}\right)_T \frac{dv}{dv}$, причем согласно выражению (3.48) $(\partial i/\partial T)_V = c_V + v\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$, а согласно уравнению (3.47) $(\partial i/\partial v)_T =$ $= T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + v\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$.

Таким образом,

$$\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_I = -\frac{\left[c_V + v\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \frac{dv}{dT} + v\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \frac{\partial v}{dT}\right]^{(ж)}(1-x) + \left[c_V + v\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \frac{dv}{dT} + v\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \frac{dv}{dT}\right]^{(г)} x}{i'' - i'}.$$

К выражениям, стоящим в квадратных скобках, прибавим и отнимем величину $\frac{dp}{dT}\cdot\frac{dv}{dT}$ и перегруппируем члены, учитывая, что

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

а $i'' - i'$ равно $T\frac{dp}{dT}(v'' - v')$; тогда на основании уравнения (4.26) получим

$$\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_I = -\frac{\left\{\frac{c_V^{(\partial\Phi)} + v\frac{dp}{dT}}{T\frac{dp}{dT}} + \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT}\right]\right\}^{(ж)}(1-x) + \left\{\frac{c_V^{(\partial\Phi)} + v\frac{dp}{dT}}{T\frac{dp}{dT}} + \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right]_p + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT}\right]\right\}^{(г)} x}{v'' - v'}. \tag{4.30}$$

Значение приведенных термодинамических соотношений состоит в том, что они определяют свойства двухфазной системы через свойства вещества на кривой равновесия двух фаз, в частности связывают свойства вещества в двухфазной области со свойствами вещества на границе однородных состояний.

4.8. ИСТОРИЧЕСКОЕ РАЗВИТИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ

Открытие первого, второго и третьего начал термодинамики. Основателями первого начала термодинамики считаются Майер, Джоуль, Гельмгольц, а само открытие первого начала термодинамики относится к 40-м годам XIX в. Однако еще задолго до этого Ломоносов, исходя из своих изысканий по теории теплоты и горения, сформулировал объединенный закон сохранения материи и движения, из которого вытекал закон сохранения энергии. Важную роль сыграли также термохимические исследования Гесса и открытый им закон независимости суммарного теплового эффекта химической реакции от пути и последовательности осуществления составляющих реакций. Об этих исследованиях Планк позже писал, что убеждающая справедливость этого положения происходит вне сомнения от идеи, что теплота не может быть получена из ничего.

История открытия второго начала термодинамики представляет собой, возможно, одну из самых впечатляющих, полную драматизма, глав общей истории науки, последние страницы которой еще далеко не дописаны. Потребовались усилия гениев многих наций, чтобы приоткрыть завесу над сокровенной тайной природы, которую представляло собой второе начало термодинамики. Имена знаменитого французского ученого и инженера Карно, выдающегося немецкого ученого Клаузиуса, великих ученых англичан Томсона (лорда Кельвина) и Максвелла, австрийца Больцмана и немца Планка, замечательного русского ученого Шиллера и других неразрывно связаны с открытием и развитием этого фундаментального закона.

Первая догадка о существовании особого принципа, определяющего закономерности превращения теплоты в работу, была высказана Карно в знаменитом сочинении «Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эти силы», появившемся через 40 лет после изобретения паровой машины и еще до того, как было открыто первое начало термодинамики. Задача, которую ставил Карно в своем исследовании, состояла в анализе действия паровой машины, чтобы выяснить, как сделать ее лучше и экономичнее.Этот анализ привел Карно к основополагающей гипотезе о том, что в тепловой машине работа производится не за счет поглощения теплоты, а в результате переноса ее от горячего тела к холодному. Вследствие этого при постоянной температуре машина производить работу не может; не имея кроме горячего еще и холодного тела и не произведя при этом никаких изменений в этом теле или в других окружающих телах, нельзя полученную от тела теплоту превратить в работу.

По существу этот вывод представлял собой исторически первую формулировку второго начала термодинамики. Таким образом, исследование Карно знаменовало собой рождение новой физической теории—теории теплоты, или термодинамики. Но работа Карно содержала нечто большее, чем просто описание нового физического принципа. Она включала также конкретные результаты, полученные на основе этого общего принципа, в частности блестящее доказательство независимости к. п. д. обратимой машины от природы рабочего тела, известное теперь под именем теоремы Карно. Другим важным выводом из исследования Карно явилось доказательство того факта, что к. п. д. обратимого теплового двигателя является верхним пределом эффективности действия двигателя вообще.

Исследование Карно появилось в то время, когда в науке господствовала теория теплорода. Согласно этой теории теплота рассматривалась как некая неразрушимая субстанция, обладающая свойством перетекать от одного тела к другому (к чему и сводилось явление теплопроводности) и образовывать химические соединения с веществом, выделяя при этой реакции скрытую теплоту. Об эквивалентности теплоты и работы еще никто и не догадывался, хотя уместно заметить, что сам Карно критически относился к гипотезе о неразрушимости теплорода и, по-видимому, был близок к представ-

лению об эквивалентности теплоты и работы. Вследствие этого Карно не мог опираться на закон сохранения и превращения энергии. Тем более поразительными и гениальными представляются нам сейчас его исследования, результаты которых сохранили свою силу до настоящего времени, и нет никаких оснований считать, что они утратят свое значение при последующем развитии термодинамики.

Замечательное сочинение Карно более 20 лет оставалось незамеченным главным образом потому, что практическая теплотехника была в зачаточном состоянии и не ставила еще те коренные для своего развития вопросы, которые с таким опережением сформулировал и разрешил Карно. Первым, кто привлек внимание к работе Карно, был Клапейрон, давший, кстати сказать, графическое представление циклу Карно. Однако только Томсон сделал открытие Карно достоянием науки.

После Карно обоснованием второго начала термодинамики занимались Томсон и Клаузиус. Томсон сформулировал второе начало термодинамики в виде утверждения о невозможности осуществления теплового двигателя с одним единственным источником теплоты, т. е. такой машины, которая путем охлаждения моря или земли производила бы механическую работу в любом количестве, вплоть до исчерпания теплоты моря и суши и в конце концов всего материального мира. Ему же принадлежит открытие термодинамической шкалы температур. Клаузиус исходил из идей Карно и придал выводам последнего большую общность и строгость с учетом эквивалентности тепла и работы, т. е. окончательно освободил термодинамику от гипотезы о теплороде. Исторической заслугой Клаузиуса является формулировка второго начала термодинамики в виде следующего утверждения: теплота сама собой не может переходить от тела холодного к телу горячему. Позже он дал более расширенную формулировку: второе начало гласит, что все совершающиеся в природе превращения в определенном направлении, которое принято в качестве положительного, могут происходить сами собой, т. е. без компенсации, но в обратном, т. е. отрицательном, направлении они могут происходить только при условии, если одновременно происходят компенсирующие процессы. Далее Клаузиус вывел на основе этого принципа особую функцию состояния — энтропию. С помощью этого нового понятия Клаузиус придал второму началу термодинамики форму закона возрастания энтропии изолированной системы. Этот закон, по мнению Клаузиуса, должен был иметь силу для всей Вселенной, что оказалось неправомерной, а потому и неверной для всей Вселенной экстраполяцией второго начала термодинамики.

Дальнейшее развитие второго начала термодинамики связано с именами Шиллера, Каратеодори и Планка.

Каратеодори и Шиллер придали второму началу термодинамики форму утверждения о существовании состояний термодинамической системы, не достижимых адиабатическим путем.

Планк использовал понятие о вечном двигателе второго рода, введенное Оствальдом, для формулировки второго начала термодинамики в следующем виде: невозможно построить периодически действующую машину, вся деятельность которой сводилась бы к поднятию некоторого груза и соответствующему охлаждению теплового резервуара (эту формулировку называют иногда формулировкой Томсона—Планка, поскольку понятие о вечном двигателе второго рода в упомянутом смысле имелось уже у Томсона).

Ле Шателье и Браун сформулировали следующий принцип смещения равновесия: *под воздействием внешних сил, выводящих термодинамическую систему из равновесия, в ней развиваются такие процессы, которые всегда стремятся ослабить результаты внешнего воздействия.* Этот принцип имеет более ограниченное значение, чем второе начало термодинамики, так как он указывает лишь направление изменения в равновесной системе под воздействием внешних сил, тогда как на основе второго начала термодинамики можно

определить не только направление, но и саму величину изменения, однако представляет самостоятельный интерес.

Больцман развил новое направление, дав статистическое обоснование второго начала термодинамики. Его трудами была заложена статистическая термодинамика, в дальнейшем становлении которой сыграл особенно большую роль знаменитый американский ученый Гиббс.

Лежащая в основе статистической термодинамики зависимость между энтропией и вероятностью впервые была установлена Больцманом, который исходил из представления об энтропии, как меры беспорядка молекулярной системы. Эта зависимость позволила позднейшим исследователям связать энтропию с информацией о механическом состоянии системы и трактовать энтропию как меру отсутствия этой информации, т. е. как меру неопределенности. Возможность такого толкования видна из следующих примеров: нулевой энтропии соответствует полная информация о механическом состоянии молекулярной системы, большому значению энтропии отвечает практически исчезающая информация о механическом состоянии этой системы. Тем не менее нельзя не отметить формального характера связи между энтропией и информацией.

Каждая из приведенных выше формулировок второго начала акцентировала внимание на каких-либо определенных особенностях макроскопических процессов (естественно, в качестве определяющих выбирались главнейшие особенности) и в историческом плане отвечала разным этапам развития термодинамики или физики вообще. Все эти формулировки представлялись вполне эквивалентными, пока в 50-х годах текущего столетия не были открыты состояния с отрицательными абсолютными температурами, существенно отличающиеся от обычно наблюдаемых нами состояний тел.

Открытие состояний с отрицательной абсолютной температурой обогатило физическое содержание второго начала термодинамики. Вместе с тем оно явилось наряду с проблемой границ применимости второго начала термодинамики еще одним свидетельством того, что этот великий принцип природы еще не познан до конца и, следовательно, история второго начала термодинамики далеко не завершена.

Открытие третьего начала термодинамики связано с именами Нернста (1906 г.) и Планка, который придал первоначальной формулировке тепловой теоремы Нернста наиболее общую современную форму. Сам Нернст рассматривал тепловую теорему как новый закон природы, т. е. как одно из начал термодинамики.

Начало развития термодинамики неравновесных процессов было положено еще Томсоном (1854 г.) в его исследованиях термоэлектрических явлений. Однако основополагающий принцип, сделавший возможным феноменологический анализ неравновесных процессов, был высказан Онзагером (1931 г.).

В истории термодинамики немалое место занимает проблема аксиоматики. Наиболее успешная попытка аксиоматического построения термодинамики принадлежит Каратеодори; его точка зрения была развита далее Борном, Афанасьевой-Эренфест и др. Однако Планк отмечал, что построения Каратеодори являются чересчур абстрактными и едва ли предпочтительными по сравнению с «классическим построением», основывающимся на формулировках второго начала, данных Клаузиусом, Томсоном и Планком.

Хотя в настоящее время аксиоматическому построению физических наук уже не придается столь большого значения, как это было несколько десятилетий тому назад, не следует упускать из вида, что аксиоматика в высшей степени полезна и плодотворна, поскольку она позволяет выделять из совокупности физических фактов наиболее существенные и определять роль логических выводов при систематическом формулировании теории.

По-видимому, некоторые из успехов современной физики подтверждают целесообразность дальнейших попыток уточнения аксиоматики термоди-

намики. Действительно, открытие отрицательных абсолютных температур показало, что в области $T < 0$ формулировка второго начала термодинамики, данная Томсоном и Планком, нуждается в изменении и, следовательно, «классическое построение» термодинамики не может считаться непреложным и универсальным.

Относительно происхождения названий термодинамических величин следует отметить следующее: термин «внутренняя энергия» был введен Томсоном и Клаузиусом, термин «энтропия» — Клаузиусом. Термин «энтальпия» был предложен Каммерлинг-Оннесом; Гиббс предложил называть ее также «тепловой функцией». Свободная энергия была введена Гельмгольцем и Гиббсом. Уравнение состояния $p = p(V, T)$ Каммерлинг-Оннес предложил назвать термическим уравнением состояния, а уравнение $U = U(V, S)$ — калорическим уравнением состояния; Планк назвал калорическое уравнение каноническим уравнением состояния.

Границы применимости второго начала. Второе начало термодинамики по современным представлениям не является точным законом природы, подобным законам сохранения количества движения или сохранения энергии, которые справедливы для любых макроскопических и микроскопических процессов. Второе начало термодинамики имеет (см. об этом в § 2.13) статистический характер и поэтому, строго говоря, выполняется лишь «в среднем». Однако вследствие того что в макроскопических процессах принимает участие огромное количество частиц, из которых построены материальные тела, отклонения от второго начала термодинамики в макроскопических явлениях столь маловероятны, что никогда не встречаются на практике.

Иногда вытекающее из основного уравнения (2.99) уменьшение полезной внешней работы адиабатически изолированной системы с возрастанием энтропии системы из-за необратимости происходящих в ней реальных процессов связывают с якобы действующей в природе тенденцией всех процессов приводить к «обесцениванию» или «деградации» энергии. Согласно этой точке зрения, во Вселенной, которая рассматривается как изолированная система, с течением времени энтропия возрастает и вследствие этого уменьшается возможность превращения теплоты в работу, или, другими словами, происходит «деградация» энергии. В результате этого Вселенная в конце концов должна достигнуть состояния абсолютного теплового равновесия («тепловой смерти» по Клаузиусу и Томсону), при котором всякие процессы в ней прекратятся, а превращения энергии станут невозможными.

Указанная точка зрения является совершенно неправильной; она произвольно распространяет второе начало термодинамики, имеющее силу для систем земных размеров, на Вселенную. Утверждать, что в природе постоянно происходит только необратимое рассеяние энергии, значит совершать грубейшую ошибку, противоречащую нашим знаниям о происходящих во Вселенной процессах и основным представлениям диалектического материализма о неуничтожимости движения и бесконечности процесса развития материи.

В природе наряду с рассеянием энергии всегда происходят обратные процессы, в результате которых из «рассеянной» энергии возникают новые виды энергии, например энергия электрических зарядов, энергия возбуждения и распада атомов и др.

Ф. Энгельс первый высказал мысль о том, что излученная звездами в мировое пространство материя (т. е. «рассеянная энергия») должна снова сконцентрироваться и дать начало новому круговороту материи.

На невозможность «тепловой смерти» Вселенной указывает и общая теория относительности. Согласно этой теории мир должен рассматриваться не как замкнутая система, а как система, находящаяся в переменном гравитационном поле. Это значит, что Вселенная представляет собой систему с нестационарными внешними условиями, поэтому возрастание энтропии не приближает ее к термодинамическому равновесию.

Вселенная обладает бесконечным множеством различных возможных состояний, причем в силу бесконечного разнообразия самой материи существует бесконечное число различных структур и частиц, взаимно превращающихся друг в друга. Развитие Вселенной происходит без стремления к какому-либо равновесному состоянию, поскольку невозможно исчерпать все возможные структурные формы, в которых может существовать Вселенная. Это означает, что для Вселенной в целом энтропия не может иметь максимума, так что ни одно из состояний ее не является наиболее вероятным, и, следовательно, не может быть какого-либо конечного состояния Вселенной, как это утверждает теория «тепловой смерти». Более того, так как каждый класс структур и частиц имеет свою энтропию, а общий запас энтропии во Вселенной бесконечен, возможно вообще лишено смысла говорить об изменении энтропии всей Вселенной.

Второе начало неприменимо не только ко Вселенной. С ограничениями второго начала термодинамики мы встречаемся, по-видимому, и в живых организмах. В биологических системах — в мире живых существ — наряду с вытекающим из второго начала стремлением всех упорядоченных процессов переходить в беспорядочные (тепловые), действует и противоположная тенденция, направленная на развитие и стабилизацию высокого уровня организации в течение жизни организма и обеспечивающая преобладание высокоорганизованных сложных форм движения материи над их стремлением к переходу в беспорядочное тепловое движение.

Мы еще не знаем, однако, что происходит, когда в живом организме совершается переход от беспорядка к порядку, приводящий к уменьшению энтропии. Возможно, что это уменьшение энтропии компенсируется действием какого-либо пока неизвестного нам механизма, и тогда второе начало окажется справедливым и в мире живых существ. Может быть, это и не так. Во всяком случае, ответ станет возможным лишь после того, как будет решена задача создания жизни в искусственных (лабораторных) условиях.

ГЛАВА 5. ОСНОВНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И ЦИКЛЫ

Наиболее важная задача термодинамического анализа состоит в определении свойств тел в состоянии равновесия, а также в описании тех процессов, которые происходят с телами вследствие внешнего энергетического воздействия. В последнем случае подлежащими определению величинами являются конечное состояние тела, достигаемое в результате процесса, произведенная работа и количество полученной или отданной телом теплоты.

5.1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ

Термодинамический анализ обратимых и необратимых процессов. Термодинамический анализ основывается на первом и втором началах термодинамики, из которых математическим путем выводятся относящиеся к рассматриваемому явлению закономерности. Эти частные закономерности столь же достоверны, как и сами фундаментальные законы, положенные в основу термодинамики. Если учесть, что термодинамический метод может применяться к самым разнообразным явлениям, то станет вполне очевидна общность этого метода.

Исходя из данных о действительном механизме процесса и условий, в которых протекает процесс, всегда можно схематизировать каждый из реальных процессов так, чтобы сделать возможным его термодинамический анализ. Следует отметить, что для вычисления работы и количества теплоты, составляющих главное содержание приложений термодинамики, не обязательно знать все особенности кинетики реального процесса. Вполне достаточно, чтобы наряду с внешними условиями, в которых протекает процесс, были известны конечные и, само собой разумеется, начальные состояния всех участвующих в процессе тел. С помощью функций состояния U, I, S, F, Φ, частные производные которых, как было показано ранее в § 3.1, характеризуют физические свойства тел, можно анализировать любые как обратимые, так и необратимые процессы. Использование дифференциальных уравнений термодинамики, связывающих частные производные функций состояния с термическими параметрами и их производными, составляет суть термодинамического анализа.

Анализ обратимых процессов представляет собой сравнительно простую задачу. Заметим, что изменение состояния тела в любом обратимом процессе, а также производимая в результате процесса работа и количество переданной теплоты определяются, если известна одна из характеристических функций тела или, что то же самое, уравнение состояния и выражение для теплоемкости тела C_V или C_p (т. е. термическое и калорическое уравнения состояния тела).

Что касается анализа необратимых процессов, то необходимо иметь в виду следующее. Изменение любой функции состояния в результате необратимого процесса может быть найдено из рассмотрения воображаемого обратимого перехода из начального или исходного состояния в конечное состояние, достигаемое в данном необратимом процессе. Если воображаемый обратимый переход выбран так, что во всех точках его сохраняется основное условие, характеризующее рассматриваемый необратимый процесс, то для анализа могут использоваться те из дифференциальных уравнений термодинамики в частных производных, которые отвечают указанному основному условию. Напомним, что указанное условие записывается в форме $X = \text{const}$, где X может представлять собой один из термических параметров,

например, T, p, V и т. д., или одну из характеристических функций, например U, I, S и т. д., или комбинацию тех и других.

В отличие от обратимых процессов при анализе необратимых процессов по известному аналитическому выражению одной из характеристических функций тела или уравнению состояния данного тела и зависимости для теплоемкости C_V или C_p могут быть определены не произведенная работа L' или L и поглощенная теплота Q, а лишь разность $L - Q$ или $L' - Q$, равная согласно выражениям (2.7) и (2.8) убыли внутренней энергии или энтальпии тела. Только если Q или L' равняются нулю (равенство $Q = 0$ имеет место при адиабатическом процессе, а равенство $L' = 0$ — в случае предельно необратимого процесса), отсюда может быть найдено также значение L и L' или Q. В самом общем случае для раздельного определения Q и L или L' нужно знать характеристические функции как самого тела, так и окружающей среды и их изменение в рассматриваемом необратимом процессе. При этом всегда произведенная полезная внешняя работа будет меньше по сравнению с работой происходящего в тех же условиях обратимого процесса, а количество полученной и отданной телом теплоты соответственно меньше и больше.

Применение термодинамических потенциалов U, I, F, Φ для анализа процессов изменения состояния тела и определения производимой при этом работы и количества полученной телом теплоты представляет собой наиболее общий метод термодинамического анализа. Общность и универсальность этого метода объясняются тем, что знание хотя бы одного из термодинамических потенциалов позволяет определить как термическое, так и калорическое уравнения состояния тела, а следовательно, и все основные термодинамические свойства тела и характеристики происходящего с ним процесса.

Другим весьма распространенным благодаря своей наглядности методом термодинамического анализа является метод круговых процессов или циклов. Этот метод основывается на рассмотрении выбранного применительно к условиям данной задачи обратимого цикла (наиболее часто цикла Карно). Поскольку для обратимого цикла

$$\oint dQ = L'; \quad \oint \frac{dQ}{T} = 0;$$

а в случае цикла Карно, кроме того,

$$\eta_t = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

то исходя из этих соотношений сравнительно просто могут быть вычислены искомые характеристики процесса.

Метод термодинамических потенциалов. При термодинамическом анализе различных физических явлений целесообразно пользоваться общим выражением (2.54) для работы процесса через соответствующие обобщенные силы и обобщенные внешние параметры.

Применение общих термодинамических соотношений (в том числе дифференциальных уравнений термодинамики в частных производных) к различным физическим явлениям и процессам производится с помощью следующего приема.

В простейшем случае, когда имеется всего только один внешний параметр, полезная внешняя работа $L' = -adA$, где a — обобщенный внешний параметр, характеризующий данное явление, а A — обобщенная сила, относящаяся к этому параметру. Для систем, механическая связь в которых осуществляется посредством давления, $dL' = -Vdp'$, откуда видно, что обобщенной силой является давление окружающей среды, а роль обобщенного внешнего параметра играет объем тела. Поэтому, заменив в соответствующих данному явлению дифференциальных уравнениях термодинамики в частных производных давление p эквивалентной ему в условиях рассматриваемого явления величиной A, а V эквивалентной величиной a, получим искомое

соотношение, определяющее особенности данного явления. На первый взгляд этот прием кажется формальным, однако это не так. Действительно, искомое соотношение могло бы быть получено и непосредственно из первого и второго начал термодинамики; для этого достаточно было бы проделать все те выкладки, которые были произведены при выводе приведенных ранее в § 3.1 соотношений. Указанный прием позволяет избежать повторения выкладок; ясно также, что, поскольку используемое термодинамическое соотношение является следствием первого и второго начал термодинамики, а соответствие между величинаи p и a и V и A установлено правильно, нет оснований сомневаться в справедливости окончательного результата.

Покажем на примере следующих, различающихся по своей физической природе явлений: деформации упругого твердого тела, процесса в гальваническом элементе, теплового излучения, как осуществляется термодинамический анализ.

Тепловой эффект при деформации упругих твердых тел. Предположим для определенности, что упругий твердый стержень, находящийся в среде с постоянными давлением и температурой, подвергается растяжению внешней силой. Работа упругих сил стержня при удлинении на dy равняется $-Pdy$ (здесь P — внешняя сила, действующая на стержень; P/Ω — напряжение, развивающееся в стержне, равное $M\frac{\Delta y}{y}$, где M — модуль упругости, а Ω — площадь поперечного сечения стержня). Из выражения для работы видно, что y эквивалентно p, а P эквивалентно V. Поэтому на основании соотношения (3.57) после замены в нем p на y, а V на P получим

$$\left(\frac{\partial I}{\partial y}\right)_T = P - T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_p.$$

Производная $(\partial I/\partial y)_T$, взятая с обратным знаком, представляет собой удельный (т. е. отнесенный к единице удлинения) тепловой эффект Q процесса упругой деформации при условиях $p' = \text{const}$ и $T' = \text{const}$. Следовательно,

$$Q_p = -P + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_p. \tag{5.1}$$

Тепловой эффект реакции в гальваническом элементе. Основываясь на общих термодинамических соотношениях, можно выяснить, как э. д. с. обратимого гальванического элемента связана с тепловым эффектом реакции, происходящей в элементе при протекании через него тока.

В замкнутой электрической цепи, обладающей столь малым электрическим сопротивлением, что выделением джоулевой теплоты можно пренебречь, электрический ток производит полезную внешнюю работу $\varepsilon d\rho_e$ (где ε — э. д. с. элемента, а $d\rho_e$ — количество электричества, протекающего через элемент). В результате произведенной полезной внешней работы энергия гальванического элемента уменьшается; последняя запасена в элементе в виде химической (т. е. внутренней) энергии электродов, и ее уменьшение количественно выражается в уменьшении массы исходного вещества электродов и изменении состава электролита.

Из сравнения выражения для полезной работы электрического тока с $dL' = -Vdp'$ видно, что количество протекающего электричества ρ_e взятое со знаком «минус», эквивалентно p, а э. д. с. элемента эквивалентна V. Если элемент находится в окружающей среде с постоянными давлением и температурой, то, заменив в уравнении (3.57) p на $-\rho_e$, а V на ε, получим

$$\left(\frac{\partial I}{\partial \rho_e}\right)_T = -\varepsilon + T\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_p.$$

Удельный тепловой эффект реакции

$$q_p = -\varepsilon + T\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_p. \tag{5.2}$$

Тепловое излучение. Излучаемую нагретыми телами энергию называют кратко излучением. Если тела излучают столько же энергии, сколько они получают ее от окружающих тел, и находятся в равновесии друг с другом и с излучением, то какое излучение называют *равновесным*.

Температура излучения равна температуре находящихся с ним в равновесии тел.

Таким образом, равновесное излучение характеризуется температурой T, а также давлением p. Давление излучения называют еще *световым давлением*. Это название будет вполне понятно, если учесть, что излучение имеет электромагнитную природу, т. е. нагретые тела излучают электромагнитные волны различных частот. С изменением температуры интенсивность излучения, а соответственно и распределение энергии излучения по частотам изменяется.

Примером равновесного излучения является излучение в эвакуированной полости, стенки которой имеют постоянную и одинаковую повсюду температуру. Выходящее из такой полости через тонкое отверстие излучение называют черным излучением (или излучением абсолютно черного тела).

Черное излучение можно считать газом, состоящим из «световых частиц» — фотонов. Энергия фотона u_0 равна произведению импульса фотона p_0 на скорость фотона, равную скорости c света в пустоте; в этом состоит отличие фотонного газа от обычного газа, для которого $u_0 = p_0^2/2m$.

Рассматривая равновесное излучение как фотонный газ, подчиняющийся законам идеальных газов, легко убедиться, что

$$p = \frac{u}{3}, \tag{5.3}$$

где u — плотность излучения, т. е. внутренняя энергия равновесного излучения, приходящаяся на единицу объема.

Поскольку в черном излучении величина $u/3$ эквивалентна давлению p, то, заменив в соотношении (2.78) p на $u/3$ и имея в виду, что $U = uV$, получим

$$T\frac{du}{dT} = 4u.$$

Из этого следует (учитывая, что при $T \to 0$ $u = 0$), что

$$u = \varepsilon T^4, \tag{5.4}$$

т. е. *плотность энергии равновесного излучения пропорциональна четвертой степени абсолютной температуры* (*закон Стефана—Больцмана*).

Постоянная ε термодинамикой не определяется; по данным опыта $\varepsilon = 7{,}63 \cdot 10^{-16}$ *дж*/(*м*$^3 \cdot$ *град*^{4}).

В теории теплообмена употребляют понятие удельного потока лучистой энергии E *вт*/*м*^{2}, который равен количеству энергии, испускаемой единицей поверхности тела в единицу времени. Там же дается связь между объемной плотностью лучистой энергии u и удельным потоком E:

$$u = \frac{4E}{c},$$

где c — скорость фотонов.

Заменив в формуле (5.4) величину u через $4E/c$, получим

$$E = \frac{\varepsilon c}{4} T^4 \tag{5.5}$$

или

$$E = \sigma T^4,$$

где

$$\sigma = \frac{\varepsilon c}{4} = 5{,}7 \cdot 10^{-8} \text{ вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{град}^4).$$

Подставив в уравнение (5.3) значение $u = U/V$, получим уравнение состояния фотонного газа в виде

$$pV = \frac{U}{3}. \tag{5.6}$$

Если далее в соотношение Максвелла

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

подставить значение p из выражения (5.3) и значение u из формулы (5.4), то после интегрирования получим следующее выражение для энтропии фотонного газа:

$$S = \frac{4}{3}\varepsilon T^3 V. \tag{5.7}$$

Следовательно, уравнение адиабаты фотонного газа имеет вид

$$VT^3 = \text{const}. \tag{5.8}$$

Пример. Показать, что лучеиспускательная $E'(\lambda, T)$ и лучепоглощательная $A'(\lambda, T)$ способности всех тел связаны соотношением

$$\frac{E'(\lambda, T)}{A'(\lambda, T)} = \text{const},$$

выражающим собой закон Кирхгофа.

Пусть имеются два тела из разных материалов, причем в каждом из тел заключена небольшая полость. Нагреем эти тела и соединим их полости короткой трубкой. При этом внутренняя поверхность полости каждого из тел будет испускать некоторое количество лучистой энергии, тем большее, чем выше температура поверхности, и поглощать определенное количество энергии, идущей как от другого тела, так и частично от некоторых участков поверхности данного тела.

Если температуры тел вначале различны, то через некоторое время температуры обоих тел выравняются, т. е. установится тепловое равновесие, при котором количество энергии, поглощаемой единицей площади внутренней поверхности полости, в точности равно количеству испускаемой ею энергии. Самопроизвольно это равновесие нарушиться не может, так как в противном случае возникла бы разность температур, следовательно, стало бы возможным получение полезной работы от системы, имеющей вначале повсюду одинаковую температуру, что противоречит второму началу термодинамики.

Так как количество энергии, излучаемой в диапазоне длин волн от λ до $\lambda + d\lambda$, равняется $E'(\lambda, T)\, d\lambda$, а количество поглощаемой энергии в том же диапазоне волн равно $A'(\lambda, T)\, E_\lambda\, d\lambda$, где E_λ — плотность потока энергии данной частоты, то при тепловом равновесии

$$E'^{(\mathrm{I})}(\lambda, T)\, d\lambda = A'^{(\mathrm{I})}(\lambda, T)\, E_\lambda\, d\lambda;$$

$$E'^{(\mathrm{II})}(\lambda, T)\, d\lambda = A'^{(\mathrm{II})}(\lambda, T)\, E_\lambda\, d\lambda,$$

где индексы I и II относятся соответственно к первому и второму телам. Разделив первое равенство на второе, получим

$$\frac{E'^{(\mathrm{I})}}{A'^{(\mathrm{I})}} = \frac{E'^{(\mathrm{II})}}{A'^{(\mathrm{II})}}.$$

Для абсолютно черного тела $A' = 1$; поэтому отношение $\frac{E'}{A'}$ для любого из тел равняется лучеиспускательной способности $E_\lambda(\lambda, T)$ абсолютно черного тела.

Метод циклов. Выше неоднократно использовались методы циклов (например, при втором выводе уравнения Клапейрона—Клаузиуса). Здесь, чтобы проиллюстрировать применение метода циклов в сравнительно сложных задачах, определяется потеря работоспособности при необратимом адиабатическом процессе.

Рассмотрим необратимый адиабатический процесс, например адиабатическое расширение тела от давления p_1 до давления p_2 (рис. 5.1). Пусть начальное состояние тела изображается точкой *1*; конечное состояние, достигаемое телом при необратимом адиабатическом расширении, изображается точкой *2'*. Если бы тело расширялось от давления p_1 до давления p_2 обратимо, то конечное состояние тела соответствовало бы точке *2*.

Полезная внешняя работа адиабатического процесса согласно уравнению (2.8), выражающему первое начало термодинамики, равняется разности энтальпий в начальном и конечном состояниях. Поэтому при обратимом адиабатическом расширении производится полезная внешняя работа

$$l'_{12} = i_1 - i_2,$$

а при необратимом

$$l'_{12'} = i_1 - i_{2'}.$$

Так как $i_{2'} > i_2$ то $l'_{12'}$ меньше l'_{12} на величину

$$\Delta l' = l'_{12} - l'_{12'},$$

где $\Delta l'$ — потеря полезной внешней работы из-за необратимости адиабатического процесса $12'$; на рис. 5.1 она изображается площадью $22'ba2$.

Подставив в выражение для $\Delta l'$ значения l'_{12} и $l'_{12'}$, получим

$$\Delta l' = i_{2'} - i_2. \qquad (5.9)$$

Величина $i_{2'} - i_2$ представляет собой разность энтальпий в двух точках одной и той же изобары $p = p_2$ и, следовательно, равна количеству теплоты $q_{2'2}$, которая отдается телом при обратимом изобарическом переходе из точки $2'$ в точку 2. Из этого следует, что

$$\Delta l' = -q_{2'2}.$$

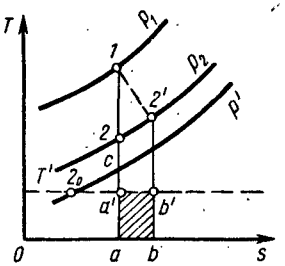


Рис. 5.1. К вычислению потери работоспособности при необратимом адиабатическом процессе

Потеря полезной внешней работы $\Delta l'$ не является полной термодинамической характеристикой необратимого процесса. Это ясно хотя бы из того, что, например, в рассматриваемом случае некоторая доля количества теплоты $-q_{2'2}$ может быть снова превращена в полезную внешнюю работу (поскольку температура на участке $2' - 2$, где выделяется эта теплота, выше температуры окружающей среды T'), и поэтому действительная потеря полезной внешней работы будет меньше величины $\Delta l'$.

Полной термодинамической характеристикой действительного изменения состояния тела является, как мы знаем из предыдущего, потеря работоспособности $\Delta l'_0$, численно равная потере полезной внешней работы в процессе изменения состояния тела от начального состояния до состояния равновесия с окружающей средой.

Вычислим потерю работоспособности $\Delta l'_0$ в результате необратимого адиабатического процесса $1—2'$ по методу циклов. Для этого рассмотрим обратимый цикл $22'b'a'2$, с помощью которого теплота, выделяющаяся при обратимом изобарическом переходе из точки $2'$ в точку 2, может быть превращена в полезную работу. В результате цикла будет получена полезная внешняя работа $l'_{22'b'a'2}$, численно равная площади $22'b'a'2$.

Сопоставим величины полезной внешней работы, которая может быть произведена рассматриваемым телом, находящимся в начальном состоянии 1, при переходе к состоянию равновесия с окружающей средой (в точку 2_0), для случая, когда адиабатическое расширение от давления p_1 до давления p_2 происходит обратимо, и для случая, когда адиабатическое расширение в том же интервале давлений осуществляется необратимо. Имея в виду, что во втором случае процесс может быть осуществлен по пути $12'2c2_0$, т. е. отличается от пути обратимого процесса $12c2_0$ начальным адиабатическим участком $12'$ и изобарическим участком $2'2$, убеждаемся, что полезная внешняя работа на пути $12'2c2_0$ меньше работы обратимого процесса $12c2_0$ на вели-

чину $\Delta l'_{12'} - l'_{22'b'a'2}$, и, следовательно, потеря работоспособности из-за необратимости процесса *1—2'* составит

$$\Delta l'_0 = \Delta l'_{12'} - l'_{22'b'a'2}.$$

Но потеря полезной внешней работы $\Delta l'_{12'}$ равна площади $22'ba2$, а полезная внешняя работа $l'_{22'b'a'2}$ равна площади $22'a'b'2$. Разность этих площадей равна площади заштрихованного прямоугольника $a'b'ba$, т. е. $T'(s_{2'} - s_2)$. Следовательно,

$$\Delta l'_0 = T'(s_{2'} - s_2).$$

При адиабатическом процессе изменение энтропии Δs тела есть вместе с тем изменение энтропии Δs^* расширенной системы, состоящей из рассматриваемого тела и окружающей среды. Действительно, поскольку из-за адиабатичности процесса изменения состояния тела окружающая среда не получает от тела теплоту, а давление p' и температура T' среды являются постоянными, энтропия среды не изменяется, и поэтому изменение энтропии всей расширенной системы, складывающееся из изменения энтропии окружающей среды и изменения энтропии тела, будет равно последнему, т. е. $\Delta s^* = \Delta s$. Имея в виду этот результат, выражение для $\Delta l'_0$ можно переписать в следующем виде:

$$\Delta l'_0 = T' \Delta s^*, \tag{5.10}$$

что находится в полном соответствии с общей формулой (2.101).

Чтобы сопоставить метод циклов с методом термодинамических потенциалов, выведем выражение для $\Delta l'_0$ методом термодинамических потенциалов. Для этого удобнее всего рассмотреть изменение эксергии тела.

Выше в § 3.1 было показано, что убыль эксергии тела в начальном состоянии и в состоянии равновесия с окружающей средой определяет работоспособность тела, т. е. ту максимальную полезную работу, которую тело может совершить над внешним объектом работы при обратимом переходе из исходного начального состояния в состояние равновесия с окружающей средой.

В начальном состоянии *1* тело обладает удельной эксергией

$$э_1 = i_1 - T's_1,$$

а в состоянии равновесия с окружающей средой (точка 2_0 пересечения изобары p' и изотермы T') — удельной эксергией

$$э_{2_0} = i_{2_0} - T's_{2_0}.$$

Поэтому работоспособность тела в начальном состоянии

$$l'_{01} = э_1 - э_{2_0} = i_1 - i_{2_0} - T'(s_1 - s_{2_0}).$$

Аналогично в состоянии *2'* тело обладает работоспособностью

$$l'_{02'} = э_{2'} - э_{2_0} = i_{2'} - i_{2_0} - T'(s_{2'} - s_{2_0}).$$

Разность работоспособностей в состояниях *1* и *2'*, равная разности эксергий $э_1 - э_{2'}$, должна быть, в свою очередь, равна сумме полезной внешней работы процесса *1—2'* и потери работоспособности $\Delta l'_0$, т. е.

$$l'_{01} - l'_{02'} = э_1 - э_{2'} = l'_{1-2'} + \Delta l'_0.$$

Учитывая, что $l'_{1-2'} = i_1 - i_{2'}$, получим окончательно

$$\Delta l'_0 = T'(s_{2'} - s_1)$$

или

$$\Delta l'_0 = T' \Delta s^*.$$

Таким образом, оба метода приводят, как и следовало ожидать, к одному и тому же результату, однако второй метод дает возможность получить этот результат более коротким путем. В дальнейшем наиболее часто используется метод термодинамических потенциалов, который в математическом плане является более компактным и позволяет быстрее устанавливать искомую зависимость.

5.2. ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС ($T = \text{const}$)

Обратимый изотермический процесс. Обратимый изотермический процесс изменения состояния какого-либо тела, например изотермическое расширение находящегося в цилиндре под поршнем газа, можно осуществить путем квазистатического перемещения поршня при постоянном тепловом контакте между содержащим газ цилиндром и источником теплоты данной температуры. В результате состояние газа будет изменяться квазистатически, т. е. практически обратимо, причем температура газа будет за счет подвода теплоты от источника поддерживаться на одном и том же постоянном уровне (равной температуре источника теплоты).

Давление p и удельный объем v однородного тела при изотермическом процессе изменения состояния тела являются переменными величинами, принимающими в каждой точке процесса новые значения (рис. 5.2).

Чтобы установить уравнение обратимого изотермического процесса, т. е. найти связь между изменением объема и давления тела, нужно в уравнение состояния тела подставить заданную температуру T. Таким образом, уравнение обратимого изотермического процесса имеет вид

$$p = f(v,\ T = \text{const}).$$

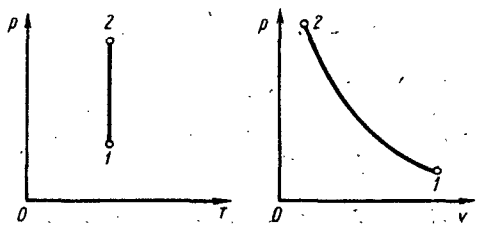


Рис. 5.2. Равновесный изотермический процесс в координатах p—T и p—v

Удельная работа изменения объема при изотермическом процессе

$$l = \int_{v_1}^{v_2} p(v,\ T = \text{const})\, dv.$$

Удельная полезная внешняя работа при изотермическом процессе

$$l' = -\int_{p_1}^{p_2} v(p,\ T = \text{const})\, dp.$$

Согласно первому началу термодинамики количество теплоты, полученной 1 *кг* тела при изотермическом процессе,

$$q = \int_{v_1}^{v_2} \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv + l. \qquad (5.11)$$

В идеальном газе $(\partial u/\partial v)_T = 0$, и поэтому

$$q = l,$$

т. е. при изотермическом расширении идеального газа вся подводимая теплота переходит в работу изменения объема. Изотермическое расширение идеального газа представляет собой один из примеров процесса, когда теплота полностью переходит в работу; на этот пример мы неоднократно ссылались ранее.

У реальных веществ $(\partial u/\partial v)_T \gtrless 0$, и при изотермическом расширении u увеличивается, вследствие чего $q \gtrless l$.

Изменение энтропии при обратимом изотермическом процессе

$$s_2 - s_1 = \frac{1}{T_1}\int_{v_1,\,T_1}^{v_2,\,T_1}\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv + \frac{1}{T_1}\int_{v_1,\,T_1}^{v_2,\,T_1} p\,dv. \qquad (5.12)$$

Здесь и в дальнейшем постоянный параметр T_1, входящий в нижний и верхний пределы интегрирования, означает, что подынтегральная функция берется при данном значении этого параметра.

Изотермическое дросселирование. *Изотермическим дросселированием* называется предельно необратимое расширение газа (или жидкости) от большего давления p_1 к меньшему p_2, когда температура поддерживается постоянной за счет подвода теплоты извне, а кинетическая энергия газа (жидкости) не увеличивается.

Напомним, что предельно необратимым процессом называется процесс, в котором полезная внешняя работа из-за необратимости не производится, т. е. $l' = 0$.

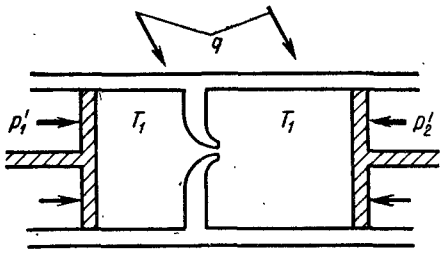


Рис. 5.3. Схема опыта по изотермическому дросселированию

Примером изотермического дросселирования является протекание газа или жидкости через представляющую большое сопротивление перегородку с малым проходным сечением (дроссельную пробку) при постоянной температуре (рис. 5.3). В дроссельной пробке скорость газа или жидкости вследствие сильного уменьшения проходного сечения быстро возрастает и соответственно резко увеличиваются потери на трение. Так как приращение кинетической энергии газа (жидкости) путем соответствующего выбора сечений до дроссельной пробки и после нее может быть сделано равным нулю (если эти сечения достаточно велики, скорость до пробки и после нее будет сколь угодно мала), то практически вся располагаемая работа затрачивается при дросселировании на преодоление сил трения ($l' = 0$), и поэтому согласно выражению (2.8)

$$q = i_2 - i_1. \qquad (5.13)$$

Следовательно, при изотермическом дросселировании энтальпия тела изменяется на величину подведенной теплоты.

Работа изменения объема l, равная согласно уравнению (2.7) $q-(u_2-u_1)$, с учетом выражения (5.13) составит

$$l = p_2'v_2 - p_1'v_1, \qquad (5.14)$$

т. е. при изотермическом дросселировании работа изменения объема равна работе проталкивания.

Изменение энтропии при изотермическом дросселировании согласно сказанному ранее в § 5.1 может быть найдено из рассмотрения воображаемого обратимого, например изотермического (поскольку температура тела при изотермическом дросселировании не меняется), перехода из начального состояния *1* в конечное состояние *2* и составит

$$s_2 - s_1 = \frac{1}{T_1}\int_{i_1,\,T_1}^{i_2,\,T_1} di - \frac{1}{T_1}\int_{p_1,\,T_1}^{p_2,\,T_1} v\,dp.$$

Так как согласно выражению (5.13) $\int_{i_1,\,T_1}^{i_2,\,T_1} di = q$, то

$$s_2 - s_1 = \frac{q}{T_1} - \frac{1}{T_1}\int_{p_1,\,T_1}^{p_2,\,T_1} v\,dp. \qquad (5.15)$$

При анализе процесса дросселирования допустимо считать, что внутри дроссельной пробки устанавливается, как и вообще при течении газа (жидкости), локальное термодинамическое равновесие, т. е. протекающий через пробку газ (жидкость) находится в равновесном состоянии; при этом процесс изменения состояния газа (жидкости) в дроссельной пробке, вследствие конечной скорости протекания действия сил трения, является необратимым.

Соответственно условию локального равновесия изменение энтропии газа (жидкости)

$$ds = \frac{dq + dq_{mp}}{T_1}.$$

При дросселировании вся располагаемая работа, которая могла бы быть произведена над внешним объектом работы, затрачивается на преодоление сил трения:

$$-vdp = dq_{mp}, \tag{5.16}$$

поэтому

$$ds = \frac{dq - v\,dp}{T_1},$$

что совпадает с полученным выше результатом.

Это же выражение для ds' можно было бы получить и из термодинамического тождества (которым в рассматриваемом случае можно воспользоваться, поскольку процесс изменения состояния тела при дросселировании считается локально равновесным), подставив в него значение di, равное согласно выражению (5.13) dq.

Из уравнения (5.16) далее следует, что, поскольку dq_{mp} всегда положительно, dp имеет отрицательный знак, т. е. изотермическое дросселирование приводит к уменьшению давления тела.

5.3. ИЗОБАРИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС ($p = \text{const}$)

Обратимый изобарический процесс. При обратимом изобарическом процессе постоянно давление тела p, а изменяются температура T и удельный объем v тела (рис. 5.4). Постоянство давления в рассматриваемом ранее примере изменения состояния газа, находящегося в цилиндре под поршнем, может быть осуществлено путем создания неизменной силовой нагрузки на поршень.

Так как изобрический процесс сопровождается выделением или поглощением теплоты при различных температурах, для обратимого проведения процесса требуется множество (в пределе бесконечное) источников теплоты с разными температурами.

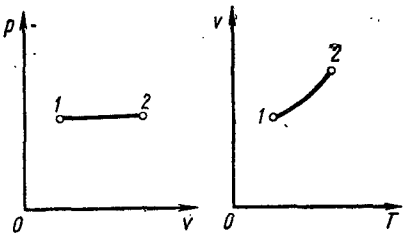


Рис. 5.4. Равновесный изобарический процесс к координатах $p—v$ и $v—T$

Уравнение обратимого изобарического процесса можно получить, подставив в уравнение состояния $p = f(T, v)$ заданное давление

$$f(T, v) = \text{const}.$$

Удельная работа изменения объема при изобарическом процессе

$$l = p\int_{v_1}^{v_2} dv = p(v_2 - v_1). \tag{5.17}$$

Полезная внешняя работа $l' = -\int vdp$ при $p=\text{const}$ обращается в нуль.

Теплота, сообщаемая 1 *кг* тела при изобарическом процессе,

$$q = i_2 - i_1 \tag{5.18}$$

или так как при $p = \text{const}$ $di = c_p dT$, то

$$q = \int_{T_1}^{T_2} c_p \, dT.$$

Часть сообщенной теплоты q, равная $p\,(v_2 - v_1)$, переходит в работу расширения, а другая часть расходуется на увеличение внутренней энергии тела.

Изменение энтропии при изобарическом процессе

$$s_2 - s_1 = \int_{T_1,\ p_1}^{T_2,\ p_1} \frac{c_p}{T} dT. \qquad (5.19)$$

Необратимый изобарический процесс. Необратимый изобарический процесс характеризуется постоянством внешнего давления p' на тело, причем давление самого тела p не равно внешнему давлению p', т. е. $p \neq p'$. Другими словами, давление тела может принимать при необратимом изобарическом процессе различные значения.

Работа изменения объема при необратимом изобарическом процессе

$$l = p'\,(v_2 - v_1), \qquad (5.20)$$

а полезная внешняя работа $l' = -\int v dp'$, как и ранее, равна нулю.

Количество теплоты, полученной телом при необратимом изобарическом процессе, согласно выражению (2.8),

$$q = i_2 - i_1,$$

что совпадает с уравнением (5.18), которое имеет, следовательно, общее значение.

Изменение энтропии $s_2 - s_1$, если начальное и конечное состояния тела равновесны, может быть определено из рассмотрения воображаемого обратимого изобарического перехода из состояния *1* в состояние *2*.

5.4. ИЗОХОРИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС ($V = \text{const}$)

Обратимый изохорический процесс. При изохорическом процессе объем V, в котором находится тело, постоянен, а давление и температура тела изменяются (рис. 5.5). Поэтому для обеспечения строгой обратимости процесса необходимо иметь множество источников теплоты с различными температурами.

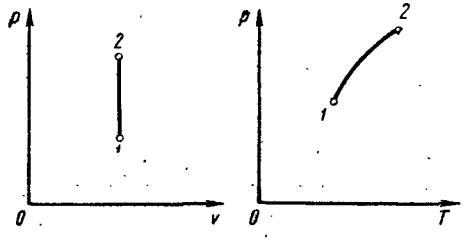


Рис. 5.5. Равновесный изохорический процесс в координатах p—v и p—T

При обратимом изохорическом процессе объем тела не отличается от заданного объема V. Поэтому уравнение обратимого изохорического процесса имеет вид

$$p = f\,(T,\ V = \text{const}).$$

Работа расширения l при изохорическом процессе вследствие неизменности объема равняется нулю; полезная внешняя работа

$$l' = (p_2 - p_1)\,v. \qquad (5.21)$$

Количество подведенной к телу теплоты

$$q = u_2 - u_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_V \, dT, \qquad (5.22)$$

т. е. вся сообщенная теплота q расходуется на увеличение внутренней энергии тела.

Изменение энтропии при обратимом изохорическом процессе

$$s_2 - s_1 = \int_{T_1,\ v_1}^{T_2,\ v_1} \frac{c_V}{T}\, dT. \tag{5.23}$$

Предельно необратимый изохорический процесс (расширение тела в пустоту). Примером предельно необратимого изохорического процесса является *расширение тела в пустоту* (в а к у у м), поскольку объем всей системы при этом не меняется. В этом процессе $l' = 0$; кроме того, $p' = 0$, поэтому будет равна нулю и работа изменения объема l. Отсюда, согласно уравнению (2.7),

$$u_2 - u_1 = q. \tag{5.24}$$

Уравнение (5.24), характеризующее предельно необратимое расширение тела в пустоту, совпадает по форме с выражением (5.22) для q при обратимом изохорическом процессе, что и служит основанием для отнесения процессов расширения в пустоту к изохорическим процессам.

Если $q = 0$, т. е. процесс происходит без подвода и отвода теплоты, то

$$u_2 = u_1, \tag{5.25}$$

т. е. внутренняя энергия тела при $q = 0$ в конечном и начальном состояниях имеет одно и то же значение.

При расширении тела в пустоту объем тела в отличие от обратимого изохорического процесса не постоянен, а увеличивается от V_1 до заданного условиями процесса значения V_2. Температура тела изменяется при этом от T_1 до T_2.

Чтобы найти изменение температуры при адиабатическом расширении в пустоту, предположим, что переход из состояния *1* в состояние *2* осуществлен по воображаемому обратимому пути при постоянном значении u. В соответствии со сказанным ранее в § 5.1 изменение температуры должно быть таким же, как и в действительном процессе. Но при обратимом процессе, характеризующемся условием $u = \text{const}$, согласно уравнениям (2.78) и (3.52)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_U = -\frac{1}{c_V}\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T.$$

Проинтегрировав это уравнение, получим

$$T_2 - T_1 = -\int_{v_1,\ u_1}^{v_2,\ u_1} \frac{\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T}{c_V}\, dv, \tag{5.26}$$

где $v = V/G$; $u = U/G$; G — масса тела.

Для определения изменения энтропии в результате адиабатического расширения тела в пустоту воспользуемся соотношением

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_U = \frac{p}{T}.$$

Отсюда следует

$$s_2 - s_1 = \int_{v_1,\ u_1}^{v_2,\ u_1} \frac{p}{T}\, dv. \tag{5.27}$$

Произведя с каким-либо газом ряд опытов по адиабатическому расширению в пустоту, можно с помощью уравнения (5.26) определить зависимость

внутренней энергии этого газа от объема. На основании неизменности температуры разреженного газа при адиабатическом расширении в пустоту Джоуль, как уже указывалось в гл. 2, установил, что внутренняя энергия газа при малых плотностях последнего не зависит от объема и, следовательно, внутренняя энергия идеального газа является функцией только одной температуры.

Изменение энтропии при неадиабатическом расширении тела в пустоту может быть найдено путем интегрирования термодинамического тождества

$$ds = \frac{c_V}{T}\,dT + \frac{p}{T}\,dv$$

по любой непрерывной кривой, соединяющей начальную и конечную точки процесса. При этом внутренняя энергия в конечной точке согласно условию (5.24) будет больше внутренней энергии в начальной точке на величину подведенной теплоты q.

5.5. АДИАБАТИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС ($dQ = 0$)

Работа адиабатического процесса. Адиабатический процесс происходит без передачи теплоты от других тел окружающей среды к телу и обратно. В каждой точке адиабатического процесса $dq = 0$, и поэтому согласно уравнениям (2.7) и (2.8)

$$l = u_1 - u_2;$$

$$l' = i_1 - i_2.$$

При обратимом адиабатическом процессе энтропия тела не меняется, а при необратимом она возрастает, т. е. $s_2 - s_1 \geqslant 0$.

Обратимый адиабатический или изоэнтропический процесс. Адиабатическое изменение состояния тела можно осуществить обратимым образом, если поместить тело в теплоизолирующую оболочку, а внешнее давление при изменении состояния тела поддерживать строго равным давлению самого тела. Наиболее простым примером обратимого адиабатического процесса является расширение (или сжатие) газа, находящегося в теплоизолированном цилиндре, при достаточно медленном перемещении нагруженного поршня.

Уравнение обратимого адиабатического процесса может быть найдено из условия $s = \text{const}$ с помощью соотношений (2.85) и (3.51):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s = \frac{c_p}{c_V}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T;$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = -\frac{T}{c_V}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V.$$

Разделив первое уравнение на второе, найдем

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s = -\frac{c_p}{T}\,\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T} = \frac{c_p}{T}\cdot\frac{1}{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}. \qquad (5.28)$$

С помощью уравнения (2.83) можно преобразовать уравнение (3.51) к виду

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = -\frac{\frac{c_p}{c_V} - 1}{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p} = -\left(\frac{c_p}{c_V} - 1\right)\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p. \qquad (5.29)$$

Уравнения (5.28) и (5.29) представляют собой уравнения обратимой адиабаты соответственно в переменных v, T и v, p (рис. 5.6).

Так как для всех веществ $c_p/c_V > 1$, а производная $(\partial p/\partial v)_T$ или отрицательна (у однородных веществ), или равна нулю (в двухфазной системе), но никогда не положительна, то из уравнения (2.85) видно, что $(\partial p/\partial v)_S$ отрицательна и по абсолютной величине больше $(\partial p/\partial v)_T$, т. е. адиабатическое расширение однородного тела всегда сопровождается понижением давления, а адиабатическое сжатие — повышением давления, причем адиабата в координатах p—v проходит круче, чем изотерма, проведенная из той же точки (рис. 5.7, *а*). Далее из уравнения (5.28) следует, что знак производной $(\partial T/\partial v)_S$ противоположен знаку производной $(\partial v/\partial T)_p$.

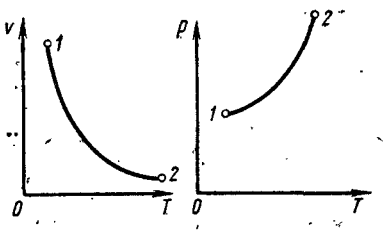


Рис. 5.6. Равновесный адиабатический процесс в координатах v—T и p—T

У газообразных тел производная $(\partial v/\partial T)_p$ всегда положительна, поэтому производная $(\partial T/\partial v)_S$ имеет отрицательный знак, т. е. адиабатическое расширение газа приводит к охлаждению его, а адиабатическое сжатие, наоборот, к нагреванию (рис. 5.7, *б*). Этот вывод справедлив и для жидкостей, за исключением тех случаев, когда производная $(\partial v/\partial T)_p$ становится отрицательной, т. е. когда с нагреванием при $p = \text{const}$ жидкость не расширяется, а наоборот, сжимается (что для воды имеет место в области температур от 0 до 4° С). В области, где $(\partial v/\partial T)_p < 0$, адиабатическое расширение сопровождается повышением, а адиабатическое сжатие — понижением температуры жидкости (рис. 5.7, *в*).

Дифференциальное уравнение (5.29) может быть проинтегрировано, если известны уравнения состояния тела и аналитические выражения для теплоемкостей c_p и c_V как функций температуры и объема (или давления).

Наиболее просто интегрирование выполняется применительно к идеальному газу, для которого $(\partial v/\partial T)_p = v/T$. Если принять, что $c_p/c_V = k = \text{const}$, то в конечном итоге получится уравнение Пуассона $pv^k = \text{const}$. Из уравнения Пуссона в полном соответствии со сказанным выше следует, что при увеличении объема температура и давление газа уменьшаются.

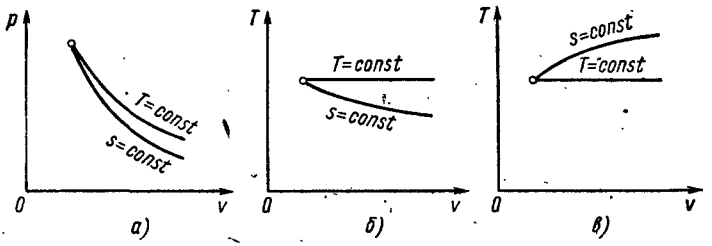


Рис. 5.7. Обратимый адиабатический процесс

Для реального газа уравнение адиабаты имеет более сложный вид. Показателем адиабаты в этом случае, как уже указывалось в § 2.4, называют величину

$$k = -\frac{v}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_S.$$

В общем случае показатель адиабаты является переменной величиной, не равной отношению теплоемкостей c_p и c_V; только для идеального газа $k = c_p/c_V$.

Работа изменения объема $l = \int_{v_1}^{v_2} p\,dv$, совершаемая телом при обратимом адиабатическом процессе, может быть вычислена по известному уравнению адиабаты.

В частности, для идеального газа

$$\left.\begin{aligned} l &= \frac{p_1 v_1}{k-1}\left[1-\left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{k-1}\right]; \\ l &= \frac{p_1 v_1}{k-1}\left[1-\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}\right]. \end{aligned}\right\} \qquad (5.30)$$

Заменив $p_1 v_1$ через RT_1, а $(p_2/p_1)^{\frac{k-1}{k}}$ через T_2/T_1, получим также

$$l = \frac{R}{k-1}\, p_1 v_1 \left[1-\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}\right].$$

Вычислим *полезную внешнюю работу* адиабатического процесса. Воспользовавшись уравнением адиабаты для идеального газа, получим

$$l' = \frac{k}{k-1}\, p_1 v_1 \left[1-\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}\right]. \qquad (5.31)$$

Из уравнений (5.30) и (5.31) следует, что $l' = kl$. На рис. 5.8 показано соотношение между работами адиабатического и изотермического процессов.

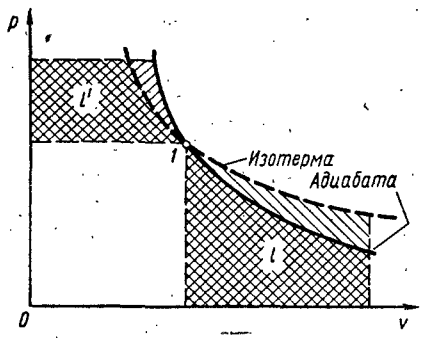


Рис. 5.8. Соотношение между работами l и l' обратимого изотермического и обратимого адиабатического процессов

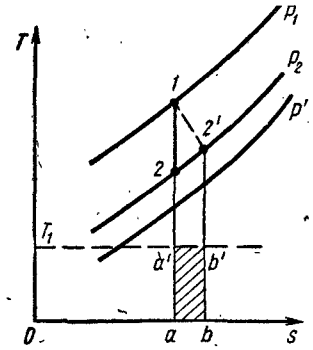


Рис. 5.9. К вычислению потери полезной работы при необратимом адиабатическом процессе

Необратимый адиабатический процесс. Сравним обратимое и необратимое адиабатическое расширение тела из одного и того же начального состояния p_1, T_1 до заданного давления p_2. На T — s-диаграмме обратимый процесс изображается в соответствии с условием $s_2 = s_1$ вертикальной прямой *1—2* (см. рис. 5.1), а необратимый процесс, у которого $s_2 > s_1$, — штриховой кривой *1—2'*, располагающейся правее прямой *1—2*.

Полезная внешняя работа обратимого процесса

$$l_{1-2} = i_1 - i_2,$$

необратимого

$$l_{1-2'} = i_1 - i_{2'}.$$

На T — s-диаграмме (рис. 5.9) потеря полезной работы из-за необратимости адиабатического процесса *1—2'* изображается площадью *22'ba* между изобарическим участком *2—2'* и осью абсцисс. Потеря работоспособности изображается заштрихованной площадью *a'b'ba*, представляющей собой часть площади *22'ba*, соответствующей потере полезной работы.

Пример. Показать, что для вещества, уравнение состояния которого есть $pv = f(T)$, показатель адиабаты равен c_p/c_V.

Решение. По определению показатель адиабаты

$$k = -\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_S \frac{v}{p},$$

но

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_S = \frac{c_p}{c_V}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T.$$

Для рассматриваемого вещества $(\partial p/\partial v)_T = -p/v$, и поэтому

$$k = -\frac{c_p}{c_V} \cdot \frac{v}{p}\left(-\frac{p}{v}\right) = \frac{c_p}{c_V}.$$

Адиабатическое дросселирование. Адиабатическим дросселированием называется необратимое расширение газа (жидкости) от большего давления p_1 к меньшему p_2 без сообщения или отвода теплоты и без совершения полезной внешней работы (а следовательно, и приращения кинетической энергии).

Адиабатическое дросселирование представляет собой предельно необратимый процесс.

Так как $q = 0$ и $l' = 0$, то из уравнения (2.8) следует

$$i_2 = i_1, \tag{5.32}$$

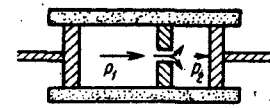


Рис. 5.10. Схема опыта по адиабатическому дросселированию

т. е. при *адиабатическом дросселировании энтальпия тела не меняется.*

На практике дросселирование встречается при перетекании газов или жидкостей через клапан с малым проходным сечением (дроссельный клапан), через не полностью открытый вентиль, через представляющую собой большое сопротивление пористую перегородку (дроссельную пробку) и т. п. Убедимся, что в этих случаях действительно выполняется условие (5.32).

Предположим, например, что газ (или жидкость) перетекает через пористую перегородку с малыми отверстиями, причем давления с обеих сторон перегородки поддерживаются неизменными при помощи перемещающихся поршней (рис. 5.10); скорость перемещения поршней, а следовательно, и скорость газа (жидкости) может быть при достаточно больших сечениях сделана сколь угодно малой.

Если размеры отверстий в перегородке малы, то протекание газа (жидкости) сквозь эти отверстия происходит со значительной скоростью и сопровождается из-за действия сил трения превращением кинетической энергии, а следовательно, и располагаемой работы в теплоту; при дросселировании вся работа переходит в теплоту трения. На выходе из перегородки скорость газа w уменьшается соответственно отношению проходных сечений. Так как для теплоизолированного течения на основании уравнения (2.8) должно быть (подробнее см. § 9.1)

$$\frac{w_2^2}{2} + i_2 = \frac{w_1^2}{2} + i_1,$$

а w_2 за счет соответствующего выбора площадей поршней приводится к значению w_1, то $i_2 = i_1$, т. е. снова получается условие (5.32).

Изменение энтропии в процессе адиабатического дросселирования от равновесного состояния *1* до равновесного состояния *2* может быть найдено из рассмотрения воображаемого обратимого перехода из *1* в *2*, удовлетворяющего условию (5.32). В частности, приняв за этот воображаемый переход обратимый изоэнтальпический процесс *1—2*, получим

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_I = -\frac{v}{T}. \tag{5.33}$$

Этот результат вытекает непосредственно из тождества

$$Tds = di - vdp$$

и условия $i = \text{const}$.

Уравнение (5.33) могло бы быть получено также в предположении о наличии локального термодинамического равновесия в дросселе из условия равенства располагаемой полезной внешней работы теплоте трения — $vdp = dq_{тр}$. Подставив это значение $dq_{тр}$ в выражение $Tds = dq_{тр}$, приходим к уравнению (5.33).

Адиабатическое дросселирование представляет собой необратимый адиабатический процесс, поэтому $s_2 - s_1 > 0$; так как правая часть выражения для $(\partial s/\partial p)_I$ всегда отрицательна (v и T — величины положительные), то $p_2 - p_1 < 0$. Из этого следует, что процесса, обратного дросселированию, в котором при $l' = 0$ и $i = \text{const}$ давление не уменьшалось бы, а возрастало, быть не может.

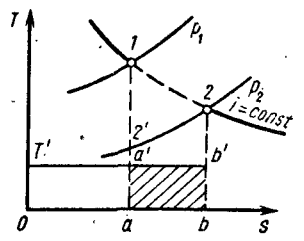


Рис. 5.11. Процесс адиабатического дросселирования

Процесс адиабатического дросселирования в координатах T—s условно изображается штриховой линией, совпадающей в начальной и конечной точках с изоэнтальпой $i = i_1$ (рис. 5.11). Потеря полезной внешней работы $\Delta l'$ при дросселировании составляет согласно выражению (5.9) $i_2 - i_{2'}$ или, так как по уравнению (5.32) $i_2 = i_1$, потеря полезной внешней работы $\Delta l' = i_1 - i_{2'}$ равняется всей располагаемой работе. На рис. 5.11 потеря полезной внешней работы изображается площадью $2'2ba$; потеря работоспособности $\Delta l'_0 = T'(s_2 - s_1)$ изображается заштрихованной площадью $a'b'ba$.

Объем газа при дросселировании всегда увеличивается, т. е. $v_2 > v_1$. Чтобы доказать это, воспользуемся соотношениями (3.53) и (3.61), из которых следует, что

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_I = \frac{c_p (\partial p/\partial v)_T}{c_V + v (\partial p/\partial T)_V}. \qquad (5.34)$$

Так как производная $(\partial p/\partial T)_V$ в области газообразного состояния положительна, а $(\partial p/\partial v)_T$ всегда отрицательна, то $(\partial p/\partial v)_I < 0$, откуда следует, что при $p_2 - p_1 < 0$, $v_2 - v_1 > 0$. Подставив в выражение для $(\partial p/\partial v)_I$ значение c_p из уравнения (2.83), легко убедиться, что для двухфазного состояния вещества, где $(\partial p/\partial v)_T = 0$, $(\partial p/\partial v)_I$ также имеет отрицательный знак, т. е. и в этой области $v_2 - v_1 > 0$.

Отношение бесконечно малого изменения температуры к бесконечно малому изменению давления при дросселировании называется *дифференциальным температурным эффектом дросселирования* и обозначается через α_i:

$$\alpha_i = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_I.$$

Если давление при дросселировании понижается незначительно, то изменение температуры

$$T_2 - T_1 = \alpha_i (p_2 - p_1).$$

При значительном понижении давления разность температур $T_2 - T_1$ определяется интегрированием:

$$T_2 - T_1 = \int_{p_1, i}^{p_2, i} \alpha_i dp.$$

Согласно уравнению (3.61) дифференциальный эффект дросселирования в координатах p—T

$$\alpha_i = \frac{T\,(\partial v/\partial T)_p - v}{c_p}$$

и в координатах v—T

$$\alpha_i = \frac{T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + v\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T}{c_V\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T - T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2}. \qquad (5.35)$$

Для идеального газа температурный эффект дросселирования равен нулю. Действительно, согласно уравнению Клапейрона производная $(\partial v/\partial T)_p = \frac{R}{p} = \frac{v}{T}$ и, следовательно, $\alpha_{i\,ид} = 0$. Этот результат можно получить и непосредственно из условия $i_2 = i_1$, поскольку для идеального газа $i = c_pT + i_0$.

Таким образом, температурный эффект дросселирования целиком обусловлен действием межмолекулярных сил. Для реальных газов температурный эффект дросселирования не равен нулю и может иметь в зависимости от состояния газа как положительный, так и отрицательный знаки.

Чтобы определить знак температурного эффекта дросселирования, вычислим вначале значение α_i в критической точке, где $(\partial p/\partial v_к)_T = 0$ и $(\partial p/\partial T_к)_v = dp/\partial T_к$, как это будет ясно из дальнейшего, имеет положительный знак.

Из второго уравнения (5.35) следует, что $\alpha_{i,\,к} = (\partial T/\partial p_к)_V$ или

$$\alpha_{i,\,к} = \frac{1}{\frac{dp_s}{dT_к}}.$$

Следовательно, $\alpha_{i,\,к} > 0$, т. е. температурный эффект дросселирования в критической точке имеет для всех веществ положительное значение, равное обратной величине углового коэффициента кривой упругости насыщенного пара при критической температуре. Другими словами, адиабатическое дросселирование вещества в критической точке и вблизи нее приводит к понижению температуры.

Равным образом во всей области двухфазных состояний вещества, где

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0; \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{dp_s}{dT},$$

температурный эффект дросселирования равен обратной величине производной dp_s/dT и по знаку положителен.

Определим знак α_i в сверхкритической области. Предположим, что состояние газа изменяется вдоль критической изохоры $v\,(p, T) = v_к$ от критической точки в направлении возрастания температуры. Так как производная $(\partial v/\partial T)_p = -(\partial p/\partial T)_V/(\partial p/\partial v)_T$ имеет в критической точке бесконечно большое положительное значение, то по мере удаления от критической точки производная $(\partial v/\partial T)_p$ будет уменьшаться, оставаясь все время положительной. На некотором удалении от критической точки величина $T\,(\partial v/\partial T)_p$ станет равной v и α_i согласно первому уравнению (5.35) обратится в нуль. При дальнейшем возрастании температуры T производная $(\partial v/\partial T)_p$ станет меньше v и α_i примет отрицательный знак, т. е. падение давления при дросселировании будет сопровождаться повышением температуры. Состояние, в котором температурный эффект дросселирования меняет свой знак, называется *точкой инверсии*. Из уравнений (5.35) видно, что существует не одна, а множество точек инверсии, определяемых одним из следующих ниже уравнений (в зависимости от того, выбраны ли в качестве независимых переменные p и T или v и T):

$$T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v = 0; \quad T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + v\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0. \qquad (5.36)$$

Геометрическое место точек инверсии представляет собой непрерывную кривую, называемую *инверсионной кривой*. Зная уравнение состояния данного вещества, при помощи уравнения (5.36) можно найти уравнение инверсионной кривой в явном виде.

Так как в области двухфазных состояний температурный эффект всюду не равен нулю и положителен, то инверсионная кривая должна огибать пограничную кривую.

Вид инверсионной кривой для азота показан на рис. 5.12. В области, лежащей под инверсионной кривой, температурный эффект положителен — дросселирование сопровождается охлаждением, а в области над инверсионной кривой температурный эффект отрицателен — дросселирование вызывает нагревание вещества.

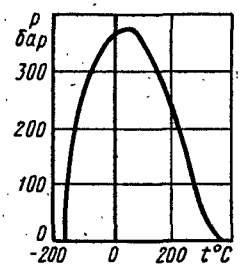


Рис. 5.12. Инверсионная кривая для азота

Из хода инверсионной кривой видно, что одному и тому же значению давления соответствуют две точки инверсии, или две температуры, в которых температурный эффект дросселирования равен нулю. Первая точка, соответствующая меньшей температуре, называется *нижней инверсионной точкой*, вторая — *верхней инверсионной точкой*.

Кривая инверсии имеет точку максимума, в которой значения давления и температуры равны соответственно p_i и T_i. При давлении, большем p_i, дросселирование газа сопровождается нагреванием его. Равным образом при очень высоких температурах дросселирование приводит к нагреванию газа. Чтобы достичь охлаждения газа, нужно понизить начальную температуру.

Координаты точки максимума инверсионной кривой (p_i и T_i) могут быть определены, например, из первого уравнения (5.36), в котором давление p нужно рассматривать как функцию T. Продифференцировав это уравнение по T, получим

$$T\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p + \left[T\frac{\partial^2 v}{\partial T \partial p} - \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T\right]\frac{dp}{dT} = 0.$$

В точке максимума инверсионной кривой производная $dp/dT = 0$ и, следовательно, $(\partial^2 v/\partial T^2)_p = 0$.

Пример. Определим температурный эффект дросселирования и кривую инверсии для газа, следующего уравнению Ван-дер-Ваальса:

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

где

$$a = \frac{27}{64}\cdot\frac{R^2T_к^2}{p_к}; \quad b = \frac{1}{8}\cdot\frac{RT_к}{p_к} = \frac{1}{3}v_к.$$

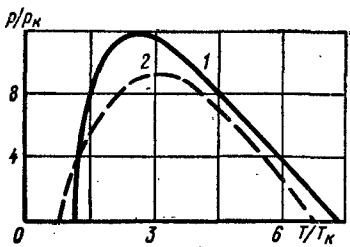


Рис. 5.13. Кривая инверсии для кислорода:
1 — по опытным данным; *2* — по уравнению Ван-дер-Ваальса

Продифференцировав это уравнение по T при $p = \text{const}$, получим после несложных преобразований

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

$$\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p = \frac{2aR^2(v-b)^3(v-3b)}{v^4\left[RT - \frac{2a}{v^3}(v-b)^2\right]^3}.$$

Если плотность газа не очень значительна, то при разложении в ряд по степеням $1/v$ всеми членами, содержащими $1/v$ во второй и более высоких степенях, можно пренебречь. Соответственно этому для производной $(\partial v/\partial T)_p$ получается следующее приближенное выражение:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{v}{T}\left[1 - \frac{b - \frac{2a}{RT}}{v}\right].$$

Подставив найденное значение $(\partial v/\partial T)_p$ в первое уравнение (5.35) для α_i, получим

$$\alpha_i = \frac{\frac{2a}{RT} - b}{c_p}.$$

Отсюда видно, что знак α_i зависит от того, какая из величин: $2a/RT$ или b преобладает. Если эффект действия сил притяжения существенно больше эффекта действия сил отталкивания, то b мало по сравнению с $2a/RT$ и $\alpha_i = 2a/RTc_p > 0$, т. е. газ при дросселировании будет охлаждаться.

В случае $b \gg \frac{2a}{RT}$, т. е. при преобладании эффекта действия сил отталкивания,

$$\alpha_i = -\frac{b}{c_p} < 0$$

и газ при дросселировании будет нагреваться.

Из выражения для $(\partial^2 v/\partial T^2)_p$ видно, что при $v = 3b$, т. е. при $v = v_к$, эта производная обращается в нуль. Но производная $(\partial^2 v/\partial T^2)_p$ равняется нулю в точке максимума кривой инверсии; следовательно, в точке максимума инверсии объем газа равен критическому объему. Нетрудно далее показать, что в точке максимума кривой инверсии давление газа $p_i = 9p_к$, а температура $T_i = 3\ T_к$.

Правая ветвь инверсионной кривой пересекает горизонтальную ось в точке с температурой, равной 6,75 $T_к$. Левая ветвь инверсионной кривой пересекает эту ось в точке с температурой 0,75 $T_к$. Следовательно, если справедливо уравнение Ван-дер-Ваальса, то при давлениях, бо́льших 9 $p_к$, а также при $p < 9\ p_к$, и температурах свыше 6,75 $T_к$ или ниже 0,75 $T_к$ дросселирование приводит к нагреванию газа; для охлаждения необходимо, чтобы начальная температура газа была меньше 6,75 $T_к$ и больше 0,75 $T_к$, а начальное давление меньше 9 $p_к$. Эти выводы, как ясно из рис. 5.13, на котором приведены построенная по уравнению Ван-дер-Ваальса и действительная, т. е. экспериментальная, кривые инверсии для кислорода, только приблизительно согласуются с опытом.

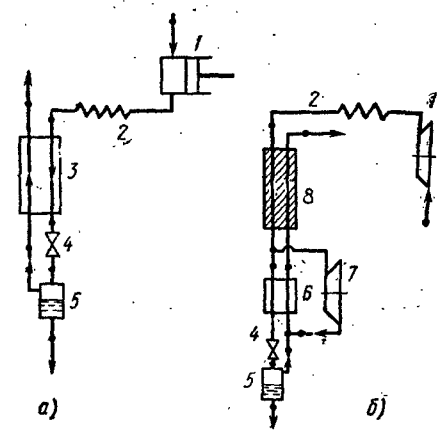


Рис. 5.14. Схемы получения низких температур:

а — по Линде; *б* — по Капице; *1* — компрессор; *2* — охладитель; *3* — теплообменник; *4* — дроссель; *5* — отделитель жидкости; *6* — теплообменник-ожижитель; *7* — детандер; *8* — регенератор

Получение низких температур. Охлаждение газов при адиабатическом дросселировании используется на практике для получения низких температур, в частности для сжижения воздуха и других газов (способ Линде). При этом начальная температура газа должна быть меньше температуры верхней точки инверсии; в противном случае температура газа при дросселировании будет не уменьшаться, а возрастать.

Кроме дросселирования для получения низких температур применяют также адиабатическое расширение газа с отдачей полезной внешней работы. Наиболее совершенная схема осуществления этого процесса предложена Капицей.

Схема получения низких температур по методу Линде и по методу Капицы изображена на рис. 5.14. Представляет интерес сравнить эффективность обоих методов.

Из уравнения (5.28) следует, что температурный эффект обратимого адиабатического расширения $\alpha_S = (\partial T/\partial p)_S$ определяется по формуле

$$\alpha_s = \frac{T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}{c_p}. \qquad (5.37)$$

В области газообразного состояния вещества, как уже отмечалось ранее $\alpha_s > 0$. В отличие от дросселирования охлаждение газа при обратимом адиабатическом расширении имеет место и для идеального газа.

Вычтя первое уравнение (5.35) из уравнения (5.37), получим

$$\alpha_s - \alpha_i = \frac{v}{c_p}, \qquad (5.38)$$

откуда следует, что при обратимом адиабатическом расширении газ охлаждается сильнее, чем при адиабатическом дросселировании. Из этого соотношения далее видно, что при $c_p \to \infty$ $\alpha_s = \alpha_i$. Так, например, в области двухфазных состояний вещества оба процесса приводят при одинаковых перепадах давлений $p_1 - p_2$ к одному и тому же понижению температуры.

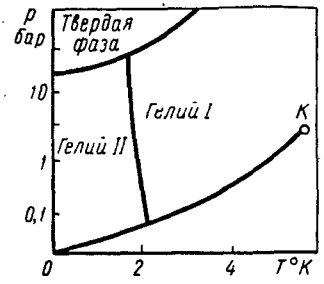


Рис. 5.15. Фазовая диаграмма для гелия

Значительно более сильное охлаждение газа и независимость знака температурного эффекта от вида уравнения состояния газа составляют принципиальное преимущество обратимого адиабатического расширения как метода охлаждения по сравнению с адиабатическим дросселированием.

Если процесс адиабатического расширения газа отклоняется от обратимого, то производимая газом полезная внешняя работа уменьшается на величину работы сил трения, которая превращается в теплоту и идет на нагревание газа. Соответственно этому охлаждение газа уменьшается. С увеличением степени необратимости процесс адиабатического расширения приближается к адиабатическому дросселированию и α_s стремится к α_i.

Охлаждение тела до температуры, меньшей температуры окружающей среды, сопряжено с затратой работы, равной согласно общему уравнению (2.97)

$$-l' = -i_1((p_1T_1) + i_2(p_2, T_2) +$$
$$+ T_1s_1(p_1T_1) - T_2s_2(p_2T_2) + T'\Delta s^*.$$

Наиболее низкие температуры достигаются при использовании водорода ($T_к = 33°$ К) и гелия ($T_к = 5{,}2°$К). При давлении в 1 *бар* гелий сжижается при температуре около 4° К, а при дальнейшем охлаждении до температуры около 2° К испытывает фазовое превращение второго рода, переходя в жидкий гелий II, обладающий рядом необычных свойств. В твердое состояние гелий переходит при сжатии до давления около 20 *бар*; при давлении около 10 *бар* гелий остается жидким до сколь угодно близких к абсолютному нулю температур (рис. 5.15).

Для получения температур, близких к температуре абсолютного нуля, применяется магнитный метод охлаждения, заключающийся в следующем (рис. 5.16).

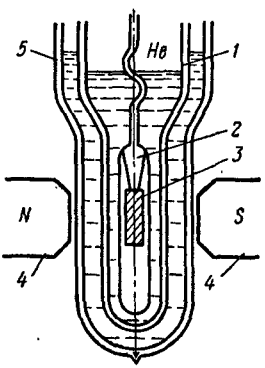


Рис. 5.16. Схема получения сверхнизких температур адиабатным размагничиванием:

1 — сосуд Дьюара с жидким гелием; *2* — камера; *3* — блок парамагнитной соли с охлаждаемым телом; *4* — полюс электромагнита; *5* — сосуд Дьюара с жидким водородом

Парамагнитное твердое тело (например, кристаллы сернокислого гадолиния), магнитная проницаемость которого меняется с температурой по закону $\mu = \mu_0 + \frac{\beta}{T}$ (где $\beta > 0$), изотермически намагничивается при температуре жидкого гелия, после чего магнитное поле адиабатически выключается; при этом температура сильно понижается.

Чтобы определить степень охлаждения при адиабатическом размагничивании, рассчитаем энергию Гельмгольца F магнетика в магнитном поле. В случае, когда магнитная проницаемость зависит от температуры,

плотность энергии магнитного поля $\mu H^2/8\pi$ (где H — напряженность магнитного поля) представляет собой плотность энергии Гельмгольца. Так как магнитная индукция $B = \mu H$, то плотность энергии Гельмгольца можно представить в виде $B^2/8\pi\mu$; соответственно

$$F = F_{H=0} + \frac{B^2}{8\pi\mu} V.$$

Здесь V играет роль обобщенного внешнего параметра, а величина $B/4\pi\mu = -H/4\pi$ — обобщенной внешней силы.

Вычислим энтропию $S = -(\partial F/\partial T)_V$:

$$S = S_{H=0} + \frac{B^2 V}{8\pi\mu^2} \cdot \frac{d\mu}{dT}.$$

Дифференциал энтропии

$$dS = \left[\left(\frac{\partial S_{H=0}}{\partial T}\right)_V + \frac{B^2 V}{8\pi\mu^2} \cdot \frac{d^2\mu}{dT^2}\right] dT + \frac{BV}{4\pi\mu} \cdot \frac{d\mu}{dT} dB,$$

где $(\partial S_{H=0}/\partial T)_V \cdot T$ — теплоемкость C_V ненамагниченного тела; второй член первой скобки пропорционален B^2 и при сравнительно малых значениях H может быть отброшен.

При обратимом адиабатическом процессе $dS = 0$ и соответственно

$$dT = -\frac{BTV}{4\pi\mu^2 C_V} \cdot \frac{d\mu}{dT} dB.$$

Подставив сюда значение $d\mu/dT = -\beta/T^2$, получим

$$dT = \frac{\beta BV}{4\pi\mu^2 C_V T} dB.$$

Так как у парамагнитных тел $\beta > 0$, а при выключении магнитного поля $dB < 0$, то $dT < 0$, т. е. адиабатическое размагничивание сопровождается понижением температуры. При низких температурах теплоемкость кристалла $C_V \approx T^3$, поэтому $dT \sim 1/T^4 dB$, т. е. охлаждение является весьма значительным.

5.6. ПОЛИТРОПИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

Политропический процесс характеризуется постоянным значением теплоемкости процесса $c_X = T(\partial s/\partial T)_X$.

Уравнение политропического процесса может быть найдено по известным уравнению состояния тела и аналитическому выражению внутренней энергии тела с помощью соотношений (2.86), (3.45) и (3.46):

$$c_X = c_V + \left[p + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T\right]\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_X.$$

Отсюда следует, что уравнение политропического процесса имеет вид

$$c_V + \left[p + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T\right]\frac{dv}{dT} = \text{const}. \qquad (5.39)$$

Изменение энтропии при политропическом процессе

$$s_2 - s_1 = c_n \ln\frac{T_2}{T_1}. \qquad (5.40)$$

Предположим, что в координатах $T - s$ изображены две политропы с одинаковыми показателями политропы $n = -(v/p)\cdot(dp/dv)$.

Из уравнения (5.40) видно, что в отвечающих одному и тому же значению s точках двух политропических процессов с одинаковым n (или, более обще,

процессов I и II с одинаковыми теплоемкостями) отношение абсолютных температур, в том числе средних температур $T_{cp} = \frac{\int_{s_2}^{s_1} T ds}{s_2 - s_1}$, постоянное для данных линий значение независимо от начальной температуры их, т. е.

$$\frac{T_{II}(s_2)}{T_I(s_1)} = \frac{T_{II}(s_1)}{T_I(s_1)} = \frac{T_{cpII}}{T_{cpI}}.$$

Равновесный процесс изменения состояния разреженного газа, теплоемкость c_V которого зависит от температуры, может рассматриваться как политропический процесс с переменным показателем политропы. Уравнение этого процесса в дифференциальной форме имеет согласно выражению (2.31) следующий вид:

$$\frac{dp}{dv} = -n\frac{p}{v}.$$

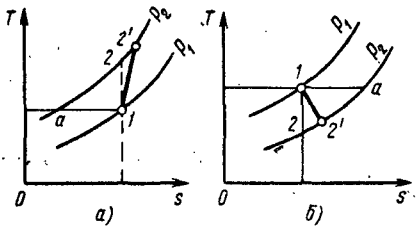


Рис. 5.17. Ход политропы в процессах сжатия и расширения при наличии трения

Приближенно политропический процесс с переменным показателем политропы может быть представлен в виде совокупности некоторого числа последовательных политропических процессов, в каждом из которых теплоемкость имеет постоянное значение, равное среднему значению теплоемкости процесса на данном участке, а

$$n = \frac{\ln p_1 - \ln p_2}{\ln v_2 - \ln v_1}.$$

Точность определения работы процесса и количества затраченной теплоты при таком представлении процесса будет различной. Действительно, так как q пропорционально $(n-k)/(n-1)$, а l пропорционально $1/(n-1)$, то погрешность вычисления q и l, обусловленная неточностью принятого значения n, составит соответственно

$$\frac{dq}{q} = (k-1)^2 \frac{dn}{(n-k)(n-1)}; \quad \frac{dl}{l} = -\frac{dn}{n-1}.$$

Из этого видно, что погрешность определения количества теплоты не равна погрешности определения работы и при значениях n, близких к k (что имеет место для большинства практически важных случаев), будет во много раз превосходить последнюю.

Часто процесс адиабатического изменения состояния идеального газа при наличии сил трения рассматривают как политропический процесс. Из-за действия сил трения этот процесс будет необратимым, сопровождающимся ростом энтропии. Поэтому линия процесса будет располагаться всегда правее изоэнтропы, проведенной из начальной точки. Ясно, что в случае адиабатического сжатия (рис. 5.17, *а*), когда линия действительного процесса *1—2'* составляет тупой угол с изотермой *1a*, показатель политропы n будет больше k, т. е. $n > c_p/c_V$, а теплоемкость c_n будет иметь положительный знак. При адиабатическом расширении (рис. 5.17, *б*) кривая процесса заключена между изотермой и изоэнтропой, и поэтому c_n имеет отрицательный знак, а значение n заключено между 1 и k, т. е. $1 < n < k$.

При течении с трением показатель политропы идеального газа в случае, когда течение происходит с ускорением, т. е. сопровождается расширением газа, изменяется от $n < k$ до $n = k$ в точке, где достигается скорость звука (подробнее см. гл. 9).

5.7. СМЕШЕНИЕ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

Концентрация. Пусть однородная смесь, состоящая из n находящихся в одной и той же фазе компонентов, занимает объем V, имеет температуру T и давление p; между параметрами p, V, T имеется функциональная зависимость, определяемая уравнением состояния данной смеси.

Если масса каждого из компонентов смеси есть G_j *кг*, то общая масса смеси

$$G = \sum_{j=1}^{n} G_j,$$

а общее количество киломолей смеси

$$M = \sum_{j=1}^{n} M_j,$$

где M_j равняется массе j-го компонента G_j, деленной на молекулярную массу μ_j данного компонента.

Отношение массы j-го компонента к общей массе всей смеси представляет собой *массовую концентрацию* данного компонента:

$$g_j = \frac{G_j}{G}.$$

Мольная концентрация z_j j-го компонента равняется отношению числа киломолей данного компонента к общему числу киломолей смеси:

$$z_j = \frac{M_j}{M}.$$

Заметим, что величину $\mu = G/M$, т. е. отношение массы всей смеси в килограммах к общему числу киломолей, называют иногда кажущейся молекулярной массой смеси.

Смесь идеальных газов. Состав смеси идеальных газов может характеризоваться как массовыми или мольными концентрациями, так и объемными долями каждого из составляющих смесь газов.

Объемной долей r_j j-го компонента смеси называется отношение *парциального объема* данного компонента V_j (т. е. того объема, который имел бы этот газ, находясь в том же количестве под давлением, равным полному давлению смеси, и имея температуру ее) к сумме парциальных объемов $\sum V_j$ всех компонентов смеси (равной, как мы увидим ниже, общему объему смеси V):

$$r_j = \frac{V_j}{\sum_j V_j},$$

Так как

$$V_j = \frac{G_j R_j T}{p},$$

то

$$r_j = \frac{G_j R_j}{\sum G_j R_j} = \frac{g_j R_j}{\sum g_j R_j}.$$

Имея в виду, что $G_j R_j = M_j R_\mu$, убеждаемся, что $r_j = z_j$.

Величину $\sum g_i R_j = R$ называют *газовой постоянной смеси.*

Так как $R_\mu = \mu R = \mu_j R_j$, то выражение для z_j можно переписать так:

$$z_j = r_j = g_j \frac{R_j}{R} = g_j \frac{\mu}{\mu_j}. \qquad (5.41)$$

Это соотношение обычно используют для пересчета состава смеси.

Отсутствие взаимодействия между молекулами идеальных газов (или, точнее, исчезающе малая величина этого взаимодействия при сильном раз-

режении) обусловливает независимость свойств отдельных газов, составляющих смесь, и приводит к строгой аддитивности таких термодинамических величин, как давление, внутренняя энергия, энтальпия и т. д. по отношению к составляющим смесь газам.

Каждый из идеальных газов ведет себя в смеси так как будто других газов нет. Поэтому давление каждого из входящих в состав смеси газов будет равно тому давлению, которое имел бы этот газ, находясь в том же количестве, в том же объеме и имея ту же температуру, что и в смеси; это давление называется *парциальным давлением* данного газа.

Парциальное давление j-го идеального газа

$$p_j = z_j M \frac{\mu_j R_j T}{V} = g_j G \frac{R_j T}{V}. \tag{5.42}$$

Общее давление p смеси идеальных газов равно сумме парциальных давлений составляющих смесь газов (закон Дальтона):

$$p = \sum p_j. \tag{5.43}$$

Подставив сюда значение p_j из выражения (5.42), получим

$$p = \frac{GT}{V} \sum g_j R_j = \frac{MT}{V} \sum z_j R_\mu. \tag{5.44}$$

Из уравнений (5.43) и (5.44) следует, что парциальное давление j-го газа может быть выражено через давление всей смеси следующим образом:

$$p_j = z_j p = r_j p = g_j \frac{R_j}{R} p. \tag{5.45}$$

Парциальный объем какого-либо входящего в состав смеси газа

$$V_j = z_j M R_\mu \frac{T}{p} = r_j M R_\mu \frac{T}{p} = g_j G R_j \frac{T}{p}. \tag{5.46}$$

Из уравнений (5.44)—(5.46) следует, что *общий объем V смеси идеальных газов равен сумме парциальных объемов всех составляющих смесь газов* (закон Амага):

$$V = \sum_j V_j, \tag{5.47}$$

причем

$$V_j = z_j V = r_j V.$$

Плотность смеси $\rho = G/V = \sum G_j/V$ определяется по выражению

$$\rho = \sum_j \rho_j (p_j, T) = \sum_j z_j \rho_j (p, T), \tag{5.48}$$

где $\rho_j (p_j, T)$ — плотность j-го идеального газа при парциальном давлении p_j и температуре смеси T, равная $p_j/R_j T$; $\rho_j (p, T)$ — плотность того же газа при давлении и температуре смеси, равная $p/R_j T$. Обе формулы получаются из общего выражения $\rho = \sum G_j/V$ путем замены G_j через $p_j V/R_j T$ или $z_j p V/R_j T$.

Внутренняя энергия и энтальпия смеси идеальных газов определяются по формулам

$$U = \sum_j U_j; \quad I = \sum_j I_j,$$

где U_j и I_j — соответственно внутренняя энергия и энтальпия j-го газа.

Так как $U_j = z_j M U_{\mu j} = z_j U_{Mj}$, то выражения для U и I могут быть переписаны в следующем виде:

$$U = \sum_j z_j U_{Mj}; \tag{5.49}$$

$$I = \sum_j z_j I_{Mj}. \tag{5.50}$$

Из уравнений (5.49) и (5.50) следует, что внутренняя энергия и энтальпия смеси идеальных газов равны сумме произведений соответственно внутренней энергии $U_{M,\,j}$ и энтальпии $I_{M,\,j}$ каждого из входящих в состав смеси газов, взятого в количестве киломолей, равном общему числу киломолей смеси M, и имеющего ту же температуру T и тот же объем V (а следовательно, и то же давление p, что и вся смесь), на мольную концентрацию его z_j.

Если перейти в уравнениях (5.49) и (5.50) от значений внутренней энергии $U_{M,\,j}$ и энтальпии I_{Mj}, отнесенных к M киломолей, к мольным или удельным значениям их и принять во внимание, что внутренняя энергия и энтальпия идеальных газов не зависят от давления и являются функцией только температуры, то получим

$$\left.\begin{aligned} U_\mu(T) &= \sum_j z_j U_{\mu j}(T); \\ u(T) &= \sum_j g_j u_j(T); \end{aligned}\right\} \tag{5.51}$$

$$\left.\begin{aligned} I_\mu(T) &= \sum_j z_j I_{\mu j},\ (T); \\ i(T) &= \sum_j g_j i\,(T). \end{aligned}\right\} \tag{5.52}$$

Здесь $U_{\mu,\,j}$, $I_{\mu,\,j}$ и соответственно u_j и i_j берутся при температуре смеси T.

Из уравнений (5.51) и (5.52), учитывая, что теплоемкости C_V и C_p выражаются через частные производные от U и I по T, вытекает аддитивность мольных теплоемкостей:

$$\left.\begin{aligned} C_{V\mu} &= \sum_j z_j C_{V\mu,\,j}; \\ C_{p\mu} &= \sum_j z_j C_{p\mu,\,j}. \end{aligned}\right\} \tag{5.53}$$

Энтропия смеси идеальных газов равна сумме энтропий газов, входящих в состав смеси:

$$S = \sum_j S_j.$$

Как известно, энтропия j-го идеального газа

$$S_j = (C_{p\mu,\,j} \ln T - R_\mu \ln p_j + S_{\mu,\,0})\, M_j.$$

Так как $p_j = z_j p$, то

$$S_j = (C_{p\mu,\,j} \ln T - R_\mu \ln p + S_{\mu 0,\,j})\, M_j - M_j R_\mu \ln z_j.$$

Умножив и разделив правую часть полученного выражения на общее число киломолей M, получим

$$S_j = z_j S_{Mj} - M R_\mu z_j \ln z_j, \tag{5.54}$$

что при подстановке в выражение для S дает

$$S = \sum z_j S_{Mj} - M R_\mu \sum z_j \ln z_j. \tag{5.55}$$

Из уравнения (5.55) видно, что энтропия смеси, находящейся под давлением p и имеющей температуру T, равняется сумме произведений энтропий $S_{M,\,j}$ каждого из входящих в состав смеси газа, взятого в количестве общего числа киломолей M при температуре и полном давлении смеси, на мольную концентрацию z_j данного газа, за вычетом произведения общего числа киломолей M смеси на универсальную газовую постоянную R_μ, на сумму произведений мольных концентраций каждого из составляющих смесь газов и на натуральный логарифм мольной концентрации.

Первый член правой части выражения (5.55) численно равен сумме энтропий всех отдельно взятых газов при одинаковых температурах и давлениях (равных температуре и давлению смеси), т. е. представляет собой суммарное значение энтропии до смешения S_1.

Второй член правой части уравнения (5.55) представляет собой произведение так называемой *энтропии смешения*

$$\Delta S_{см\,\mu} = -R_\mu \sum z_j \ln z_j \qquad (5.56)$$

на число молей смеси; так как $z_j < 1$, то $\Delta S_{см} > 0$.

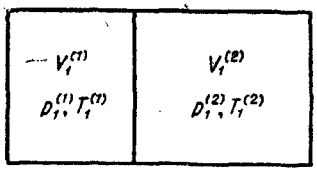


Рис. 5.18. Схема смешения в объеме

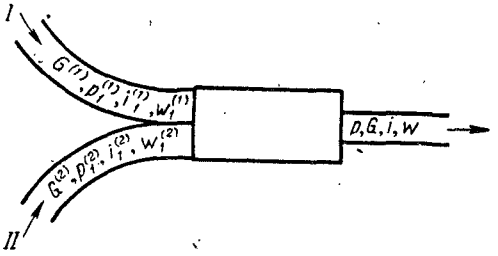


Рис. 5.19. Схема смешения в потоке

Таким образом, приращение энтропии в результате адиабатического смешения идеальных газов, имеющих вначале одинаковые давление и температуру,

$$S_2 - S_1 = \Delta S_{см}, \qquad (5.57)$$

где $\Delta S_{см}$ определяется по уравнению (5.56).

Следует отметить, что выражение (5.56) для энтропии смешения справедливо только в случае смешения двух различных по своей природе газов. Если бы оба газа были одинаковыми, то общая энтропия после смешения газов имела бы то же самое значение, что и до смешения, и изменение энтропии было бы равно нулю. Изменение энтропии при смешении различных газов связано с физическим различием молекул смешивающихся газов и обусловлено тем, что для отделения молекул одного газа от молекул другого после смешения их необходимо затратить определенную работу. Наоборот, в случае одинаковых молекул отделение некоторого количества их не требует затраты работы, и поэтому изменение энтропии при смешении двух одинаковых газов, имеющих одинаковые давление и температуру, равно нулю.

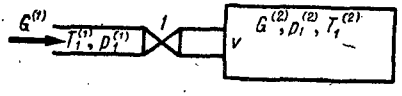


Рис. 5.20. Схема смешения путем заполнения объема потоком вещества

Уравнение (5.56) выражает так называемый *парадокс Гиббса*, согласно которому при смешении двух различных идеальных газов, имеющих одинаковые давление и температуру, энтропия их независимо от степени различия между газами возрастает на одну и ту же величину $\Delta S_{см}$, тогда как при смешении тождественных газов изменение энтропии $\Delta S = 0$. Другими словами, возрастание энтропии при переходе от газов со сколь угодно малой степенью различия к тождественным газам скачком изменяется от постоянного значения $\Delta S_{см}$ до нуля.

Способы смешения. Смесь из нескольких газообразных или жидких тел может быть получена одним из следующих способов: смешением в объеме (рис. 5.18); смешением в потоке (рис. 5.19); смешением путем заполнения объема потоком вещества (рис. 5.20).

Для простоты рассуждений предположим вначале, что смешиваются лишь два компонента; все более сложные случаи могут быть сведены к смешению двух компонентов путем последовательного добавления нового компонента к уже имеющейся смеси.

К любому случаю смешения применимы уравнения (2.7) и (2.8), выражающие первое начало термодинамики.

В том случае, когда смешение происходит в потоке, уравнение (2.8), если учесть, что полезная внешняя работа складывается из приращения кинетической энергии потока и так называемой технической работы, производимой текущим телом над внешним объектом работы, принимает вид

$$L'_{тех} + E_{кин_2} - E_{кин_1} = Q + I_1 - I_2, \qquad (5.58)$$

где $L'_{тех}$ — техническая работа; $E_{кин_2} - E_{кин_1} = \frac{w_2^2 - w_1^2}{2} G$ — изменение кинетической энергии движущегося тела.

Процесс смешения, будучи необратимым процессом, приводит к потере работоспособности.

Чтобы определить потерю работоспособности, воспользуемся T — s-диаграммой для смешивающихся тел и их смеси (рис. 5.21). Точки $1^{(1)}$ и $1^{(2)}$ изображают начальные состояния обоих тел до смешения; точка 2 изображает состояния обоих тел после смешения, т. е. состояние смеси.

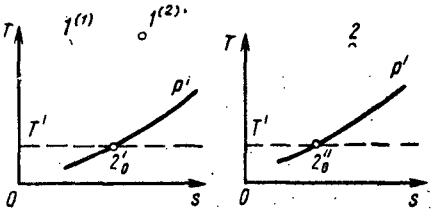


Рис. 5.21. К определению потери работоспособности в результате смешения

В начальном состоянии оба тела обладают работоспособностями $l'^{(1)}_0$ и $l'^{(2)}_0$, равными соответственно разностям эксергий в начальном состоянии и в состоянии равновесия с окружающей средой (точка $2'_0$):

$$l'^{(1)}_0 = э_1^{(1)} - э_{2'0}^{(1)}; \quad l'^{(2)}_0 = э_1^{(2)} - э_{2'0}^{(2)}.$$

Суммарная работоспособность обоих тел до смешения равняется $g^{(1)} l'^{(1)}_0 + g^{(2)} l'^{(2)}_0$.

Смесь обладает работоспособностью l'_0, равной разности эксергий в состояниях 2 и $2''_0$ (точка $2''_0$ не совпадает с точкой $2'_0$; в этих точках давления и температуры каждого из смешивающихся тел и их смеси одинаковы, но энтропии различны):

$$l'_0 = э_2 - э_{2''_0}.$$

Обычно процесс смешения происходит без совершения полезной работы над внешним объектом, так что $l' = 0$ (возможен, однако, случай, когда из-за изменения давления в результате смешения интеграл $-\int v dp$, выражающий полезную внешнюю работу, будет не равен нулю; этот случай должен быть рассмотрен отдельно). Поэтому разность работоспособности смеси и суммарной работоспособности обоих тел до смешения составит потерю работоспособности $\Delta l'_0$ из-за необратимого характера процесса смешения:

$$\Delta l'_0 = g^{(1)} l'^{(1)}_0 + g^{(2)} l'^{(2)}_0 - l'_0.$$

Учитывая, что из точки $2''_0$ путем обратимого изотермически- изобарического разделения смеси можно перейти в точку $2'_0$, находим следующее соотношение между значениями энтропии и энтальпии в этих точках:

$$T' \left[S_{2''_0} - \left(g^{(1)} s^{(1)}_{2''_0} + g^{(2)} s^{(2)}_{2''_0} \right) \right] = i_{2''_0} - \left(g^{(1)} i^{(1)}_{2''_0} + g^{(2)} i^{(2)}_{2''_0} \right).$$

Подставив далее в выражение для потери работоспособности значения $l'^{(1)}_0$, $l'^{(2)}_0$, l'_0 и воспользовавшись полученным соотношением для энтропий в точках $2''_0$ и $2'_0$, после несложных преобразований найдем

$$\Delta l'_0 = (g^{(1)} i_1^{(1)} + g^{(2)} i_1^{(2)} - i_2) - T' (g^{(1)} s_1^{(1)} + g^{(2)} s_2^{(2)} - s_2).$$

При адиабатическом смешении без совершения полезной внешней работы энтальпия, как это видно из основного уравнения (5.58), не меняется; поэтому первый член выражения для $\Delta l'_0$, представляющий собой изменение энтальпии при смешении равняется нулю. Второй член, как легко видеть, представляет собой изменение энтропии $\Delta s_{см}$, умноженное на T' и отнесенное к единице массы смеси, т. е. $T'\,\Delta s_{см}$.

При адиабатическом смешении окружающая среда не обменивается со смешивающимися телами теплотой и поэтому энтропия окружающей среды не изменяется; вследствие этого изменение энтропии всей расширенной системы, т. е. смешивающихся тел и окружающей среды,

$$\Delta S^* = G\Delta s_{см}.$$

Таким образом,

$$\Delta l'_0 = T'\,\Delta s_{см} = T'\Delta s^*,$$

т. е. *потеря работоспособности при адиабатическом смешении равняется произведению абсолютной температуры окружающей среды на приращение энтропии всей системы, отнесенное к единице массы смеси.* Это определение соответствует общим формулам (5.10) или (2.99).

Полученное выражение для $\Delta l'_0$ имеет силу и для более сложного случая неадиабатического смешения.

Изотермическое смешение. При изотермическом смешении температура смешивающихся тел поддерживается неизменной за счет внешнего источника теплоты постоянной температуры.

Рассмотрим простейший случай смешения, когда два смешивающихся газа вначале занимают в сосуде объемом V части, равные $V_1^{(1)}$ и $V_1^{(2)}$.

Стенки сосуда, в котором находится газ, предполагаются абсолютно жесткими; поэтому $dL = p\,dV = 0$, т. е. при смешении работа не производится. Кроме того, в рассматриваемом случае оба газа в начальном и конечном состояниях неподвижны, и поэтому $E_{кин1} = E_{кин2} = 0$.

Из уравнения первого начала термодинамики следует, что при изотермическом смешении

$$Q = U_2 - U_1, \tag{5.59}$$

где U_1 и U_2 — внутренняя энергия смешивающихся газов в начальном и конечном состояниях;

$$U_1 = G\left[g^{(1)}u_1^{(1)}(v_1^{(1)}, T_1) + g^{(2)}u_1^{(2)}(v_1^{(2)}, T_1)\right];$$

$$U_2 = Gu_2(v_2, T_1);$$

при этом

$$v_2 = \frac{V}{G};\ v_1^{(1)} = \frac{V_1^{(1)}}{G^{(1)}} = \frac{V_1}{G^{(1)}};\ v_1^{(2)} = \frac{V_1^{(2)}}{G^{(2)}}.$$

Для идеальных газов

$$U_1^{(1)} = G^{(1)}(c_V^{(1)}T_1 + u_0^{(1)});\ U_1^{(2)} = G^{(2)}(c_V^{(2)}T_1 + u_0^{(2)});$$

$$U_2 = G^{(1)}c_V^{(1)}T_1 + G^{(2)}c_V^{(2)}T_1 + G^{(1)}u_0^{(1)} + G^{(2)}u_0^{(2)}.$$

Подставив значения $U = U_1^{(1)} + U_1^{(2)}$ и U_2 в уравнение (5.59), получим $Q = 0 \longleftrightarrow$, т. е. изотермическое смешение идеальных газов является вместе с тем адиабатическим.

Рассмотрим более подробно процесс смешения двух газообразных тел. Убедимся прежде всего, что количество теплоты, которое нужно подвести к смешивающимся телам для поддержания постоянной температуры, будет меньше количества теплоты, требуемого для обратимого перевода обоих тел из начального состояния в состояние, достигаемое ими при смешении. Осу-

ществим следующий воображаемый обратимый процесс перевода обоих тел из начального состояния *1* в конечное состояние *2*, который в дальнейшем будем называть обратимым смешением. Предположим, что оба тела разделены вначале двумя сдвинутыми до одного и того же положения полупроницаемыми (т. е. избирательно проницаемыми) поршнями *I* и *II*. Поршень *I* проницаем для первого тела и непроницаем для второго; поршень *II*, наоборот, проницаем для второго и непроницаем для первого тела. Перемещая достаточно медленно поршень *I* влево, а поршень *II* вправо, можно осуществить процесс смешения обоих тел вполне обратимо. На поршень *I* действует со стороны второго тела сила $p^{(2)}\Omega$ (Ω — площадь поршня), а на поршень *II* — сила $p^{(1)}\Omega$; поэтому при перемещении поршней до отказа обоими телами будет произведена работа изменения объема

$$L = \int\limits_{V_1^{(1)}, T_1}^{V, T_1} p^{(1)}\, dV + \int\limits_{V_1^{(2)}, T_1}^{V, T_1} p^{(2)}\, dV.$$

Из этого следует, что при обратимом смешении к смешивающимся телам нужно подвести количество теплоты

$$Q_{обр} = U_2 - U_1 + \int\limits_{V_1^{(1)}, T_1}^{V, T_1} p^{(1)}\, dV + \int\limits_{V_1^{(2)}, T_1}^{V, T_1} p^{(2)}\, dV.$$

Соответственно этому изменение энтропии в результате смешения вследствие того, что $T = \text{const}$, составит

$$S_2 - S_1 = \frac{U_2 - U_1}{T_1} + \frac{1}{T_1}\int\limits_{V_1^{(1)}, T_1}^{V_2, T_1} p^{(1)}\, dV + \frac{1}{T_1}\int\limits_{V_1^{(2)}, T_1}^{V, T_1} p^{(2)}\, dV,$$

где S_1 — суммарная энтропия обоих смешивающихся тел в начальном состоянии, т. е. до смешения: $S_1 = S_1^{(1)} + S_1^{(2)}$; S_2 — энтропия смеси обоих тел.

При действительном процессе смешения $Q = U_2 - U_1$, т. е.

$$Q < Q_{обр}.$$

Этот результат является в достаточной степени очевидным. При необратимом смешении $L = 0$, тогда как при обратимом смешении $L > 0$; соответственно этому Q в первом случае будет меньше, чем во втором.

Приведенное выше выражение для работы изменения объема, производимой при обратимом изотермическом смешении, определяет также работу изотермического разделения двухкомпонентной газовой смеси на составляющие газы. Это разделение осуществляется посредством обратного движения поршней *I* и *II*, вследствие чего работа разделения равна $-L$.

Для идеальных газов, каждый из которых взят в количестве 1 *кмоль*, работа изотермического разделения с учетом того, что $V_1^{(1)} = V_1^{(2)} = \frac{V}{2}$,

$$L = -R_\mu T_1 \left\{ \int\limits_{V_1^{(1)}, T_1}^{V, T_1} \frac{dV}{V} + \int\limits_{V_1^{(2)}, T_1}^{V, T_1} \frac{dV}{V} \right\} = -2R_\mu T_1 \ln 2.$$

Так как согласно выражению (5.56) приращение энтропии двух идеальных газов в результате изотермического смешения равно $\Delta S_{см}$, а при $T = \text{const}$ $U_2 = U_1$, то работа изотермического разделения

$$L = -T\,\Delta S_{см}.$$

Адиабатическое смешение. При адиабатическом смешении к смешивающимся телам не подводится (или от них не отводится) теплота, т. е. $dQ = 0$. Если адиабатическое смешение происходит без совершения работы расширения L, то уравнение первого начала термодинамики принимает следующий вид:

$$U_1 = U_2. \tag{5.60}$$

Если адиабатическое смешение происходит в потоке, то уравнение первого начала термодинамики приводится к виду

$$E_{кин\,2} - E_{кин\,1} = I_1 - I_2. \tag{5.61}$$

Вследствие необратимого характера процесса адиабатического смешения энтропия смеси возрастает на положительную величину

$$S_2 - S_1 = \Delta S.$$

Увеличение энтропии при адиабатическом смешении происходит как вследствие собственно смешения различных по своей природе газов (т. е. диффузии их), так и за счет выравнивания неодинаковых вначале давлений и температур смешивающихся газов; при равенстве начальных давлений и температур смешивающихся газов

$$\Delta S = \Delta S_{см}.$$

Величина ΔS численно равна приращению энтропии ΔS^* всей системы, т. е. смешивающихся тел и окружающей среды, в результате смешения. Действительно, приращение энтропии всей системы ΔS^* состоит из приращения энтропии смешивающихся тел ΔS и изменения энтропии окружающей среды $\Delta S'$; вследствие адиабатического характера процесса окружающая среда не получает теплоты от смешивающихся тел, так что $\Delta S' = 0$, и поэтому $\Delta S^* = \Delta S$.

Необратимость процесса адиабатического смешения приводит к потере работоспособности тем большей, чем больше приращение энтропии ΔS^*.

5.8. ОБРАТИМЫЕ ЦИКЛЫ

Сложный обратимый цикл. Для осуществления обратимого цикла Карно необходимо иметь минимальное количество источников теплоты разной температуры, равное всего лишь двум. Для обратимого цикла более сложной формы требуется не два, а множество источников теплоты разной температуры: в самом общем случае произвольного обратимого цикла *abcda* (рис. 5.22) необходимо иметь бесконечно большое количество источников теплоты [1].

Удельная полезная внешняя работа обратимого цикла

$$l' = q_1 - q_2,$$

где q_1 — общее количество теплоты, полученной 1 *кг* рабочего тела от всех теплоотдатчиков; q_2 — количество теплоты, отданной рабочим телом всем теплоприемникам.

В координатах T—s удельная полезная работа цикла изображается площадью *abcda*, т. е. численно равняется интегралу $\oint T\,ds$, взятому по контуру цикла; q_1 и q_2 соответственно равны интегралам:

$$q_1 = \int_{abc} T\,ds; \qquad q_2 = \int_{cda} T\,ds.$$

[1] Условимся через *a* и *c* обозначать те точки цикла *abcd*, в которых энтропия имеет соответственно наибольшее и наименьшее значения, а через *b* и *d* — точки, отвечающие наивысшей и наинизшей температурам цикла.

В выражении для q_1 интегрирование ведется по части abc контура цикла, которая соответствует взаимодействию рабочего тела с теплоотдатчиками (и где, следовательно, $ds > 0$), а в выражении для q_2 — по части cda контура, где рабочее тело отдает теплоту теплоприемникам (т. е. где $ds < 0$).

Термический к. п. д. цикла $abcd$

$$\eta_t = 1 - \frac{q_1}{q_2} = 1 - \frac{\int\limits_{cda} T\,ds}{\int\limits_{abc} T\,ds}. \qquad (5.62)$$

Обозначим максимальную температуру в цикле через $T_{\max}$, а минимальную через $T_{\min}$; тогда, учитывая, что

$$\int\limits_{abc} T\,ds < T_{\max}(s_c - s_a); \qquad \int\limits_{cda} T\,ds > T_{\min}(s_c - s_a)$$

и, следовательно,

$$\frac{\int\limits_{cda} T\,ds}{\int\limits_{abc} T\,ds} > \frac{T_{\min}}{T_{\max}},$$

получаем

$$\eta_t < 1 - \frac{T_{\min}}{T_{\max}},$$

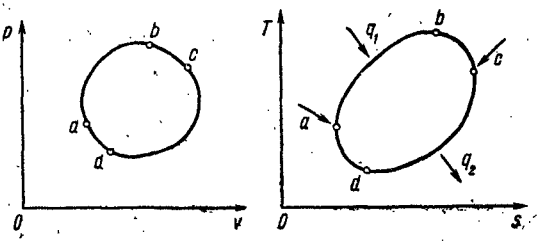


Рис. 5.22. Сложный цикл

т. е. *термический к. п. д. произвольного обратимого цикла не может быть больше термического к. п. д. обратимого цикла Карно, осуществленного между максимальной и минимальной температурами данного цикла* (*вторая теорема Карно*).

Отсюда следует, что из всех возможных в данном температурном интервале (между $T_{\max}$ и $T_{\min}$) циклов термодинамически наивыгоднейшим, т. е. имеющим наивысший к. п. д., является цикл Карно.

Выражению (5.62) для термического к. п. д. сложного обратимого цикла можно придать форму, аналогичную форме термического к. п. д. цикла Карно, если воспользоваться средними абсолютными температурами подвода и отвода теплоты (т. е. средними значениями температуры на ветвях abc и cda цикла). По определению средних температур

$$T_{подв.\,ср} = \frac{1}{s_c - s_a}\int\limits_{abc} T\,ds; \qquad T_{отв.\,ср} = \frac{1}{s_c - s_a}\int\limits_{adc} T\,ds.$$

Заменив в выражении (5.66) интегралы $\int\limits_{abc} T\,ds$, $\int\limits_{cda} T\,ds$ через произведение соответствующей средней температуры на разность энтропии $s_c - s_a$, получим

$$\eta_t = 1 - \frac{T_{отв.\,ср}}{T_{подв.\,ср}}. \qquad (5.63)$$

Обобщенный цикл Карно. Воспользовавшись T—s-диаграммой, легко показать, что существуют обратимые циклы, отличающиеся по своей конфигурации от цикла Карно, но имеющие одинаковый с ним термический к. п. д.

Пусть имеется цикл $abcd$ (рис. 5.23), состоящий из двух изотерм ab и cd и двух эквидистантных линий [1]. В этом цикле рабочее тело изотермически

[1] Эквидистантными линиями в термодинамике называют семейство линий, удовлетворяющих условию $dS/dT = \text{idem}$ при $T = \text{idem}$, т. е. имеющих при одинаковых температурах равный угловой коэффициент. Эквидистантными линиями изображаются на T—s-диаграмме, в частности, все процессы с одинаковой теплоемкостью.

расширяется от точки a до точки b, поглощая при этом от теплоотдатчика количество теплоты $q_1 = T_1 (s_b - s_a)$, а затем изменяет свое состояние вдоль линии bc, отдавая при этом некоторое количество теплоты, численно равное площади $be'c'cb$. Для осуществления обратимого перехода рабочего тела от точки b к точке c необходимо иметь множество источников теплоты, температуры которых должны составлять непрерывный ряд от T_1 до T_2. По достижении точки c рабочее тело изотермически сжимается, отдавая при этом теплоприемнику количество теплоты $q_2 = T_2 (s_c - s_d)$, а затем возвращается по линии da к состоянию a. При переходе из точки d в точку a рабочее тело поглощает количество теплоты q_{da}, численно равное площади $af'd'da$. Вследствие эквидистантности линий bc и ad площади $be'c'cb$ и $af'd'da$ равны друг другу и, следовательно, количества теплоты q_{bc} и q_{da} одинаковы по абсолютной величине.

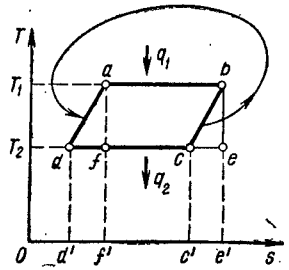


Рис. 5.23. Цикл с эквидистантными линиями

Так как температуры в точках c и d, а также a и b соответственно равны, то в качестве теплоотдатчиков при осуществлении обратимого перехода вдоль линии da можно использовать те же самые источники теплоты, которые применялись ранее на линии b в качестве теплоприемников.

Каждый из этих источников теплоты при изменении состояния рабочего тела вдоль линии da отдает рабочему телу в точности такое же количество теплоты, которое он получил ранее от рабочего тела на линии bc и, следовательно, в результате цикла не отдает и не получает избыточного количества теплоты. Все эти промежуточные источники теплоты являются только *регенераторами теплоты*, которые получают на одном участке цикла от рабочего тела теплоту и снова отдают ее в том же самом количестве рабочему телу на другом участке цикла.

Использование теплоты, выделяющейся на одном из участков цикла, для осуществления процесса на другом участке, имеющем одинаковые с ним температуры, называется *регенерацией теплоты в цикле*.

В рассматриваемом цикле $abcda$ с эквидистантными линиями действительными или истинными источниками теплоты являются только теплоотдатчик с температурой T_1 и теплоприемник с температурой T_2. Работа цикла совершается за счет теплоты q_1, отдаваемой теплоотдатчиком рабочему телу, одна часть которой, равная $q_1 - q_2$, преобразуется в полезную внешнюю работу, а другая, равная q_2, передается в виде теплоты теплоприемнику при температуре T_2. Действительно,

$$l' = q_1 - q_{bc} - q_2 + q_{da}$$

или так как $q_{bc} = q_{da}$, то

$$l' = q_1 - q_2.$$

Термический к. п. д. цикла

$$\eta_t = \frac{q_1 - q_2}{q_1},$$

где

$$q_1 = T_1 (s_b - s_a); \quad q_2 = T_2 (s_c - s_d).$$

Вследствие эквидистантности линий bc и cd

$$s_b - s_a = s_c - s_d,$$

поэтому

$$\eta_t = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

т. е. термический к. п. д. обратимого цикла, осуществляемого между двумя источниками теплоты с температурами T_1 и T_2 с переходом от температуры

T_1 к T_2 и обратно по эквидистантным линиям с регенерацией теплоты, равен термическому к. п. д. цикла Карно.

Обратимый цикл, состоящий из двух изотермических и двух эквидистантных линий, называется *обобщенным циклом Карно.*

Обычный цикл Карно вследствие эквидистантности адиабатических линий (изоэнтроп) может рассматриваться как частный случай обобщенного цикла Карно, характеризующийся нулевым значением регенерируемого количества теплоты.

Цикл с регенерацией теплоты. Регенерация теплоты может быть осуществлена не во всяком цикле, а лишь в таком, у которого имеются участки, соответствующие подводу и отводу теплоты при одинаковых температурах. Например, в цикле *abcda* (рис. 5.24), в котором *ab* и *cd* представляют собой отрезки изоэнтроп, теплота к рабочему телу подводится на участке *bc*, а отводится на участке *da*. На этих участках нет точек с одинаковыми температурами; поэтому регенерация теплоты в таком цикле невозможна.

Рассмотрим обратимый цикл, в котором имеются участки подвода и отвода теплоты с соответственно равными температурами. Пусть это будет цикл *abcda*, показанный на рис. 5.25. Рабочий перепад температур и энтропий в этом цикле соответственно равен $T_b - T_d$ и $s_c - s_a$. Подвод теплоты к рабочему телу производится на верхней ветви *abc* цикла, а отвод теплоты — на нижней ветви *cda*. На участках *ak* и *cr* теплота подводится и отводится при одинаковых температурах; благодаря этому теплота, отдаваемая рабочим телом на участке *cr*, может быть использована для осуществления процесса на участке *ak*, т. е. в цикле возможна регенерация теплоты. Процесс *af* может быть полностью осуществлен за счет теплоты, выделяющейся в избытке на участке *f'r*, а процесс *fk* — частично за счет теплоты участка *cf'*. Поэтому подвод теплоты к рабочему телу от внешних источников надо производить, начиная не с точки *a*, а с точки *f*, соответствующей более высокой температуре. Положение точки *f* определяется из условия равенства производных dT/ds на обеих ветвях цикла при одной и той же температуре (равной T_f). Соответственно этому количество теплоты, подведенной к рабочему телу от теплоотдатчиков,

$$q_1 = \int_{abc} T\,ds - \int_{af} T\,ds - \int_{f'c} T\,ds = \int_{fbf'} T\,ds,$$

а количество теплоты, отданной рабочим телом теплоприемникам,

$$q_2 = \int_{adc} T\,ds - \int_{af} T\,ds - \int_{f'c} T\,ds = \int_{fdf'} T\,ds.$$

Полезная работа цикла

$$l' = \int_{fbf'} T\,ds - \int_{fdf'} T\,ds = \oint_{abcd} T\,ds,$$

а термический к. п. д.

$$\eta_{t\,рег} = 1 - \frac{\int_{fdf'} T\,ds}{\int_{fbf'} T\,ds}. \qquad (5.64)$$

Из выражений для q_1 и q_2 следует, что

$$\frac{\int_{fdf'} T\,ds}{\int_{fbf'} T\,ds} < \frac{\int_{adc} T\,ds}{\int_{abc} T\,ds},$$

причем

$$\int_{fdf'} T\,ds > T_{\min}(s_{f'} - s_f);$$

$$\int_{fbf'} T\,ds < T_{\max}(s_{f'} - s_f).$$

Отсюда, имея в виду уравнение (5.62) для η_t аналогичного цикла без регенерации теплоты, находим

$$\frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\max}} > \eta_{t\ рег} > \eta_t,$$

т. е. термический к. п. д. регенеративного цикла всегда больше к. п. д. аналогичного цикла без регенерации теплоты, но меньше термического к. п. д. цикла Карно, осуществленного между максимальной и минимальной температурами цикла.

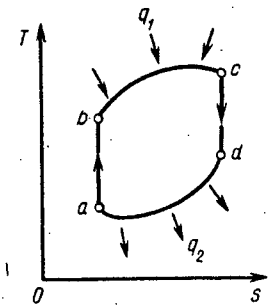


Рис. 5.24. Сложный цикл, в котором невозможна регенерация теплоты

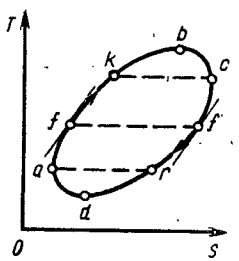


Рис. 5.25. Сложный цикл, в котором возможна регенерация теплоты

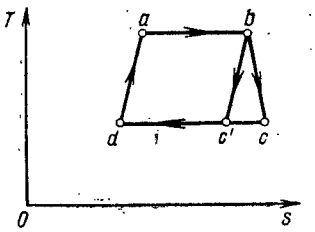


Рис. 5.26. Изменение формы цикла с целью регенерации теплоты

Форма цикла может оказаться и такой, что значения производной dT/ds на левой и правой ветвях цикла при одной и той же температуре различны, т. е. точки f (и соответствующей ей точки f') не существует. В этом случае регенерация теплоты также возможна, однако подвод ее от внешних теплоотдатчиков должен начинаться не с точки f, а в зависимости от наклона участка cr с точки a или k, или с некоторой промежуточной точки.

Совершенно очевидно, что всякий обратимый цикл с числом источников теплоты, большим чем два, должен осуществляться, если только к тому имеется возможность, с регенерацией теплоты, поскольку любой из промежуточных источников теплоты может использоваться и как теплоотдатчик, и как теплоприемник. Поэтому во всех случаях, когда это представляется практически осуществимым, целесообразно для улучшения цикла видоизменить его форму так, чтобы стала возможной регенерация теплоты. Так, например, в цикле $abcda$ (рис. 5.26) для этого нужно участок bc заменить участком bc', эквидистантным ad. Так как в обоих циклах $abcd$ и $abc'd$ средняя абсолютная температура отвода теплоты одинакова и равна T_2, а средняя температура подвода теплоты в цикле $abc'd$, равная $q_{ab}/(s_b - s_a)$, больше, чем в цикле $abcd$, поскольку $q_{ab}/(s_b - s_a) > q_{dabc}/(s_c - s_d)$, термический к. п. д. цикла $abc'd$ с регенерацией теплоты будет больше термического к. п. д. цикла $abc\,da$ без регенерации, т. е. $\eta_{t\ рег} > \eta_t$.

6.1. РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

Свойства реальных газов. Реальные газы при не очень малых плотностях имеют свойства, отличающиеся от свойств идеальных газов. Эти отличия тем значительнее, чем больше плотность газа. Так, например, из уравнения Клапейрона следует, что коэффициент сжимаемости $Z_{сж}$ ($Z_{сж} = pv/RT$) для любого газа равен единице. В действительности коэффициент сжимаемости является переменной величиной, принимающей в зависимости от давления и температуры значения и большие, и меньшие единицы, и только при малых давлениях он равен единице. Зависимость $Z_{сж}$ для некоторых газов от давления при температуре $t=0°C$ показана на рис. 6.1.

Отклонение свойств реальных газов от свойств идеальных газов становится особенно заметным при рассмотрении зависимости величины pv от p при $T = \text{const}$.

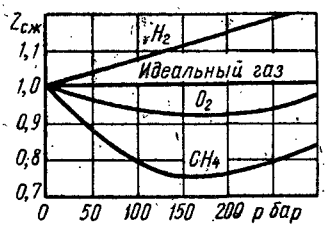


Рис. 6.1. Зависимость коэффициента сжимаемости газов $Z_{сж}$ от давления p (при $t = 0°$ С)

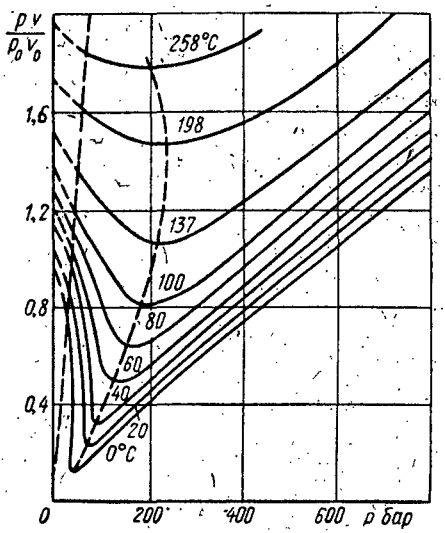


Рис. 6.2. Зависимость величины pv/p_0v_0 от давления p для углекислого газа

На рис. 6.2 приведена диаграмма в координатах $pv/p_0v_0 - p$, построенная по экспериментальным данным для CO_2, а на рис. 6.3 диаграмма для воздуха в координатах $pv/RT_0 - p$ (v_0 — удельный объем при нормальных условиях: $p_0 = 760$ *мм рт. ст.*; $T_0 = 0°$ С).

Из уравнения Клапейрона следует, что изотермы идеального газа на $pv - p$-диаграмме (или, что то же самое, на $pv/p_0v_0 - p$ и $pv/RT_0 - p$-диаграммах) должны иметь вид прямых, параллельных оси абсцисс. В действительности изотермы всех газов представляют собой кривые, проходящие при не очень высоких температурах через минимум. С повышением температуры точки минимума изотерм смещаются сначала в сторону больших давлений, а затем в противоположном направлении. Изотерма, у которой точка минимума лежит на оси ординат (т. е. при $p = 0$), как видно из рис. 6.3, весьма незначительно, особенно в своей начальной части, отличается от горизонтальной прямой. Из этого следует, что как на рассматриваемой изотерме, так и вблизи нее газ с достаточной степенью точности удовлетворяет уравнению состояния идеального газа.

Температура, соответствующая изотерме с точкой минимума на оси ординат, называется *температурой Бойля* и обозначается $T_Б$. При температурах, больших температуры Бойля, изотермы имеют вид восходящих кривых.

Отступление свойств реальных газов от свойств идеальных газов обнаруживается не только при изучении сжимаемости газов, но также при изучении калорических свойств газов, например их теплоемкостей. Как было указано в гл. 2, теплоемкости c_V и c_p идеального газа не зависят от давления p (или объема v) и являются функциями только температуры T.

В действительности же теплоемкости всех газов зависят от давления (или объема). Представление о виде этой зависимости для теплоемкости c_p при постоянном давлении дают рис. 6.4 и 6.5, относящиеся к водяному пару, а для теплоемкости c_V при постоянном объеме — рис. 6.6, относящийся к углекислому газу.

Как видно из рис. 6.4, изобары теплоемкости c_p проходят при сверхкритических давлениях через

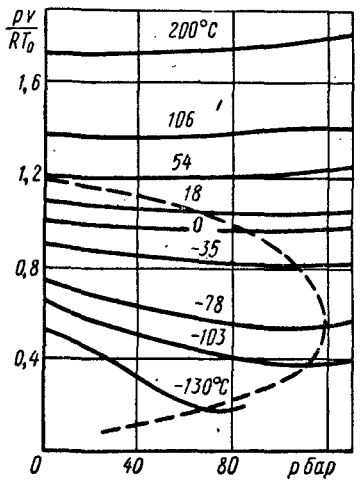


Рис. 6.3. Зависимость величины pv/RT_0 от давления p для воздуха

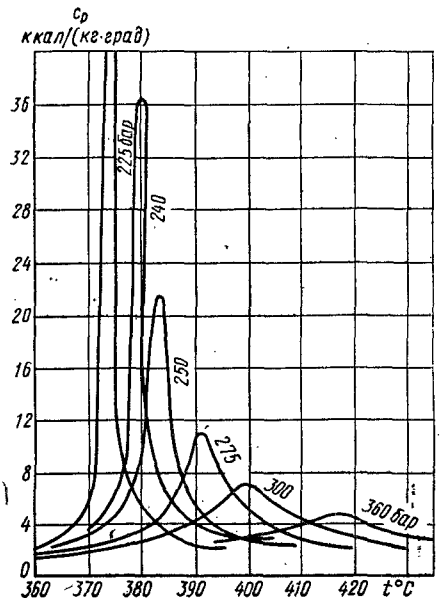


Рис. 6.4. Изобары теплоемкости c_p водяного пара

максимум; значение теплоемкости в точке максимума тем больше, чем меньше давление отличается от критического; с увеличением давления точки максимума смещаются в область высоких температур. Из рис. 6.5 видно, что точки максимума имеются также на изотермах теплоемкости. Как показали исследования последнего времени, точки максимума изотерм теплоемкости $c_p(p,\ T = \text{const})$ не очень удалены от критической точки практически лежат на прямой линии; при этом значения объема в точках этой линии незначительно отличаются от критического (различие увеличивается с ростом давления).

В критической точке теплоемкость c_p обращается в бесконечность.

Изотермы теплоемкости c_V также (см. рис. 6.6) проходят через максимум, который достигается при значении объема, примерно равном критическому; в критической точке теплоемкость c_V имеет в соответствии с последними экспериментальными данными бесконечно большое значение.

Фазовый переход газа в жидкость. Теория идеальных газов не в состоянии объяснить превращение газа в жидкость, наступающее всякий раз, как только объем газа, сжимаемого, например, при постоянной температуре $T < T_к$, достигает некоторого предельного значения, равного объему насыщенного пара.

В координатах $p - v$ вид изотерм, построенных для углекислого газа по уравнению Клапейрона—Менделеева при температурах, меньших критической, в средней части резко отличается от действительного (рис. 6.7). Изотермы реальных веществ при температурах ниже критической имеют пря-

молинейный участок, соответствующий превращению газа в жидкость, тогда как изотермы идеального газа представляют собой равнобокие гиперболы, нигде не имеющие прямолинейного участка.

Только при высоких температурах, превышающих критическую, изотермы реального и идеального газов имеют один и тот же характер. При темпе-

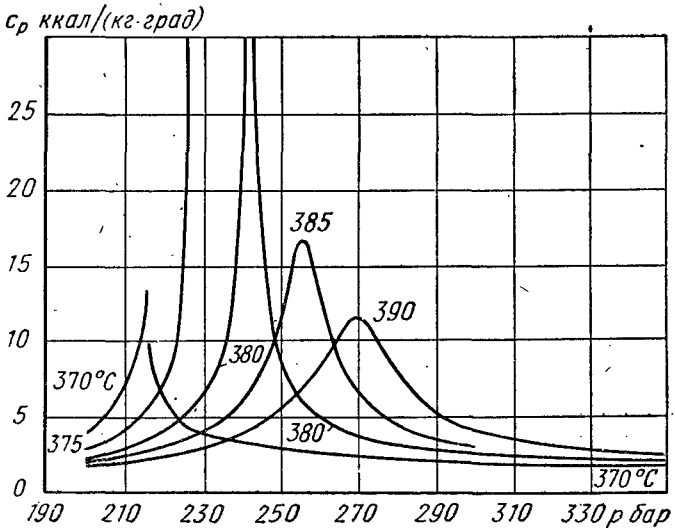


Рис. 6.5. Изотермы теплоемкости c_p водяного пара

ратурах, меньших, чем критическая, вследствие разного характера этих кривых можно говорить только о некотором приближенном соответствии конечных частей этих изотерм, простирающихся в область больших объемов.

Так как теория идеальных газов не может объяснить фазовые превращения газа и жидко-

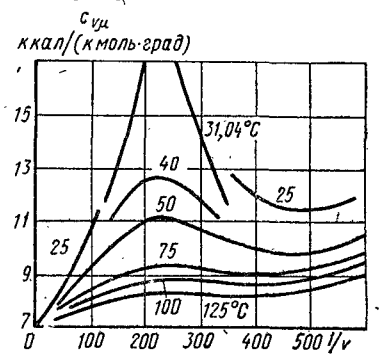


Рис. 6.6. Изотермы теплоемкости $C_{V\mu}$ углекислого газа

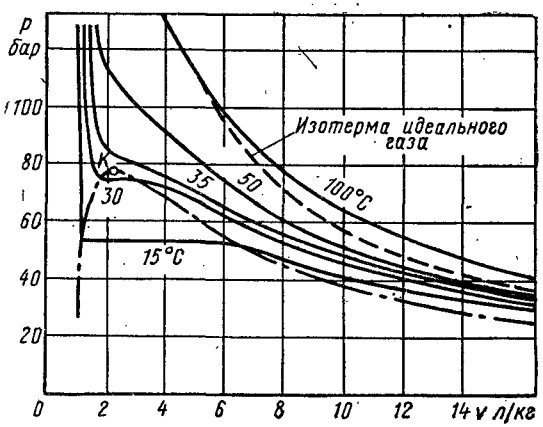


Рис. 6.7. Действительный ход изотерм углекислого газа

сти, она естественно, не в состоянии установить и границы области фазовых переходов и, в частности, параметры критической точки, определяемые условиями

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0; \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = 0. \tag{6.1}$$

Из уравнения Клапейрона — Менделеева, например, видно, что ни на одной из изотерм нет точки, в которой первая и вторая производные $(\partial p/\partial v)_T$ и $(\partial^2 p/\partial v^2)_T$ обращались бы в нуль, т. е. параметры критической точки на основе этого уравнения не могут быть определены.

Критические параметры, т. е. критическое давление $p_к$, критическая температура $T_к$ и критический удельный объем $v_к$ (или плотность $\rho_к$), являются важнейшими термодинамическими характеристиками вещества, выражающими в обобщенной количественной форме эффект действия молекулярных сил (табл. 6.1).

Таблица 6.1

Критические параметры некоторых веществ

Вещество	Химическая формула	$T_к$ в °К	$p_к$ в *бар*	$\rho_к$ в *кг/м³*	$K = \frac{RT_к}{p_к v_к}$
Азот	N_2	126,0	32,8	311	3,54
Аммиак	NH_3	405,5	109,3	235	4,21
Аргон	Ar	150,7	47,1	531	3,49
Бензол	C_6H_6	561	46,7	62	3,84
Вода	H_2O	647,3	221,3	307	4,13
Водород	H_2	33,2	12,5	31	3,35
Гелий	He	5,2	2,25	69,3	3,35
Кислород	O_2	154,3	48,7	430	3,34
Криптон	Kr	210,6	53,1	780	3,50
Ксенон	Xe	290	56,91	155	3,07
Метан	CH_4	190,7	44,9	162	3,52
Неон	Ne	44,4	26,4	484	3,33
Окись углерода	CO	134,4	33,9	311	3,56
Ртуть	Hg	1773	17,6	—	—
Углекислый газ	CO_2	304,2	73,8	468	3,64
Хлор	Cl	419	74,5	163	3,61
Этан	C_2H_6	305,2	47,8	210	3,48
Литий	Li	3223	680	—	—
Натрий	Na	2573	350	—	—
Калий	K	2223	160	—	—
Рубидий	Rb	2093	157	—	—
Цезий	Cs	2057	145	—	—

В критической точке различия между жидкостью и паром нет; поэтому критическую температуру можно измерять по температуре исчезновения границы раздела (мениска) между жидкой и газообразной фазами.

Критическая температура имеет весьма простое молекулярно-кинетическое истолкование. Так как объединение свободно движущихся молекул в каплю жидкости при сжижении газа происходит исключительно под действием сил взаимного притяжения, необходимо, чтобы максимальная энергия притяжения двух молекул, равная значению потенциальной энергии взаимодействия двух молекул в точке минимума кривой $u(r)$, т. е. u_0, была по абсолютной величине не меньше средней кинетической энергии относительного движения двух молекул, равной в среднем kT. Сжижение газа, т. е. переход вещества из газовой фазы в жидкую, имеет место при температурах $T \leqslant T_к$; поэтому должно выполняться условие $u_0 \approx kT_к$.

При $T > T_к$ энергия относительного теплового движения молекул больше энергии притяжения молекул, и поэтому образование капель жидкости, а следовательно, и само существование двух фаз (жидкой и газообразной) невозможно.

Из анализа экспериментальных данных вытекает, таким образом, что свойства реальных газов не только в количественном, но и в качественном отношении существенно отличаются от свойств идеальных газов и что все результаты, вытекающие из теории идеальных газов, нужно рассматривать как приближенные, справедливые для реальных газов лишь при очень малых плотностях последних.

6.2. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

Уравнение состояния. Развитие кинетической теории материи привело в последние годы к установлению общего уравнения состояния реальных газов в форме

$$pv = RT\left[1 - \sum \frac{\upsilon}{\upsilon+1}\cdot\frac{B_\upsilon}{v^\upsilon}\right]. \qquad (6.2)$$

В этом уравнении коэффициенты B_υ, называемые *вириальными коэффициентами*, выражаются известным образом через потенциальную энергию $u(r)$ взаимодействия двух молекул данного газа и температуру T и могут быть вычислены, если известна функциональная зависимость u от расстояния r между молекулами (рис. 6.8).

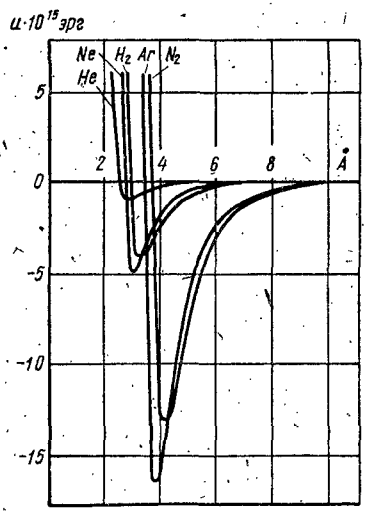


Рис. 6.8. Потенциальная энергия взаимодействия двух молекул

В частности, второй вириальный коэффициент

$$B_1 = n\int_0^\infty \left(e^{-\frac{u(r)}{kT}} - 1\right) 4\pi r^2\, dr, \qquad (6.3)$$

где n — число молекул в единице массы газа.

Уравнение Ван-дер-Ваальса. Уравнение Ван-дер-Ваальса является частным случаем общего уравнения состояния и получается из последнего при пренебрежении в правой части членами, содержащими $1/v$ во второй степени и выше, что может быть сделано, если плотность газа невелика. В этом случае

$$pv = RT\left[1 - \frac{1}{2}\cdot\frac{B_1}{v}\right].$$

Из вида кривой потенциальной энергии взаимодействия двух молекул (см. рис. 6.8) следует, что без большой ошибки левую часть кривой, отвечающую силам отталкивания, можно заменить вертикальной прямой, т. е. считать потенциал отталкивания бесконечно большим. Это означает, что молекулы реального газа с хорошей степенью приближения можно рассматривать как твердые, взаимно притягивающиеся, сферические шарики диаметром d_0. Идеализированная в указанном смысле кривая потенциальной энергии взаимодействия двух молекул изображена на рис. 6.9.

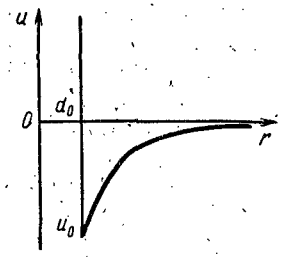


Рис. 6.9. Приближенный вид кривой потенциальной энергии взаимодействия двух молекул

Так как при $r < d_0$ потенциальная энергия взаимодействия двух молекул положительна и по абсолютной величине велика, а при $r > d_0$ $u(r) < kT$, то с достаточно хорошей степенью приближения можно считать, что при $r \leqslant d_0$, $e^{-\frac{u(r)}{kT}} = 0$, а при $r > d_0$

$$e^{-\frac{u(r)}{kT}} = 1 - \frac{u(r)}{kT}.$$

Соответственно этому второй вириальный коэффициент

$$B_1 = n\left[-\int_0^{d_0} 4\pi r^2 dr - \int_{d_0}^{\infty} \frac{u(r)}{kT}\, 4\pi r^2 dr\right],$$

или, имея в виду, что при $r > d_0$, $u(r)$ — функция быстро убывающая

$$B_1 = -2b + \frac{2a}{RT},$$

где через b обозначена постоянная величина $n\frac{2}{3}\pi d_0^3$, а через a интеграл $-\frac{n}{2}\int\limits_{d_0}^{\infty} u(r)\,4\pi r^2\,dr$, имеющий характерное для данного газа постоянное значение.

Воспользовавшись найденным значением B_1, получим

$$pv = RT\left(1+\frac{b}{v}\right)-\frac{a}{v}.$$

Так как при не очень большой плотности $1 + b/v = v/(v - b)$, то полученное уравнение может быть переписано также в виде

$$\left(p+\frac{a}{v^2}\right)(v-b)=RT. \qquad (6.4)$$

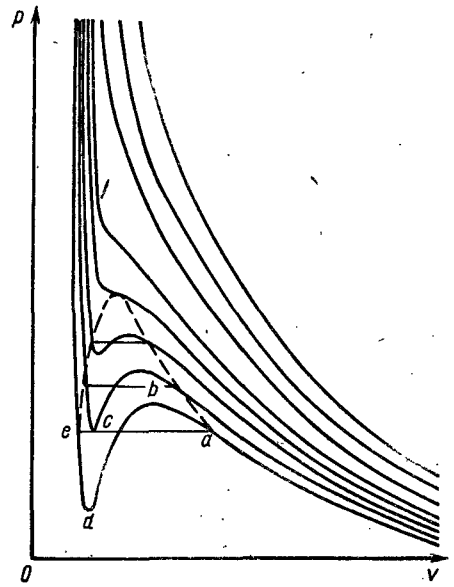


Рис. 6.10. Вид изотерм, построенных по уравнению Ван-дер-Ваальса

Уравнение (6.4) называется *уравнением Ван-дер-Ваальса.*

Уравнение Ван-дер-Ваальса основывается на идее непрерывности газообразного и жидкого состояний вещества и охватывает оба эти состояния.

Уравнение Ван-дер-Ваальса является уравнением третьей степени относительно объема v и поэтому имеет три корня: все действительные (при низких температурах) или один действительный и два комплексных (при температурах $T > T_к$). Изотермы, построенные по уравнению Ван-дер-Ваальса, изображены на рис. 6.10. Участок изотермы справа от точки a соответствует ненасыщенному (перегретому) пару, а участок вверх от точки e — жидкости, участки ab и ed — пересыщенному пару и перегретой жидкости; участок bd, на котором $(\partial p/\partial v)_T < 0$, отвечает неустойчивым состояниям вещества.

С ростом температуры протяженность волнообразного участка изотерм уменьшается и, следовательно, точки минимума и максимума, а также точки пересечения каждой из изотерм с горизонтальной прямой сближаются. При некоторой температуре волнообразная часть изотермы укорачивается до нуля, а точки минимума и максимума сливаются в одну. В этой точке все три корня уравнения (6.4) имеют одинаковое значение, вследствие чего должно быть

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0; \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = 0.$$

Но обращение в нуль производных $(\partial p/\partial v)_T$ и $(\partial^2 p/\partial v^2)_T$ характерно для критической точки вещества. Таким образом, температура, соответствующая предельной изотерме с исчезающе малой протяженностью волнообразной части, представляет собой верхнюю границу двухфазных (жидкого и газообразного) состояний вещества, т. е. является критической температурой $T_к$. Точка изотермы, в которой все три корня уравнения Ван-дер-Ваальса совпадают, есть *критическая точка.*

Уравнение Ван-дер-Ваальса приводит, как только что было показано, к правильному выводу о наличии у реальных веществ критической точки. Параметры критической точки, т. е. значения критического давления $p_к$, кри-

тического объема $v_к$ и критической температуры $T_к$, могут быть найдены из условий (6.1) и основного уравнения (6.4).

Продифференцируем дважды уравнение Ван-дер-Ваальса по v при $T = \text{const}$:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{1}{v-b}\left(p - \frac{a}{v^2} + \frac{2ab}{v^3}\right);$$

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

В критической точке эти производные обращаются в нуль, поэтому

$$p_к - \frac{a}{v_к^2} + \frac{2ab}{v_к^3} = 0;$$

$$p_к - \frac{2a}{v_к^2} + \frac{6ab}{v_к^3} - \frac{3ab^2}{v_к^4} = 0.$$

Кроме того, из основного уравнения (6.4) следует

$$p_к + \frac{a}{v_к^2} - \frac{RT_к}{v_к - b} = 0.$$

Решив эти уравнения относительно $p_к$, $v_к$ и $T_к$, получим

$$p_к = \frac{1}{27}\cdot\frac{a}{b^2}; \quad v_к = 3b; \quad T_к = \frac{8}{27}\cdot\frac{a}{bR}. \tag{6.5}$$

Отсюда находим

$$a = \frac{27}{64}\cdot\frac{R^2T_к^2}{p_к}; \quad b = \frac{1}{8}\cdot\frac{RT_к}{p_к}; \quad K = \frac{RT_к}{p_к v_к} = \frac{8}{3}. \tag{6.6}$$

При помощи уравнений (6.6) по известным значениям критических параметров $p_к$, $v_к$ и $T_к$ можно определить константы a и b уравнения Ван-дер-Ваальса; при этом целесообразнее использовать значения $p_к$, $T_к$, а не $v_к$, $T_к$, так как $v_к$ определяется в опыте менее точно.

Константы уравнения Ван-дер-Ваальса a и b имеют следующий физический смысл, вытекающий из приведенного выше выражения второго вириального коэффициента.

Константа a характеризует величину сил притяжения молекул и пропорциональна значению потенциальной энергии взаимодействия двух молекул в точке d_0 (т. е. u_0).

Константа b связана с величиной сил отталкивания; она имеет размерность объема и характеризует уменьшение свободного объема, в котором движутся молекулы, из-за конечных размеров молекул. В не очень сжатом газе имеют место только двойные столкновения молекул. При столкновении двух молекул вследствие того, что молекулы не могут сблизиться до расстояния (между центрами их), большего диаметра молекулы d_0, существует объем, который «недоступен» для сталкивающихся молекул. Этот объем представляет собой сферу диаметром $2d_0$ (называемую сферой непроницаемости) и равен восьмикратному собственному объему молекулы, т. е. $\frac{8}{6}\pi d_0^3$.

Таким образом, для двух молекул свободный объем на $\frac{8}{6}\pi d_0^3$, а по отношению к одной молекуле на $4\ \frac{\pi d_0^3}{6}$ меньше объема сосуда V, в котором находится газ. Для N молекул свободный объем будет меньше на $\frac{N}{2}\cdot\frac{8}{6}\ \pi d_0^3$ и составит $V - 4N\ \frac{\pi d_0^3}{6}$. Так как свободный объем согласно уравнению

Ван-дер-Ваальса равен $V - b$, следовательно, константа b представляет собой учетверенный собственный объем всех молекул данного количества газа.

Константы a и b удовлетворяют так называемому *правилу аддитивности*. Согласно этому правилу, если несколько атомов, безразлично одинаковых или разных, вступают в химическое соединение и образуют сложную молекулу, то для этого соединения:

1) константа b равна сумме величин b_0 составляющих атомов, т. е.

$$b_\Sigma = \sum b_0; \tag{6.7}$$

2) величина $\sqrt{a}$ равна сумме $\sqrt{a_0}$ составляющих атомов:

$$\sqrt{a_\Sigma} = \sum \sqrt{a_0}. \tag{6.8}$$

Атому каждого химического элемента можно приписать вполне определенные значения величин b_0 и $\sqrt{a_0}$, пользуясь которыми можно по правилу аддитивности вычислять значения b и $\sqrt{a}$ для любого химического соединения, а по последним рассчитывать критическую температуру $T_к$ и критическое давление $p_к$ различных веществ (табл. 6.2).

Таблица 6.2

Значения вандерваальсовских коистант b_0 и $\sqrt{a_0}$ атомов элементов, входящих в различные соединения (на 1 *грамм/атом*)

Элемент	Соединения, в которые входит элемент	$b_0 \cdot 10^3$ в $см^3$	$\frac{1}{2}$ $\sqrt{a_0} \cdot 10^3$ в $бар^{\frac{1}{2}}$ $см^3$	Элемент	Соединения, в которые входит элемент	$b_0 \cdot 10^3$ в $см^3$	$\frac{1}{2}$ $\sqrt{a_0} \cdot 10^3$ в $бар^{\frac{1}{2}}$ $см^3$
H	H_2; HCl	13	—	N	Неорганические	191	63,7
	H_2	—	24		Органические	134	63,7
	Неорганические	7,6	70	O	CO_2 и SO_3	11,2	59
	Органические	3,1	35		Все остальные	15,7	59
Li	Любые	32,5	505	Bi	Любые	68,4	241
Na		60,5	571	S		28	138
K		108	724	He		23,5	17,6
Cs		159	834	Ne		17	46
Pb		71,7	241	Ar		32	144
C	Циклические органические	16,8	68	Cl	Неорганические	24,7	119
	Все остальные	22,4	68		Органические	25,8	119

Следует отметить, что в некоторых случаях приходится атому данного элемента приписывать различные значения b_0 и $\sqrt{a_0}$ в зависимости от типа химического соединения. Так, например, в соединениях типа CH_4, CCl_4, NH_3 и др., в которых атом одного элемента находится в центре молекулы и окружен со всех сторон атомами других элементов, т. е. экранируется ими, следует считать для атома углерода $\sqrt{a_0} = 0$.

Сравнение уравнения Ван-дер-Ваальса с опытными данными показывает, что оно не отличается достаточной точностью и описывает свойства реальных газов, особенно при больших плотностях последних, лишь приближенно. Наличие фазовых превращений не вытекает прямо из уравнения Ван-дер-Ваальса. Об их существовании можно заключить лишь косвенно поскольку это уравнение приводит к выводу, что при температурах, меньших

критической, у всех изотерм появляются неустойчивые участки, достигнув которых вещество не может оставаться в прежнем, например газообразном, состоянии и должно скачком перейти в новое, в рассматриваемом случае — жидкое состояние. Свойства находящихся в равновесии пара и жидкости уравнением Вар-дер-Ваальса непосредственно не определяются, а находятся лишь при привлечении дополнительных термодинамических аргументов.

Граница фазовых превращений согласно уравнению Ван-дер-Ваальса находится, как это видно из рис. 6.10, в точках b и d. В действительности, однако, фазовые превращения начинаются раньше (в точках a и e), причем переход одной фазы в другую происходит в условиях постоянной температуры вдоль прямолинейного участка изотермы ae.

Положение граничных точек a и e, соответствующих насыщенному пару и находящейся с ним в равновесии жидкости, из одного уравнения Ван-дер-Ваальса не может быть определено; нужно воспользоваться еще термодинамическим условием равновесия двух фаз, заключающимся в равенстве химических потенциалов их. Из условия $\varphi_d = \varphi_e$ следует, что при изотермическом переходе от точки a к точке e по волнообразной части изотермы интеграл $\int v\,dp$ обращается в нуль, (так как при $T = \text{const}$ $v dp = d\varphi$), т. е.

$$\int\limits_{abcde} v\,dp = 0. \tag{6.9}$$

Это означает также, что алгебраическая сумма площадей, ограниченных волнообразной частью изотермы $abcde$ и прямолинейным участком ae, равняется нулю.

Указанный вывод составляет содержание так называемого *правила Максвелла*. Оно может быть получено также из следующих простых соображений, основывающихся на методе циклов. Криволинейный участок $abcde$ и прямолинейный участок ace соответствуют изотермическому переходу (первый — непрерывному, а второй — с распадением на две фазы) из состояния a в состояние e (или обратно), т. е. представляют собой участки одной и той же изотермы. Рассмотрим цикл $abcdeca$, в котором тело переходит из состояния в точке a в состояние в точке e по криволинейному участку $abcde$ и обратно переходит из точки e в точку a по прямолинейному участку eca. Так как этот цикл изотермический, то работа цикла согласно второму началу термодинамики должна равняться нулю, т. е.

$$\int\limits_{abcdea} p\,dv = 0,$$

откуда, учитывая, что $\oint p\,dv = \oint v\,dp$, приходим к полученному выше равенству.

Подставив в выражение (6.9) значение объема v из уравнения Ван-дер-Ваальса, можно вычислить значения объема в точках a и e и давления насыщенного пара p_s при данной температуре. В частности, давление насыщенного пара, равное давлению в точке a,

$$p_s = \frac{1}{v_a - v_e}\int\limits_{v_e}^{v_a}\left(\frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}\right)dv,$$

или после интегрирования

$$p_s = \frac{1}{v_a - v_e}\left(RT\ln\frac{v_a - b}{v_e - b} + \frac{a}{v_e^2} - \frac{a}{v_a^2}\right).$$

При этом значения v_a и v_e связаны следующим соотношением, вытекающим из уравнения Ван-дер-Ваальса и условия $p_a = p_e$:

$$RT\left(\frac{1}{v_e - b} - \frac{1}{v_a - b}\right) = \frac{a}{v_e^2} - \frac{a}{v_a^2}.$$

При малых p_s по сравнению с $p_к$, т. е. вдали от критической точки, когда $v_e \ll v_a$, для p_s получается следующее приближенное уравнение:

$$p_s = \frac{RT}{v_a}\left(\ln\frac{v_a}{v_e} - 1\right).$$

Вычисленные таким образом значения давления насыщенного пара вдали от критической точки, как правило, не очень хорошо совпадают с измеренными на опыте. Это еще раз подтверждает сделанный ранее вывод о том, что уравнение Ван-дер-Ваальса имеет в основном качественный характер и для точных количественных расчетов в области больших давлений и вблизи кривой насыщения малопригодно [1].

Эмпирические уравнения. Общее уравнение (6.2) состояния реальных газов, несмотря на всю его принципиальную значимость практического применения пока не нашло, так как для того, чтобы обеспечить требующуюся точность, необходимо сохранять в правой части значительное количество членов, что придает уравнению весьма громоздкий вид и усложняет его использование; кроме того, вычисление вириальных коэффициентов не во всех случаях осуществимо, так как точное выражение энергии $u(r)$ взаимодействия двух молекул для многих веществ неизвестно. Поэтому при расчете термодинамических свойств различных веществ и составлении термодинамических таблиц и диаграмм основываются обычно на экспериментальных данных, которые используются или непосредственно, или для получения эмпирических формул и уравнений.

Экспериментальное определение основных термодинамических свойств реальных веществ, особенно в широкой области состояний, — задача большой сложности, которая еще более усугубляется тем, что число представляющих практический интерес и поэтому подлежащих исследованию веществ достаточно велико. Поэтому только для наиболее важных рабочих веществ эти свойства исследованы сравнительно подробно. В связи со сказанным большое значение приобретает дальнейшее развитие теории реальных газов, которая, обосновывая форму уравнения состояния, позволяет ограничиться минимальным числом экспериментальных данных, необходимых для вычисления входящих в уравнение состояния коэффициентов, и тем самым значительно сократить объем экспериментальных работ.

Кроме развития общей теории реальных газов, весьма важной для практики является разработка теории термодинамического подобия, которая позволяет распространять закономерности, установленные в опытах с одним веществом, на другие подобные ему вещества.

Чтобы составить эмпирическое уравнение состояния какого-либо газа, можно воспользоваться опытными данными о зависимости между термическими параметрами p, T и v (т. е. экспериментальными данными о сжимаемости газа) или данными о зависимости теплоемкостей от параметров состояния, или, наконец, значениями температурного эффекта дросселирования. В последнее время для этого стали применять также данные о скорости распространения звука.

Использование опытных данных по сжимаемости, являясь наиболее простым по замыслу, в то же время требует весьма высокой точности измерения параметров p, v, T. Действительно, от уравнения состояния требуется, чтобы оно не только достаточно точно передавало зависимость между давле-

[1] Об уравнении Ван-дер-Ваальса см. также § 8.5.

нием, температурой и объемом данного газа, но и приводило к правильным выводам в отношении зависимости теплоемкостей c_V и c_p от давления (или объема), определяемой уравнениями (3.50) и (3.58):

$$\left(\frac{\partial c_V}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V; \quad \left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p.$$

Из этих уравнений видно, что для получения по данным о сжимаемости точных формул для зависимости теплоемкостей от p или v необходимо, чтобы опыты по определению параметров p, v, T проводились со столь большими количествами измерений и с такой точностью их, которая гарантировала бы правильное вычисление первых и вторых частных производных от v или p по T (в настоящее время ошибка измерения термических параметров составляет около 0,1%, за исключением околокритической области). Кроме того, для получения полной зависимости теплоемкостей от параметров состояния необходимо знать еще температурную зависимость теплоемкости c_V или c_p данного газа при исчезающе малом давлении, т. е. величину $c_{V,\infty}$ или $c_{p,0}$.

Уместно отметить, что для вычисления энтальпии i и энтропии s по экспериментальным данным о сжимаемости необходимо знать точные значения лишь первых частных производных от v или p по T.

Действительно, проинтегрировав уравнения (2.79) и (2.89) при условии $T = \text{const}$, получим

$$i = \int \left[v\,dp - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right] dp + y_1(T); \quad s = -\int \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp + y_2(T),$$

где $y_1(T)$ и $y_2(T)$ — произвольные функции температуры, которые могут быть определены по температурной зависимости теплоемкости $c_{p,0}$.

Эмпирическое уравнение состояния может быть, как указывалось выше, получено и из экспериментальных данных о зависимости теплоемкости c_p от температуры и давления.

Предположим, что в результате тщательно проведенных опытов найдены значения теплоемкости c_p в некоторых интервалах давлений и температур и, в частности, установлен ход изотерм теплоемкости $c_p = c_p(p, T = \text{const})$ при различных температурах. Пусть далее в результате обработки этих экспериментальных данных установлены эмпирические формулы для теплоемкости и ее частной производной $(\partial c_p/\partial p)_T$ в зависимости от p и T. Тогда, воспользовавшись уравнением (3.58), получим

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

Проинтегрировав дважды это уравнение по температуре при условии $p = \text{const}$, найдем

$$v = -\iint \frac{1}{T}\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T dT^2 + Tz_1(p) + z_2(p),$$

где $z_1(p)$ и $z_2(p)$ — произвольные функции давления p.

Вид функций $z_1(p)$ и $z_2(p)$ может быть определен при помощи так называемых предельных условий, согласно которым при исчезающе малой плотности газа (т. е. при $p \to 0$ или $v \to \infty$) и любой температуре: 1) pv стремится к RT, т. е. в области малых плотностей справедливо уравнение Клапейрона — Менделеева; 2) производная $(\partial(pv)/\partial T)_p$ стремится к газовой постоянной R. Из этих условий следует, что функция $z_1(p) = R/p$, а функция $z_2(p)$ представляет собой многочлен от p.

Кроме указанных предельных условий в том случае, когда эмпирическое уравнение состояния охватывает критическую и сверхкритическую области, могут быть использованы также условия для критической точки $(\partial p/\partial v_к)_T = 0$; $(\partial^2 p/\partial v_к^2)_T = 0$.

Рассмотренный способ составления эмпирических уравнений состояния часто применяют на практике.

Третий способ составления эмпирических уравнений состояния основывается на использовании экспериментальных данных по определению температурного эффекта адиабатического дросселирования и теплоемкости. Пусть, например, из опыта известна эмпирическая зависимость дифференциального температурного эффекта адиабатического дросселирования α_i и теплоемкости c_p от давления и температуры, т. е. заданы функции $\alpha_i\ (p, T)$ и $c_p\ (p, T)$. Тогда из уравнения (5.35), которое мы перепишем в виде

$$\alpha_i = \frac{T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \cdot \frac{v}{T}\right)_p}{c_p},$$

найдем

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \cdot \frac{v}{T}\right)_p = \frac{\alpha_i\,(p, T)\, c_p\,(p, T)}{T^2}.$$

Проинтегрировав это уравнение по T при условии $p = \text{const}$, получим

$$\frac{v}{T} = \int \frac{\alpha_i\,(p, T)\, c_p\,(p, T)}{T^2}\, dT + z_3\,(p).$$

При помощи первого предельного условия найдем отсюда, что произвольная функция давления $z_3\,(p)$ равна R/p.

Третий способ дает наиболее точные эмпирические уравнения состояния. Это вытекает из того, что температурный эффект дросселирования обусловлен исключительно действием межмолекулярных сил. Благоприятным обстоятельством при его использовании является также и то, что подлежащих определению произвольных функций здесь только одна. Зная уравнение состояния данного вещества и аналитическое выражение для теплоемкости c_p (или c_V), нетрудно определить и все другие термодинамические функции этого вещества.

Для составления термодинамических таблиц и диаграмм могут быть использованы также экспериментальные данные о скорости распространения звуковых волн.

Скорость звука c выражается через удельный объем и производную $(\partial p/\partial v)$ при помощи формулы (2.95):

$$c = \sqrt{-v^2 \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_S}.$$

Располагая данными о зависимости $p—v—T$, можно по значению скорости звука вычислить производную $(\partial v/\partial p)_S$ в данном состоянии и затем из уравнения (3.59)

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T + \frac{T}{c_p}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^2$$

определить теплоемкость c_p как функцию p и T. По найденным значениям c_p и известной зависимости $p—v—T$ с большой точностью могут быть вычислены все остальные термодинамические величины и построены термодинамические диаграммы.

Метод, основанный на использовании данных о скорости звука и сжимаемости, обладает определенными преимуществами. Действительно, в этом случае изоэнтропы строят по экспериментальным данным, а не по вторичным расчетным данным, как это имеет место в других методах. Кроме того, этот метод вследствие высокой точности измерения скорости звука и сжимаемости дает, по-видимому, наиболее достоверные энтропийные диаграммы.

Пример. Покажем, как можно рассчитать температуру $T_Б$ точки Бойля, если известно выражение для потенциальной энергии взаимодействия двух молекул.

В точке Бойля $pv = RT$, и поэтому интеграл

$$B_1 = n\int_0^\infty \left(e^{-\frac{u(r)}{kT}} - 1\right) 4\pi r^2\, dr$$

должен равняться нулю. Пусть u зависит от r по закону (потенциал Леннарда—Джонса)

$$u = \frac{\alpha}{r^{12}} - \frac{\beta}{r^6}.$$

Подставив это значение u в указанный интеграл и произведя интегрирование, получим

$$\frac{kT_Б}{-u_0} = 3{,}49,$$

где u_0 — энергия в точке минимума кривой $u(r)$.

Величина u_0 пропорциональна критической температуре, т. е.

$$-u_0 = \vartheta kT_к,$$

где ϑ — числовой коэффициент, близкий к единице.

Следовательно,

$$\frac{T_Б}{T_к} = 3{,}49\vartheta.$$

Значения ϑ известны для ряда веществ. Температура $T_Б$ Бойля для этих веществ может быть определена из экспериментальных изотерм. Поэтому полученное выражение для $T_Б$ может быть сопоставлено с опытными данными. Результаты этого сопоставления приводятся в табл. 6.3.

Таблица 6.3

Отношение $T_Б/T_к$ для различных веществ

Вещество	$\vartheta = \frac{-u_0}{kT_к}$	$T_Б/T_к$ по опытным данным	$T_Б/T_к$, вычисленное по формуле $T_Б/T_к = 3{,}49\vartheta$
He	1,185	4,42	4,13
H_2	0,935	3,28	3,26
Ne	0,800	2,75	2,79
N_2	0,767	2,56	2,68
Ar	0,766	2,73	2,68
O_2	0,695	2,72	2,43
CH_4	0,657	2,52	2,3

Как видно из табл. 6.3, вычисленные по формуле и определенные из опытных данных значения $T_Б/T_к$ удовлетворительно согласуются одно с другим.

Заметим, что из уравнения Ван-дер-Ваальса следует для температуры Бойля

$$b - \frac{a}{RT_B} = 0,$$

поэтому

$$\frac{T_Б}{T_к} = 3{,}38,$$

что не согласуется с опытом. Тем самым еще раз подтверждается неточность уравнения Ван-дер-Ваальса.

6.3. КОЭФФИЦИЕНТЫ ПЕРЕНОСА

Явления переноса. Коэффициентами переноса называют коэффициенты вязкости, теплопроводности и диффузии. Это название обусловлено тем, что указанные коэффициенты характеризуют перенос в теле соответствующей физической величины: коэффициент вязкости характеризует перенос импульса, коэффициент теплопроводности — перенос теплоты и коэффициент диффузии — перенос вещества.

В дальнейшем рассматриваются в основном явления переноса в газах.

Длина свободного пробега. Длиной свободного пробега называют путь, проходимый молекулой от столкновения с другой молекулой до следующего столкновения; другими словами, Λ есть расстояние, проходимое молекулой между двумя последовательными столкновениями в среднем.

Элементарный вывод выражения для Λ заключается в следующем. Рассмотрим движущуюся молекулу газа; все остальные молекулы будем считать покоящимися. Примем, что рассматриваемая молекула имеет удвоенный диаметр; это означает, что если диаметры всех молекул одинаковы и

равны d, то диаметр рассматриваемой движущейся молекулы считается равным $2d$, а эффективное сечение этой молекулы πd^2. За единицу времени рассматриваемая молекула пройдет путь, равный средней скорости теплового движения молекул w_T, и охватит сферой своего действия цилиндр высотой w_T с площадью основания πd^2. Если плотность молекул, т. е. число их в единице объема n, то внутри указанного цилиндра содержится в среднем $n\pi d^2 w_T$ молекул, с которыми столкнется рассматриваемая молекула. Таким образом, за единицу времени произойдет $n\pi d^2 w_T$ столкновений и, следовательно, расстояние между двумя столкновениями составит $w_T/n\pi d^2 w_T$, т. е.

$$\Lambda = \frac{1}{n\pi d^2}. \tag{6.10}$$

Более точный расчет приводит к появлению в правой части числового коэффициента, равного $1/\sqrt{2}$.

При обычных условиях длина свободного пробега молекулы в газе примерно на два порядка больше среднего расстояния между молекулами, т. е. представляет собой весьма малую величину. С уменьшением давления Λ убывает.

Вязкость газа. Чтобы найти выражение для коэффициента вязкости газа, рассмотрим плоскопараллельное течение газа в направлении оси OX со скоростью w_x, линейно меняющейся с расстоянием по нормали (оси OZ), т. е. пропорциональной z. При этом предполагается, что газ находится в тепловом равновесии, т. е. имеет повсюду одинаковую температуру.

Каждая молекула газа обладает импульсом в направлении оси OX, равным $m(w_x + w_T)$. Единицу площади плоскости XY пересекает снизу вверх за единицу времени в среднем $\frac{n}{6}\Lambda w_T$ молекул; при этом каждая молекула переносит импульс $m\left(w_x\Big|_{z=0} - \Lambda\frac{\partial w_x}{\partial z}\Big|_{z=0} + w_T\right)$. Сверху вниз через единицу площади плоскости XY пролетает в единицу времени, в среднем, такое же число $\frac{n}{6}\Lambda w_T$ молекул, каждая из которых переносит импульс $m\left(w_x\Big|_{z=0} + \Lambda\frac{\partial w_x}{\partial z}\Big|_{z=0} + w_T\right)$. Суммарный импульс, переносимый через плоскость XY за единицу времени и отнесенный к единице площади, т. е. плотность потока импульса, составит $\frac{n}{3} m\Lambda w_T \frac{\partial w_x}{\partial z}\Big|_{z=0}$. Но согласно гидродинамике плотность потока импульса равна $\eta\frac{\partial w_x}{\partial z}\Big|_{z=0}$, где η — коэффициент вязкости. Из сравнения с полученным выражением для плотности потока импульса следует, что

$$\eta = \frac{mn\Lambda w_T}{3}. \tag{6.11}$$

Подставив в выражение для η значение Λ, получим также

$$\eta = \frac{mw_T}{3\pi d^2}. \tag{6.12}$$

Следовательно, коэффициент вязкости идеального газа не зависит от давления газа; с температурой η изменяется, как $\sqrt{T}$ (так как $w_T \approx \sqrt{T}$). Более точной, чем выражение (6.12), является формула Сатерленда

$$\eta = \eta_0 \sqrt{T/T_0}(1 + c/T_0)/(1 + c/T).$$

Для воздуха приближенно

$$\eta = \eta_0 \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{3}{4}}.$$

Теплопроводность газа. Рассмотрим перенос теплоты в газе. Допустим, что температура газа линейно возрастает вдоль оси OZ. Если молекула газа имеет δ степеней свободы, то энергия одной молекулы будет равна $k\delta T/2$.

Через единицу площади плоскости XY в единицу времени снизу вверх пролетает $\frac{n}{6}\Lambda w_T$ молекул, которые переносят энергию $\frac{n}{6}w_T\frac{k\delta}{2}\left(T_{z=0} - \Lambda\frac{\partial T}{\partial z}\Big|_{z=0}\right)$; сверху вниз переносится энергия $\frac{n}{6}w_T\frac{k\delta}{2}\left(T_{z=0} + \Lambda\frac{\partial T}{\partial z}\Big|_{z=0}\right)$.

Суммарное количество энергии, переносимой через единицу площади за единицу времени, составит $\frac{n}{3}\Lambda w_T\frac{k\delta}{2}\cdot\frac{\partial T}{\partial z}\Big|_{z=0}$. Это и есть плотность потока теплоты. Но по законам теплопроводности плотность потока теплоты равна $-\lambda\frac{\partial T}{\partial z}\Big|_{z=0}$, где λ — коэффициент теплопроводности среды, в которой распространяется теплота. Сравнив это выражение с полученным выражением для плотности потока теплоты, имеем, что

$$\lambda = \frac{n\Lambda w_T k\delta}{6}. \qquad (6.13)$$

Коэффициент теплопроводности идеального газа не зависит, так же как и коэффициент вязкости, от давления газа и пропорционален корню квадратному из температуры. Поделив выражение для λ на η, получим

$$\frac{\lambda}{\eta} = \frac{k\delta}{2m}.$$

Умножив числитель и знаменатель правой части на число Авогадро N_A и учитывая, что $kN_A = R_\mu$, $mN_A = \mu$, а $\frac{\delta R_\mu}{2} = C_{V\mu}$, перепишем выражение для λ/η в виде

$$\frac{\lambda}{\eta} = \frac{C_{V\mu}}{\mu}. \qquad (6.14)$$

6.4. СМЕСЬ РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

В отличие от смеси идеальных газов в смеси реальных газов из-за межмолекулярного взаимодействия значение какой-либо из термодинамических функций для всей смеси не равняется сумме значений этой функции для каждого из составляющих смеси газов.

При не очень больших плотностях (т. е. в вандерваальсовском приближении) термодинамические функции смеси реальных газов могут рассчитываться по следующим формулам, внешне вполне схожим с формулами (5.44), (5.51), (5.52), (5.55):

$$p\left(\frac{V}{G}, T\right) = \sum_j z_j p_j\left(\frac{V}{\mu_j M}, T\right); \qquad (6.15)$$

$$u\left(\frac{V}{G}, T\right) = \sum_j g_j u_j\left(\frac{V}{\mu_j M}, T\right); \qquad (6.16)$$

$$i\left(\frac{V}{G}, T\right) = \sum_j g_j i_j\left(\frac{V}{\mu_j M}, T\right); \qquad (6.17)$$

$$s\left(\frac{V}{G}, T\right) = \sum_j g_j s_j\left(\frac{V}{\mu_j M}, T\right) - \frac{M}{G}R_\mu\sum_j z_j \ln z_j, \qquad (6.18)$$

где M — общее число молей смеси; G — общая масса смеси; V/G — удельный объем смеси; $V/\mu_j M$ — удельный объем j-го компонента, находящегося в количестве M *кмолей* в объеме смеси V при температуре ее T; p_j — давление j-го компонента смеси, взятого в количестве M *кмолей* и имеющего удель-

ный объем $V/\mu_j M$ и ту же температуру T, что и вся смесь; u_j, i_j, s_j — удельные внутренние энергия, энтальпия и энтропия j-го компонента при значении удельного объема $V/\mu_j M$ и температуре T. Значения p_j, u_j, i_j, s_j могут быть взяты из термодинамических таблиц для каждого из веществ, входящих в состав смеси.

С помощью уравнения (6.17) легко получить следующее выражение для удельной теплоемкости смеси газов:

$$C_p\left(\frac{V}{G}, T\right) = \sum_j g_j C_{p,j}\left(\frac{V}{\mu_j M}, T\right). \qquad (6.19)$$

Следует подчеркнуть, что хотя уравнения (6.15)—(6.18) по форме совпадают с аналогичными уравнениями (5.44) (5.51), (5.52) и (5.55) для смеси идеальных газов, между смесями идеальных и реальных газов имеется существенное различие. Для идеальных газов имеет место аддитивность термодинамических свойств при смешении, тогда как для реальных газов подобная аддитивность отсутствует.

Для грубой оценки вязкости и теплопроводности смеси газов и жидкостей при близких значениях η и λ можно воспользоваться соотношениями аддитивности

$$\frac{1}{\eta} = \sum \frac{z_j}{\eta_j}; \quad \lambda = \sum z_j \lambda_j. \qquad (6.20)$$

Для смеси термодинамически подобных веществ [1] (газов и жидкостей), имеющих не сильно различающиеся значения константы a Ван-дер-Ваальса, примерно одинаковые значения мольной теплоемкости $C_{p\mu,0}$ и близкие значения критической температуры, вязкость и теплопроводность смеси могут вычисляться по формулам

$$\frac{1}{\eta^{2/3}} = \sum \frac{z_j}{\eta_j^{2/3}} \left(\frac{\mu_j}{\sum \mu_j z_j}\right)^{2/3}; \quad \frac{1}{\lambda^{2/3}} = \sum \frac{z_j}{(\lambda_j)^{2/3}} \left(\frac{\sum \mu_j z_j}{\mu_j}\right)^{2/3}.$$

Пример. Вычислим давление 49,54 *л* смеси азота и водорода, состоящей из $\frac{1}{4}$ *кмоль* N_2 и $\frac{3}{4}$ *кмоль* H_2 при температуре 0° С.

Найдем прежде всего удельные объемы:

$$v_{N_2} = \frac{V}{\mu_{N_2} M}; \qquad v_{H_2} = \frac{V}{\mu_{H_2} M},$$

которые имели бы N_2 и H_2, если бы каждый из них был взят в условиях смеси (т. е. при $T = 0°$ С и $V = 49{,}54$ *л*) в количестве, равном общему числу киломолей смеси.

Так как по условиям задачи $M = \frac{1}{4} + \frac{3}{4} = 1$, то

$$v_{N_2} = 1{,}7 \text{ л/кг}; \quad v_{H_2} = 24{,}8 \text{ л/кг}.$$

Далее по термодинамическим таблицам N_2 и H_2 определяем давление N_2 и H_2 при найденных удельном объеме и температуре 0° С:

$$p_{N_2} = 830 \text{ бар}; \quad p_{H_2} = 666 \text{ бар}.$$

По формуле (6.18) вычисляем общее давление смеси:

$$p = z_{N_2} p_{N_2} + z_{H_2} p_{H_2};$$

так как $z_{N_2} = \frac{1}{4}$; $z_{H_2} = \frac{3}{4}$, то $p = 0{,}25 \cdot 830 + 0{,}75 \cdot 666 = 706$ *бар*.

[1] Полученное в опыте значение p в данных условиях составляет 700 *бар*. [2] Таким образом, вычисленное по формуле (6.18) значение p хорошо подтверждается опытом. Заметим, что если

[1] О термодинамическом подобии см: гл. 7.

[2] По данным Ш. Д. Заалишвили и Л. Э. Колыско. ЖФХ, 1960, № 11.

бы мы воспользовались при вычислении давления уравнением (5.44) и для смеси идеальных газов, то получили бы $p = 470$ *бар*, что значительно отличается от опыта.

Пример. Вычислим вязкость сжиженной смеси, состоящей из 27,2% (по массе) метана CH_4 и 72,8% азота N_2 при температуре 176° С; вязкость CH_4 при этой температуре равна $169{,}1 \cdot 10^{-6}$ *н·сек/м²*, а вязкость $N_2 = 100 \cdot 10^{-6}$ *н·сек/м²*.

Метан и азот могут приближенно считаться термодинамически подобными веществами, так как критические коэффициенты их соответственно равны 3,52 и 3,54, а критические температуры (191 и 126° К) достаточно близки. Воспользовавшись формулой для η, найдем (рассчитав сначала $z_{CH_4} = 0{,}395$ и $z_{N_2} = 0{,}605$)

$$\frac{1}{\eta^{3/2}} = \left[\frac{0{,}393}{169{,}1^{3/2}}\left(\frac{16}{0{,}393 \cdot 16 + 0{,}607 \cdot 28}\right)^{3/4} + \right.$$

$$\left. + \frac{0{,}607}{100^{3/2}}\left(\frac{28}{0{,}393 \cdot 16 + 0{,}607 \cdot 28}\right)^{3/4}\right] \cdot 10^9,$$

откуда следует, что η смеси равняется $114 \cdot 10^{-6}$ *н·сек/м²*; согласно опыту для этой температуры $\eta = 114{,}5 \cdot 10^{-6}$ *н·сек/м²*.

Пример. Вычислить второй вириальный коэффициент смеси паров мольной концентраций: 51,5% молей диэтилового эфира и 48,5% ацетона при температуре 50° С, если второй вириальный коэффициент диэтилового эфира при этой температуре равен 960 *см³/моль*, ацетона — 1535, а второй вириальный коэффициент смеси диэтилового эфира и ацетона состава 31,6%, 68,4% равняется 1168 *см³/моль*.

При сравнительно высоких температурах значение второго вириального коэффициента зависит главным образом от константы b Ван-дер-Ваальса, поэтому для смесей газов, к которым применимо уравнение Ван-дер-Ваальса, приближенно можно считать

$$B = B_1 z_1^2 + 2B_{12} z_1 z_2 + B_2 z_2^2,$$

где B_1 и B_2 — вторые вириальные коэффициенты составляющих смесь газов.

По данным для $z_1 = 0{,}316$ при $t = 50°$ С имеем $1168 = 960 \cdot 0{,}316^2 + 2B_{12} \cdot 0{,}316 \cdot 0{,}648 + 1535 \cdot 0{,}684$, откуда находим $2B_{12} = 1495$ *см³/моль*.

Поэтому для смеси 51,5% диэтилового эфира и 48,5% ацетона имеем

$$B = 960 \cdot 0{,}515^2 + 1495 \cdot 0{,}515 \cdot 0{,}485 + 1535 \cdot 0{,}485^2 = 988{,}9 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

По опытным данным значение $B = 1026$ *см³/моль*, т. е. отличается от вычисленного менее чем на 4%.

ГЛАВА 7. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ПОДОБИЯ И РАЗМЕРНОСТЕЙ В ТЕРМОДИНАМИКЕ

7.1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ПОДОБИЕ

Приведенное уравнение состояния. В уравнение состояния реального газа, в какой бы форме оно ни было взято, всегда входит несколько постоянных величин, характеризующих природу данного вещества. Эти постоянные называют *индивидуальными константами* в отличие от универсальных констант — постоянной Больцмана k, числа Авогадро N_A, универсальной газовой постоянной R_μ, которые также содержатся в уравнении состояния. Например, в уравнении Ван-дер-Ваальса индивидуальными константами являются величины a и b, универсальной константой — R_μ; в общее уравнение состояния (5.1) индивидуальные константы входят не непосредственно, а через потенциальную энергию взаимодействия двух молекул $u(r)$, в аналитическое выражение которой они входят.

Если число содержащихся в уравнении состояния независимых индивидуальных констант меньше или равно двум, то уравнение состояния может быть приведено к виду универсальной (т. е. одинаковой для всех без исключения веществ) безразмерной функции приведенных параметров $\pi = p/p_к$, $\tau = T/T_к$, $\omega = v/v_к$, называемых *приведенными давлением, температурой и объемом, т. е.*

$$\pi = \pi(\tau, \omega), \tag{7.1}$$

Уравнение (7.1) называется *приведенным уравнением состояния.*

Состояния двух или нескольких веществ, в которых эти вещества имеют одинаковые приведенные параметры π, τ, ω, называются *соответственными состояниями.* Так как в критической точке все три приведенных параметра имеют одно и то же значение, равное единице, то критические состояния всех веществ являются соответственными.

Если два или несколько веществ удовлетворяют одному и тому же приведенному уравнению состояния и имеют одинаковые два из трех приведенных параметров π, τ, ω, то и третий приведенный параметр у них также одинаков, т. е. вещества находятся в соответственных состояниях. Это утверждение носит название *закона соответственных состояний.*

Вещества, подчиняющиеся закону соответственных состояний и удовлетворяющие одному и тому же приведенному уравнению состояния, называются *термодинамически подобными.*

Условия существования приведенного уравнения состояния. Как уже отмечалось выше, любое уравнение состояния, справедливое для ряда веществ и содержащее лишь две индивидуальные константы, может быть преобразовано в приведенное уравнение, применимое к любому из рассматриваемых веществ и являющееся аналитическим выражением закона соответственных состояний.

Убедимся в этом прежде всего на примере веществ, удовлетворяющих уравнению Ван-дер-Ваальса, заменив в нем p, v, T соответственно через $\pi p_к$, $\omega v_к$, $\tau T_к$ и выразив константы a и b через критические параметры согласно формулам (6.6). Тогда получим

$$\left(\pi p_к + \frac{27}{64}\cdot\frac{R^2T_к^2}{\omega^2 p_к v_к^2}\right)\left(\omega v_к - \frac{RT_к}{8p_к}\right) = R\tau T_к$$

или, учитывая, что $RT_к/p_к v_к = 8/3$,

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

Это уравнение называется *приведенным уравнением Ван-дер-Ваальса.* Уравнение Ван-дер-Ваальса является приближенным; поэтому общее доказательство существования приведенного уравнения состояния не следует связывать с уравнением Ван-дер-Ваальса.

Предположим, что для некоторой группы веществ существует одинаковое, т. е. единое для всех рассматриваемых веществ, уравнение состояния

$$p = f(T, v),$$

содержащее две индивидуальные константы, разные для различных веществ, например α и β. Тогда для 1 *кмоль* вещества это уравнение может быть переписано в следующей безразмерной форме:

$$\frac{pV_\mu}{R_\mu T} = f\left(\frac{\alpha}{p^n T^m}, \frac{\beta}{p^{n'} T^{m'}}\right).$$

Появление членов $\alpha/p^n T^m$ и $\beta/p^{n'} T^{m'}$ в правой части уравнения обусловлено тем, что константы α и β являются размерными величинами. Поэтому при переходе к безразмерной форме уравнения состояния они оказываются поделенными на произведения степеней двух из трех параметров p, v, T, в частности, p и T, имеющие те же размерности, что и сами константы.

Из условий для критической точки

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_\mu}\right)_T = 0; \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_\mu^2}\right)_T = 0$$

вытекают еще два уравнения относительно трех постоянных величин

$$\frac{\alpha}{p_{\mu,\kappa}^n T_\kappa^m}; \quad \frac{\beta}{p_{\mu,\kappa}^{n'} T_\kappa^{m'}} \text{ и } \frac{R_\mu T_\kappa}{p_\kappa V_{\mu,\kappa}}.$$

Решив эти уравнения, найдем

$$\frac{\alpha}{p_\kappa^n T_\kappa^m} = C_1; \quad \frac{\beta}{p_\kappa^{n'} T_\kappa^{m'}} = C_2; \quad \frac{R_\mu T_\kappa}{p_\kappa V_{\mu,\kappa}} = K,$$

где C_1, C_2, K — некоторые числа, одинаковые для всех веществ, так как функция f одна и та же.

Величину K называют *критическим коэффициентом.* Подставив найденные значения $\alpha/p_\kappa^n T_\kappa^m$; $\beta/p_\kappa^{n'} T_\kappa^{m'}$; $R_\mu T_\kappa/p_\kappa V_{\mu,\kappa}$ в исходное уравнение состояния, получим

$$\frac{\pi\varphi}{K\tau} = f\left(\frac{C_1}{\pi^n \tau^m}, \frac{C_2}{\pi^{n'} \tau^{m'}}\right) \qquad (7.2)$$

или, так как C_1, C_2 и K одинаковы для всех рассматриваемых веществ,

$$\pi = \pi(\tau, \omega).$$

Приведенное уравнение состояния $\pi = \pi(\tau, \omega)$ содержит только безразмерные параметры π, τ, ω и числовые коэффициенты; никакие величины, характеризующие природу вещества, в это уравнение не входят.

Расширенный закон соответственных состояний. Закон соответственных состояний относится не только к зависимости между термическими параметрами π, τ и ω, но может быть распространен и на другие термодинамические величины. Легко убедиться, например, что величины

$$\frac{C_{p\mu}}{R_\mu}, \quad \frac{S_\mu - S_{\mu,0}}{R_\mu}, \quad \frac{U_\mu - U_{\mu,0}}{R_\mu T}, \quad \frac{I_\mu - I_{\mu,0}}{R_\mu T}, \quad \frac{F_\mu - F_{\mu,0}}{R_\mu T}$$

и т. д. являются одинаковыми для всех термодинамически подобных веществ функциями приведенных параметров и безразмерной теплоемкости $C_{p\mu,0}/R_\mu$ (или $C_{v\mu,\infty}/R_\mu$), где $C_{p\mu,0}$ — мольная теплоемкость при постоян-

ном давлений для вещества, находящегося в идеально газовом состоянии, т. е. при $p \to 0$. Это ясно видно из следующих соотношений для $C_{p\mu}$, $U_\mu - U_{\mu,0}$ и $S_\mu - S_{\mu,0}$, которые получаются с помощью уравнений (3.54), (3.55) и (3.58), после перехода к приведенным параметрам:

$$\left.\begin{aligned}
\frac{C_{p\mu}}{R_\mu} &= \frac{C_{p\mu,0}}{R_\mu} - \frac{1}{K}\int \tau\left(\frac{\partial^2\omega}{\partial\tau^2}\right)_\pi d\pi;\\
\frac{U_\mu - U_{\mu,0}}{R_\mu T} &= \frac{1}{K\tau}\int\left[\tau\left(\frac{\partial\omega}{\partial\tau}\right)_\pi + \pi\left(\frac{\partial\omega}{\partial\pi}\right)_\tau\right]d\pi + \frac{1}{R_\mu\tau}\int C_{p\mu,0}\,d\tau -\\
&\quad - \frac{1}{K\tau}\int\left[\tau\left(\frac{\partial^2\omega}{\partial\tau^2}\right)_\pi + \pi\left(\frac{\partial\omega}{\partial\tau}\right)_\pi\right]d\tau;\\
\frac{S_\mu - S_{\mu,0}}{R_\mu} &= -\frac{1}{K}\int\left(\frac{\partial\omega}{\partial\tau}\right)_\pi d\pi + \frac{1}{R_\mu}\int\frac{C_{p\mu,0}}{\tau}\,d\tau - \frac{1}{K}\int\left(\frac{\partial^2\omega}{\partial\tau^2}\right)_\pi d\tau.
\end{aligned}\right\} \qquad (7.3)$$

Выражение для $(I_\mu - I_{\mu,0})/R_\mu T$ получается из приведенного выражения для $(U_\mu - U_{\mu,0})/R_\mu T$ прибавлением к правой части величины $\pi\omega/K\tau$. Аналогично выражение для $(F_\mu - F_{\mu,0})/R_\mu T$ получается вычитанием из правой части выражения для $(U_\mu - U_{\mu,0})/R_\mu T$ приведенного значения $(S_\mu - S_{\mu,0})/R_\mu$; прибавив к правой части полученного выражения $\frac{\pi\omega}{k\tau}$, найдем $(\Phi_\mu - \Phi_{\mu,0})/R_\mu T$.

Совокупность уравнений (7.1) и (7.3) выражает *расширенный закон соответственных состояний.*

Воспользовавшись приведенным уравнением состояния (7.1), можно построить в координатах π—ω изотермы, соответствующие различным приведенным температурам (рис. 7.1). Для термодинамически подобных веществ изотермы в координатах π—ω должны иметь одинаковый вид. Одинаковыми будут и прямолинейные участки изотерм (определяемые условием $\int \omega(\pi, \tau = \text{const})\, d\pi = 0$ по которым осуществляется фазовый переход. Поэтому при одинаковых приведенных температурах все термодинамически подобные вещества должны обладать одинаковым приведенным объемом насыщенного пара и одинаковым приведенным объемом жидкости, находящейся в равновесии с насыщенным паром.

Другими словами, для термодинамически подобных веществ приведенное давление насыщенного пара $\pi_s = p_s/p_\kappa$ и приведенные объемы находящихся в равновесии насыщенного пара $\omega'' = v''/v_\kappa$ и жидкости в состоянии насыщения $\omega' = v'/v_\kappa$ представляют собой универсальные функции приведенной температуры:

$$\pi_s = f_p(\tau); \quad \omega' = f_{v'}(\tau); \quad \omega'' = f_{v''}(\tau). \qquad (7.4)$$

Условия термодинамического подобия. Число индивидуальных констант, входящих в уравнение состояния, как это видно из общего уравнения (6.2), равно числу констант, содержащихся в аналитическом выражении для потенциальной энергии $u(r)$ взаимодействия двух молекул вещества. Число этих констант равно по меньшей мере трем, поэтому и в уравнение состояния войдет более двух индивидуальных констант, и, следовательно, единого приведенного уравнения состояния, справедливого для всех без исключения веществ, быть не может, т. е. закон соответственных состояний в общем случае не имеет места. Однако среди различных веществ можно найти такие, у которых одна (или несколько) из индивидуальных констант одинаковы, или между двумя индивидуальными константами существует общее для этих веществ численное соотношение.

В таком случае одна из этих констант перестает быть индивидуальной и становится как бы групповой константой, общей для данной группы ве-

ществ; соответственно число индивидуальных констант для каждого из этих веществ уменьшается на единицу (например, если общее число констант равнялось трем, то в пределах данной группы индивидуальных констант будет только две). Для рассматриваемой группы веществ будет иметь силу закон соответственных состояний, а составляющие эту группу вещества будут термодинамически подобны.

Изучение межмолекулярных сил показывает далее, что для отдельных групп веществ потенциальная энергия взаимодействия двух молекул может

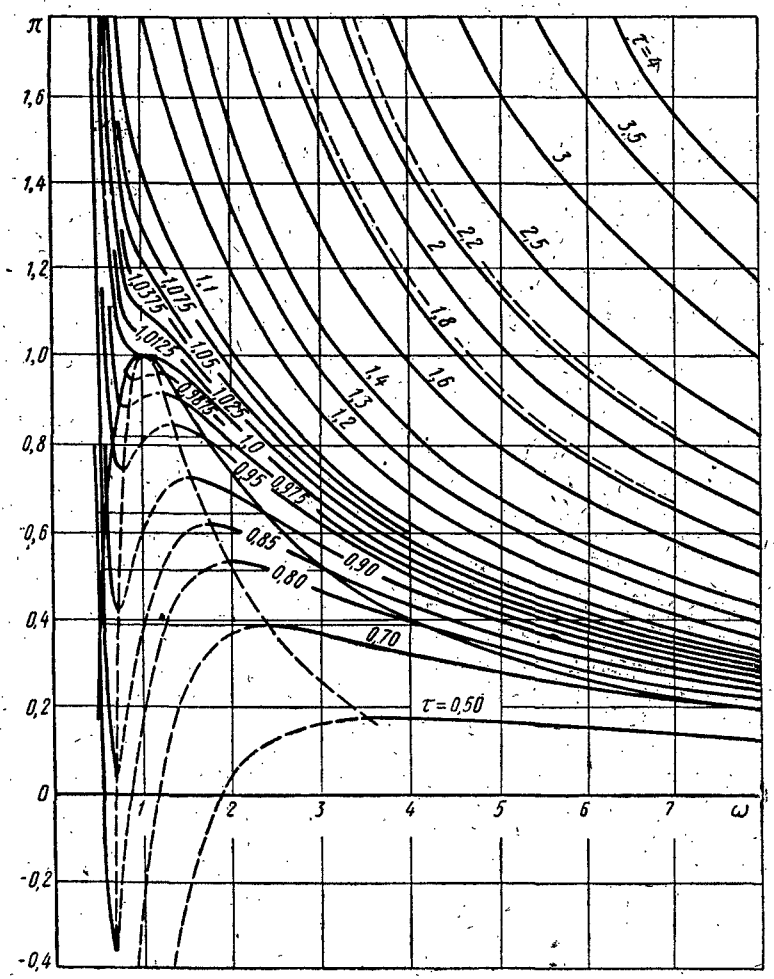


Рис. 7.1. Изотермы различных веществ в приведенных координатах π—ω (——CO_2; — — — O_2; —·—·— воздуха)

быть представлена в виде произведения некоторого постоянного множителя u_0, имеющего размерность энергии, на одну и ту же для всех веществ данной группы (или, другими словами, универсальную) функцию ψ от безразмерного расстояния между центрами молекул r/d_0, где d_0 — некоторая константа, т. е.

$$u(r) = u_0 \psi\left(\frac{r}{d_0}\right).$$

В этом случае каждое из веществ данной группы характеризуется двумя индивидуальными константами, а именно u_0 и d_0 [остальные константы, которые могут входить в выражение для $u(r)$, являются общими для всех

веществ данной группы], поэтому в силу сказанного выше эти вещества являются термодинамически подобными.

Частным видом указанной зависимости для $u(r)$ является случай, когда $u_0 = \alpha T_к$, а $d_0 = \beta \sqrt[3]{V_к}$, где α и β — числовые коэффициенты, одинаковые для всех веществ группы.

Приведенные примеры показывают, что условия термодинамического подобия связаны в конечном счете с видом выражения для потенциальной энергии взаимодействия и целиком определяются последней. Поэтому из анализа $u(r)$ для различных веществ могут быть, помимо рассмотренных, получены и другие условия термодинамического подобия, справедливые в пределах отдельных групп веществ.

На практике можно руководствоваться следующим правилом: вещества, относящиеся к одному и тому же типу химических соединений и имеющие одинаковые критические коэффициенты, образуют группу термодинамически подобных веществ. Если к тому же вещества имеют одинаковое или близкое значение отношения $C_{p\mu\cdot 0}/R_\mu$ (это условие приближенно выполняется, когда молекулы рассматриваемых веществ состоят из одинакового числа атомов), то функции, выражающие зависимость свойств вещества от приведенных параметров, будут для всех веществ теми же самыми.

Более детальный анализ показывает, что все вещества можно подразделить на следующие группы термодинамически подобных веществ:

а) тяжелые инертные газы (Ar, Kr, Xe);

б) легкие инертные газы (Ne, He);

в) двухатомные вещества с неполярными или почти неполярными молекулами (например, N_2, O_2, CO);

г) двухатомные вещества с неполярными молекулами, имеющие меньший молекулярный вес по сравнению с веществами группы «в» (например, H_2);

д) вещества с неполярными, симметричными и слабополяризуемыми молекулами (например, CO_2);

е) вещества с неполярными, высокосимметричными и неполяризуемыми молекулами (типа CCl_4);

ж) вещества с неполярными, несимметричными поляризуемыми молекулами (например, CS_2);

з) вещества со слабополярными и несложными молекулами (например, COS, $CHCl_3$);

и) вещества, молекулы которых обладают более сильной полярностью (например, сложные эфиры);

к) вещества с сильно полярными молекулами (типа азотных соединений);

л) вещества с молекулами с водородной связью (например, H_2O);

м) вещества с химически активными молекулами (например, NO_2).

В заключение уместно сделать следующее замечание. При описании термодинамических свойств равновесно сосуществующих жидкой и газообразной фаз значение всех свойств относят к величине данного свойства в критической точке, т. е. за естественный масштаб принимают критические параметры. Из предыдущего ясно, что подобный выбор является вполне обоснованным; он вытекает из аналогии жидкого и газообразного состояний вещества при сравнительно больших температурах.

При значительно меньших по сравнению с $T_к$ температурах, например вблизи температуры плавления, жидкость по своей структуре ближе к твердому состоянию, нежели к газообразному. В этом случае при сопоставлении свойств жидкой и твердой фаз за естественный масштаб следует принимать не критические параметры, а другие характеристики, которые вытекают из аналогии между жидким и твердым состояниями. Одной из таких удобных характеристик служит величина так называемого свободного объема жидкости, представляющего собой объем, приходящийся на долю одной частицы жид-

кости при какой-либо характерной температуре (например, при температуре тройной точки или при $T \to 0$; в последнем случае величина свободного объема определяется экстраполяцией).

7.2. ПАРАМЕТРЫ ПОДОБИЯ В ТЕРМОДИНАМИКЕ

Параметры подобия. Рассматриваемые в термодинамике процессы могут быть сопряжены не только с изменением термических параметров, но и с изменением таких свойств вещества, как вязкость, теплопроводность, диффузия и т. д., существенно влияющих на поле скоростей в потоке вещества или на распределение температур и концентраций, а в конечном счете и на интенсивность процессов переноса импульса, теплоты, вещества. Относительная величина, а следовательно, и влияние различных явлений переноса характеризуется безразмерными параметрами, называемыми критериями или *параметрами подобия*.

Основываясь на численном значении параметров подобия, изучаемый процесс можно разбить на ряд областей, в которых преимущественное значение имеет какой-либо один определенный тип переноса, благодаря чему описание процесса в каждой из указанных областей существенно упрощается. Соответственно этому облегчается и общая задача анализа сложного процесса. Область, в которой перенос данного типа, а соответственно и характеризующий его критерий подобия незначительны, называется *автомодельной* (по отношению к данному критерию).

Другое важное значение параметров подобия связано с корреляцией данных эксперимента и обобщением этих данных.

Известны два метода определения параметров подобия. Первый из них основывается на анализе размерностей, второй — на анализе исходных уравнений процесса (второй метод называют также теорией подобия).

Второй из этих методов был частично использован в предыдущем параграфе. Ниже рассматривается применение метода размерностей в целях определения ряда общих зависимостей для термодинамических свойств вещества.

π-теорема. Анализ размерностей основывается на том очевидном факте, что размерность всех членов уравнения, описывающего данный физический процесс, одна и та же.

Определение параметров подобия путем анализа размерностей базируется на *π-теореме*.

Если рассматриваемое физическое явление (или процесс) определяется n физическими величинами $\Pi_1, \Pi_2, \ldots, \Pi_n$, так что полное уравнение, описывающее явление, может быть записано в виде функции

$$\Psi(\Pi_1, \Pi_2, \ldots, \Pi_n) = 0; \tag{7.5}$$

причем имеется m независимых основных физических величин или единиц, то конечное решение уравнения процесса может быть представлено в виде функции от $n-m$ безразмерных параметров

$$\Psi(\pi_1 \pi_2, \ldots, \pi_{n-m}), \tag{7.6}$$

где $\pi_1, \pi_2, \ldots, \pi_{n-m}$ — безразмерные параметры, образованные из величин $\Pi_1, \Pi_2, \ldots, \Pi_n$.

Вид функции Ψ или ψ не определяется из анализа размерностей (а также и из теории подобия) и должен находиться из эксперимента или из кинетической теории данного явления.

Критерии подобия подразделяются на *определяющие и неопределяющие*. Определяющие критерии составляются из тех физических величин, которые необходимо задать для того, чтобы из целой группы явлений данного типа (т. е. описываемых одним и тем же уравнением) выделить одно конкретное

явление (указанные физические величины называют условиями однозначности; к ним относятся, в частности, граничные условия).

В термодинамике любой из процессов определяется двумя из трех термодинамических параметров p, ρ (или v), T и тремя критическими параметрами $p_к$, $\rho_к$, $T_к$, а также молекулярной массой вещества μ и теплоемкостью $C_{p\mu,0}$ (или $C_{V\mu,\infty}$) вещества в идеально газовом состоянии. Основными размерными величинами являются $p_к$ ($н/м^2$), $\rho_к$ ($кг/м^3$), $T_к$ ($град$) и μ ($кг$).

Значение критических параметров обусловливается тем, что они служат обобщенной количественной характеристикой действующих между молекулами сил, и поэтому во всех случаях термодинамического анализа в силу макроскопического характера последнего (в отличие от микроскопического анализа, основывающегося на кинетической теории) $p_к$, $\rho_к$, $T_к$ являются вместе с μ определяющими молекулярными параметрами. Это будет вполне ясно, если учесть, что именно $p_к$, $\rho_к$, $T_к$, μ заключают в себе молекулярные масштабы происходящих в веществе процессов. То же самое относится и к теплоемкости $C_{p\mu,0}$ или $C_{V\mu,\infty}$, так как величина последних характеризует относительную сложность молекул вещества.

Таблица 7.1

Соотношения размерностей физических величин

Параметр	$[L]$ в $м$	$[\tau]$ в $сек$	$[m]$ в $кг$	$[T]$ в $град$
μ	0	0	+1	0
$p_к$	−1	−2	+1	0
$\rho_к$	−3	0	+1	0
$T_к$	0	0	0	+1
η	−1	−1	+1	0

Проиллюстрируем применение π-теоремы в термодинамике на определении безразмерного параметра, содержащего вязкость η.

За физические величины в задаче о сопротивлении течению жидкости можно взять μ, $p_к$, $\rho_к$, $T_к$, теплоемкость $C_{p\mu,0}$ в газовом состоянии при $p \to 0$, два термических параметра, например p и T, и, наконец, вязкость η, т. е. всего восемь величин.

Основными независимыми размерными физическими величинами являются четыре величины: μ, $p_к$, $\rho_к$, $T_к$; произведения соответствующих степеней этих четырех величин дают размерности длины, времени, массы, температуры.

Так как имеется восемь физических величин, характеризующих вязкое течение жидкости, а основных размерных физических величин четыре, то можно образовать четыре безразмерных параметра; все они могут быть определены сопоставлением размерностей каждой из последующих величин от $C_{p,0}$ до η с размерностями четырех основных величин. Так как нас интересует вязкость, то именно ее следует прежде всего сопоставить с четырьмя основными величинами (табл. 7.1).

Образуем безразмерный параметр из стоящих в первом столбце величин

$$\pi_1 = \eta\mu^{j_1} p_к^{j_2} \rho_к^{j_3} T_к^{j_4},$$

где j_1, j_2, j_3, j_4 — показатели степени, выбранные таким образом, чтобы параметр π_1 имел нулевую размерность; для этого необходимо:

$$-j_2 - 3j_3 - 1 = 0; \quad -2j_2 - 1 = 0;$$

$$j_1 + j_2 + j_3 + 1 = 0; \quad j_4 = 0.$$

Решив эти уравнения, находим: $j_1 = -1/3$; $j_2 = -1/2$; $j_3 = -1/6$; $j_4 = 0$. Таким образом,

$$\pi_1 = \eta\mu^{-\frac{1}{3}} p_к^{-\frac{1}{2}} \rho_к^{-\frac{1}{6}}.$$

Значения коэффициентов j_1, j_2, j_3, j_4 однозначно определяются четырьмя линейными уравнениями, так что имеется только одно безразмерное произ-

ведение η и степеней μ, $p_к$, $\rho_к$, $T_к$, а именно то, которое было только что найдено.

Составим далее вспомогательные безразмерные параметры, содержащие универсальную газовую постоянную R_μ и теплоемкость $C_{p\mu,\,0}$.

Как легко убедиться, эти параметры

$$\pi_2 = R_\mu \frac{\rho_к T_к}{\mu p_к};$$

$$\pi_3 = C_{p\mu,\,0} \frac{\rho_к T_к}{\mu p_к}.$$

Вместо первого параметра π_1 удобнее взять произведение его на $\pi_2^{1/6}$ (так как при этом исключается $\rho_к$), т. е.

$$\pi_\eta = \eta R_\mu^{1/6} \mu^{-1/2} p_к^{-2/3} T_к^{1/6},$$

а вместо третьего — частное от деления π_3 на π_2:

$$\pi_c = \frac{C_{p\mu,\,0}}{R_\mu} = \frac{c_{p,\,0}}{R}.$$

Остающиеся два безразмерных параметра таковы, что один из них должен содержать лишь температуру T, а другой — давление p, т. е.

$$\pi_T = T/T_к;\ \pi_p = p/p_к.$$

Согласно π-теореме четыре безразмерных параметра — π_η, π_c, π_T, π_p — связаны уравнением (7.6), т. е. π_η является функцией безразмерных параметров π_c, π_T, π_p:

$$\eta R_\mu^{1/6} \mu^{-1/2} p_к^{-2/3} T_к^{1/6} = f_\eta\left(\frac{T}{T_к}, \frac{p}{p_к}, \frac{c_{p,\,0}}{R}\right).$$

Из этого следует, что

$$\eta = \frac{\mu^{1/2} p_к^{2/3}}{R_\mu^{1/6} T_к^{1/6}} f_\eta\left(\frac{T}{T_к}, \frac{p}{p_к}, \frac{c_{p,\,0}}{R}\right).$$

Сопоставление методов подобия и размерности. Очевидно, что аналитическое решение исходных дифференциальных уравнений данного явления или процесса представляет собой исчерпывающее описание рассматриваемого явления.

Метод теории подобия используется в том случае, когда аналитическое решение вследствие сложности задачи получить не удается. Суть этого метода состоит в установлении связей между критериями подобия исходя из дифференциальных уравнений процесса; существенно, что ошибки из-за неправильных операций с обобщенными параметрами маловероятны.

К методу анализа размерностей прибегают тогда, когда неизвестны дифференциальные уравнения процесса; такой метод менее надежен вследствие того, что при этом могут быть пропущены, т. е. не учтены, некоторые из параметров процесса.

7.3. КРИТЕРИАЛЬНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ДЛЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ

Из закона соответственных состояний, а также из анализа размерностей вытекает, что для свойств термодинамически подобных веществ должны существовать следующие общие зависимости:

$$
\left.
\begin{aligned}
&v = v_к f_V(\pi, \tau);\\
&c_p = \frac{R_\mu}{\mu} f_{c_p}\left(\pi, \tau, \frac{c_{p,0}}{R}\right);\quad c_V = \frac{R_\mu}{\mu} f_{c_V}\left(\pi, \tau, \frac{c_{p,0}}{R}\right);\\
&c_s = \frac{R_\mu}{\mu} f_{c_s}\left(\tau, \frac{c_{p,0}}{R}\right);\\
&p_s = p_к f_{p_s}(\tau);\quad \rho' = \rho_к f_{\rho'}(\tau);\quad \rho'' = \rho_к f_{\rho''}(\tau);\\
&r = \frac{R_\mu}{\mu} T_к f_r\left(\tau, \frac{c_{p,0}}{R}\right);\\
&\sigma = R_\mu^{1/3} p_к^{2/3} T_к^{1/3} f_\sigma\left(\tau, \frac{c_{p,0}}{R}\right);\\
&c = R_\mu^{1/2} T_к^{1/2} f_c\left(\pi, \tau, \frac{c_{p,0}}{R}\right);\\
&\eta = \frac{\mu^{1/2} p_к^{2/3}}{R_\mu^{1/6} T_к^{1/6}} f_\eta\left(\pi, \tau, \frac{c_{p,0}}{R}\right);\\
&\lambda = \frac{p_к^{2/3} R_\mu^{5/6}}{\mu^{1/2} T_к^{1/6}} f_\lambda\left(\pi, \tau, \frac{c_{p,0}}{R}\right);\\
&D = \frac{R_\mu^{5/6} T_к^{5/6}}{\mu^{1/2} p_к^{1/3}} f_D\left(\pi, \tau, \frac{c_{p,0}}{R}\right).
\end{aligned}
\right\} \qquad (7.7)
$$

В этих уравнениях μ — молекулярная масса или, что эквивалентно, масса 1 *кмоль* вещества, R_μ — универсальная газовая постоянная, а f представляет собой универсальные функции двух (в некоторых случаях одного) из трех приведенных параметров π, τ и ω и величины $c_{p,0}/R$. Функции f определяют из эксперимента или из кинетической теории.

Общие зависимости (7.7) позволяют по известным свойствам одного из веществ определять свойства других, термодинамически подобных ему веществ, при тех же самых условиях, т. е. при одинаковых значениях приведенных параметров π, τ. С помощью этих зависимостей, исследовав на опыте свойства одного из веществ, можно определить свойства другого вещества, если только оно подобно первому.

Критериальные зависимости (7.7) для термодинамических свойств могут быть получены применением расширенного закона соответственных состояний к превращениям энергии при различных процессах изменения состояния тела (при нагревании тела, при фазовом переходе, при изменении поверхности тела, при диссипации механической энергии, при распространении или передаче теплоты и т. п.) или же, как это было показано на примере η, из анализа размерностей.

Согласно общим положениям теории размерностей любая из величин, характеризующих физические свойства тела, равняется, как было показано в § 7.2, произведению множителя, имеющего ту же размерность, что и рассматриваемая величина, и составленного из определяющих молекулярных параметров, а именно: критических давления $p_к$, объема $V_{к\mu}$ и температуры $T_к$, а также молекулярной массы μ, на безразмерную функцию двух приведенных термических параметров и отношения $c_{p,0}/R$. Комбинируя параметры $p_к$, $V_{к\mu}$, $T_к$ или $p_к$, $T_к$, μ, R_μ (так как $V_{к\mu} = R_\mu T_к/Kp_к$) так, чтобы получилась размерность интересующей нас величины, нетрудно найти выражение для размерного множителя каждой из общих зависимостей (7.7).

Зависимости (7.7) достаточно хорошо подтверждаются опытом.

На рис. 7.2 изображена зависимость величины $\sigma V_{к\mu}^{2/3}/R_\mu T_к$ (отличающейся от $\sigma/R_\mu^{1/3} p_к^{2/3} T_к^{1/3}$ только на постоянный множитель, равный критическому коэффициенту в степени $^2/_3$), от приведенной температуры $\tau = T/T_к$, а на рис. 7.3 и 7.5 — зависимость от τ соответственно величин $\eta T_к^{1/6}/\mu^{1/2} p_к^{2/3}$ и $\lambda \mu^{1/2} T_к^{1/6}/p_к^{2/3}$ на левой ветви пограничной кривой.

Для термодинамически подобных веществ экспериментальные точки, т. е. значения $\sigma V_{к\mu}^{2/3}/T_к$, $\eta T_к^{1/6}/\mu^{1/2} p_к^{2/3}$, $\lambda \mu^{1/2} T_к^{1/6}/p_к^{2/3}$, найденные по экспериментальным данным, ложатся на одни и те же кривые, подтверждая тем самым общие зависимости (7.7).

На рис. 7.4 приведены экспериментальные данные для зависимости вязкости расплавленных щелочных металлов (литий, натрий, калий, рубидий, цезий) от приведенной температуры.

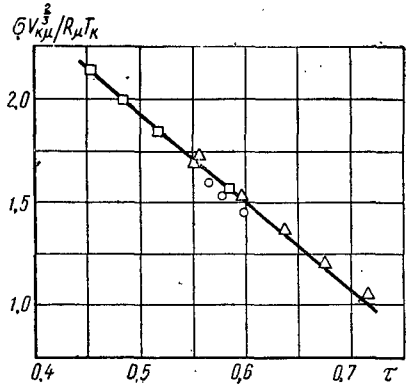


Рис. 7.2. Зависимость величины $\sigma V_{к\mu}^{2/3}/R_\mu T_к$ от τ для термодинамически подобных веществ:

○ — Ar; □ — O_2; △ — N_2

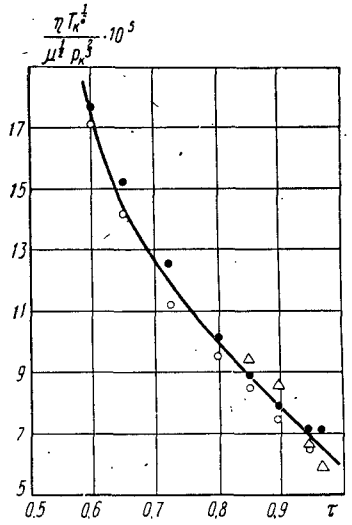


Рис. 7.3. Зависимость величины $\eta T_к^{1/6}/\mu^{1/2} p_к^{2/3}$ от τ для жидкой фазы на кривой насыщения для термодинамически подобных веществ:

● — C_2H_4; ○ — C_2H_6; △ — CO_2

Натрий, калий, рубидий и цезий составляют группу термодинамически подобных веществ; соответственно этому экспериментальные значения величины $\eta T_к^{1/6}/\mu^{1/2} p_к^{2/3}$ у этих металлов (а также и у лития) при одинаковой величине τ совпадают или достаточно близки.

Это наглядно видно также и из табл. 7.2, относящейся к Na, K, Rb, Cs.

Наконец, на рис. 7.6 показана зависимость отношения $c_{\mu p}\rho/\rho_{пл}$ объемной теплоемкости жидких щелочных металлов к плотности при температуре плавления от $T/T_{пл}$. При одинаковой величине $T/T_{пл}$ значения $c_{\mu p}\rho/\rho_{пл}$ практически одинаковы.

Поверхностное натяжение (в *эрг/см*^{2}) Na, K, Rb, Cs при температуре плавления выражается эмпирической формулой

$$\sigma_{пл} = 0{,}296 T_к^{1/3} p_к^{2/3}$$

(отклонение эмпирических данных от вычисленных не превышает 4%), полностью согласующейся с общей зависимостью (7.7) для σ.

Известно большое количество приближенных эмпирических зависимостей для ряда свойств термодинамически подобных веществ, в частности теплоты кипения, теплоты плавления, поверхностного натяжения и т. д. Большинство этих зависимостей основывается на том факте, что температуры плавления и кипения при нормальных условиях приближенно могут считаться соответственными температурами, т. е. составляют для некоторых

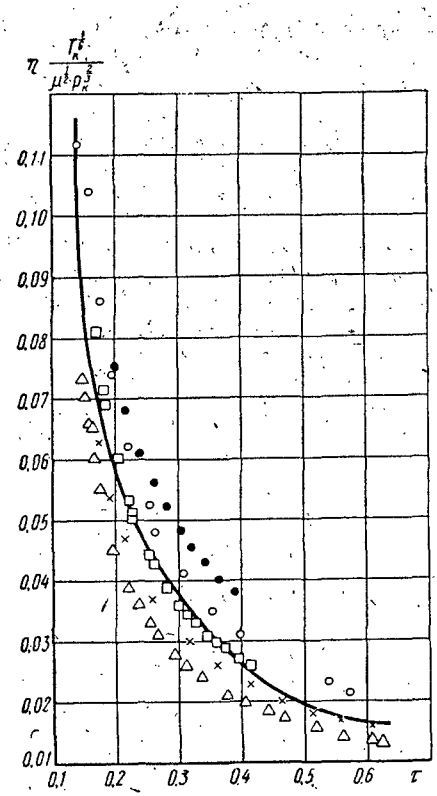


Рис. 7.4. Зависимость величины $\eta T_к^{1/6}/\mu^{1/2} p_к^{2/3}$ от τ для расплавленных щелочных металлов:

● — Li; ○ — K; □ — Na; X — Rb; △ — Cs

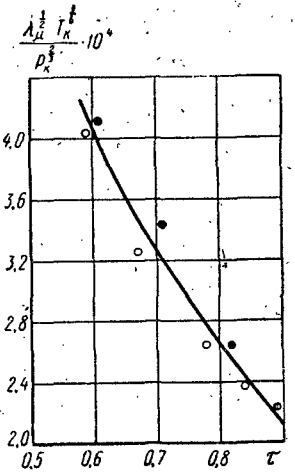


Рис. 7.5. Зависимость величины $\lambda \mu^{1/2} T_к^{1/6}/p_к^{2/3}$ от τ для жидкой фазы на кривой насыщения у термодинамически подобных веществ:

○ — CO; ● — N_2

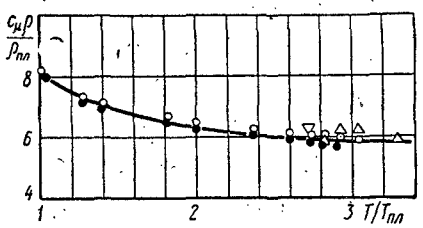


Рис. 7.6. Зависимость величины $c_\mu \rho/\rho_{пл}$ от $T/T_{пл}$ для расплавленных щелочных металлов:

● — Na, ○ — K; △ — Li

Таблица 7.2

Свойства жидких щелочных металлов (при $\tau = 0{,}25$)

Жидкость	$\frac{\eta T_к^{1/6}}{\mu^{1/2} p_к^{2/3}}$	$\frac{\lambda \mu^{1/2} T_к^{1/6}}{p_к^{2/3}}$
Na	4,67	22
K	4,87	27,6
Rb	—	34,5
Cs	4,86	25,9

Таблица 7.3

Отношение $\frac{\mu r}{T_{кип}}$ для некоторых веществ

Вещество	Температура кипения $T_{кип}$ в °K	Теплота кипения μr в ккал/кмоль	Отношение $\mu r/T_{кип}$ в ккал/(кмоль °K)
Неон	27,2	416	15,3
Азот	77,5	1360	17,6
Аргон	87,5	1500	17,2
Кислород	90,6	1660	18,3
Диэтиловый эфир	307	6470	21,1
Четыреххлористый углерод	350	7140	20,4
Бензол	353	7350	20,8
Метиловый спирт	337,7	8380	24,8

групп веществ одну и ту же долю критической температуры. В качестве примера приведем некоторые из этих формул.

Согласно правилу Кларка для температуры плавления приближенно верно соотношение

$$\frac{T_{пл}}{T_к} = 0{,}44,$$

а согласно правилу Гульдберга—Гюи для температуры кипения

$$\frac{T_{кип}}{T_к} = 0{,}64.$$

Правило Трутона—Пикте для теплоты кипения в *ккал/кмоль* имеет вид

$$\frac{\mu r}{T_{кип}} = 20.$$

Насколько точно выполняется это правило, можно видеть из табл. 7.3.

Указанные «правила», а также другие зависимости подобного рода являются приближенными и выполняются с удовлетворительной точностью только для некоторых групп термодинамически подобных веществ.

8.1. ИСПАРЕНИЕ И КОНДЕНСАЦИЯ

Испарение жидкости. Равновесный фазовый переход от жидкого состояния к газообразному при данном давлении, т. е. из точки *1* на левой ветви пограничной кривой в соответствующую тому же давлению точку *2* на правой ветви ее (рис. 8.1), происходит, как это было показано в § 3.4, при вполне определенной температуре и изображается прямолинейным участком изотермы *1—2*.

С молекулярной точки зрения, переход от жидкости к пару состоит в испарении жидкости, т. е. в вылете некоторой доли находящихся в тепловом движении молекул вещества за пределы жидкой фазы.

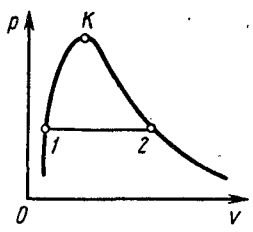


Рис. 8.1. Равновесный фазовый переход из жидкого состояния (точка *1*) в газообразное (точка *2*)

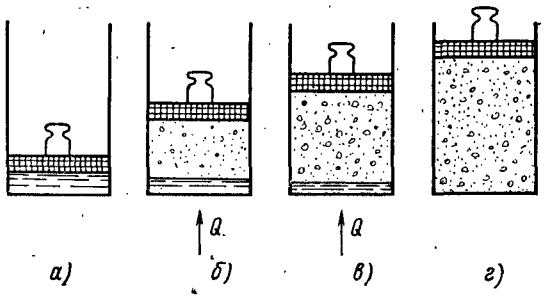


Рис. 8.2. Стадии процесса испарения жидкости

Предположим, что в закрытом сосуде (например, в цилиндре под поршнем) находится жидкость (рис. 8.2, *а*); это состояние изображается на фазовой диаграмме точкой *1* (рис. 8.1). Если жидкости сообщить некоторое количество теплоты, то часть жидкости испарится, т. е. перейдет в газообразное состояние (в пар, рис. 8.2, *б*). Последовательность фазового перехода жидкости в пар схематически показана на рис. 8.2.

Давление и температура жидкости и пара при равновесном фазовом переходе не изменяются; полный объем, занимаемый паром и жидкостью, растет по мере перехода из состояния в точке *1* в состояние, соответствующее точке *2*, вследствие меньшей плотности паровой фазы по сравнению с жидкой. Вылетающие из жидкости молекулы заполняют свободное пространство над поверхностью жидкости; их совокупность и образует насыщенный пар [1]. Часть вылетевших молекул вследствие теплового движения снова возвращается в жидкость. Между переходом молекул из жидкости в пар и обратным переходом молекул из пара в жидкость устанавливается динамическое равновесие, в результате которого плотность молекул над жидкостью, а следовательно, и давление насыщенного пара принимают при данной температуре вполне определенные величины. С изменением температуры равновесие смещается, вызывая соответствующие изменения плотности и давления насыщенного пара.

Испарение жидкости происходит не только со свободной поверхности, но и внутрь паровых пузырьков, которые при определенных условиях образуются в самой жидкости. Если образование паровых пузырьков возможно, они возникают в жидкости в больших количествах, а так как суммарная по-

[1] В открытом сосуде над поверхностью жидкости также находится насыщенный пар в виде тонкого парового слоя.

верхность их во много раз превосходит свободную поверхность жидкости, то испарение внутрь паровых пузырьков приобретает преобладающее значение.

Паровые пузырьки образуются прежде всего на стенках поверхности нагрева, где имеются выступы или впадины шероховатости (рис. 8.3, 8.4). Раз образовавшись, паровой пузырек становится центром испарения жидкости. Размеры парового пузырька по мере испарения в него жидкости растут, вследствие чего увеличивается пропорциональная объему пузырька подъемная сила, под действием которой пузырек после того, как достигнет определенного размера, характеризуемого так называемым отрывным диаметром, отрывается от стенки и, преодолевая силы гидродинамического сопротивления окружающей жидкости, всплывает наверх, на поверхность жидкости, и лопается. Вместо всплывшего пузырька на том же месте сразу или через некоторое время образуется новый паровой пузырек. Путем движения паро-

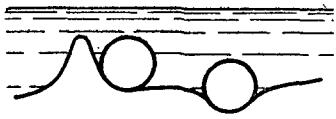


Рис. 8.3. Образование паровых пузырьков на поверхности нагрева

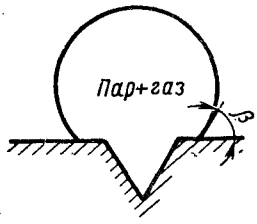


Рис. 8.4. Образование парового пузырька во впадине

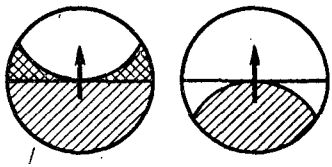


Рис. 8.5. К зависимости давления насыщенного пара от кривизны поверхности раздела фаз

вых пузырьков из нижних слоев жидкости к поверхности ее осуществляется непрерывное поступление образующихся внутри жидкости паров в пространство над жидкостью.

Кипение жидкости. Процесс интенсивного парообразования, происходящий во всем объеме жидкости, с образованием большого числа паровых пузырьков называется *кипением жидкости*. При равновесном процессе кипения температура жидкости и давление, под которым она находится, должны удовлетворять условию $p = p_s(T)$; для поддержания постоянной температуры к жидкости должна подводиться теплота в количестве, равном теплоте испарения.

Температурой насыщения T_s жидкости при данном внешнем давлении называют *температуру, при которой давление насыщенного пара жидкости (над плоской поверхностью ее) равно внешнему давлению.*

Обычно во всех жидкостях содержатся в растворенном состоянии воздух и другие газы [1]; такие жидкости закипают, как только температура их при нагревании достигает температуры кипения. В тех случаях, когда жидкость не содержит растворенных газов, кипение жидкости начинается при несколько большей температуре, чем та, которая соответствует равенству давления насыщенных паров и внешнего давления, т. е. жидкость к моменту начала кипения оказывается перегретой.

Явление перегрева кипящей жидкости имеет следующее объяснение. Внутри образовавшегося в жидкости парового пузырька давление насыщенного пара из-за действия сил молекулярного притяжения будет меньше давления насыщенного пара над плоской поверхностью при той же температуре. Это ясно из следующих элементарных соображений.

Вылет молекул из жидкости при сильно вогнутой поверхности сопряжен с преодолением дополнительного по сравнению со случаем плоской поверхности притяжения молекул, находящихся в густо заштрихованной области (рис. 8.5, радиус круга равняется радиусу действия молекулярных сил).

[1] Кроме того, газы могут быть адсорбированы стенками сосуда.

Поэтому из жидкости могут вылететь сравнительно более быстрые молекулы, вследствие чего общее число испарившихся в единицу времени молекул уменьшится, а плотность молекул и давление в паровой фазе окажутся меньшими по сравнению с теми, что были бы над плоской поверхностью раздела.

При выпуклой поверхности жидкости испарение, наоборот, будет облегчено из-за уменьшения числа молекул, притяжение которых надо преодолеть; вследствие этого давление насыщенного пара над выпуклой поверхностью жидкости, например, над каплей, будет больше, чем над плоской поверхностью. Когда температура жидкости достигает температуры кипения и давление насыщенного пара над поверхностью жидкости в сосуде (которая из-за сравнительно больших размеров сосуда не отличается сколько-нибудь заметно от плоской) становится равным внешнему давлению, давление насыщенного пара внутри паровых пузырьков в жидкости всегда меньше, чем давление насыщенного пара над плоской поверхностью, будет ниже внешнего давления, и поэтому такой паровой пузырек, если он каким-либо образом и возник внутри жидкости, будет раздавлен превосходящим внешним давлением.

Для возможности образования и существования в жидкости парового пузырька необходимо, чтобы давление насыщенного пара p внутри пузырька стало равным общему давлению на пузырек, которое складывается из: 1) внешнего давления p' на жидкость; 2) капиллярного давления p_σ, обусловленного действием сил поверхностного натяжения на границе парового пузырька с жидкостью и равного, как было показано в § 4.6, для сферического пузырька $2\sigma/a$; 3) гидростатического давления $h\rho g$, которым мы вследствие малости глубины h в дальнейшем пренебрегаем:

$$p'' = p' + \frac{2\sigma}{a},$$

где a — радиус пузырька.

Так как давление насыщенного пара есть возрастающая функция температуры, то для того, чтобы давление насыщенного пара в пузырьке достигло необходимой величины, температура жидкости у нагреваемых стенок сосуда (на которых образуются паровые пузырьки) должна повыситься по сравнению с температурой насыщения T_s при данном внешнем давлении на некоторую положительную величину ΔT, такую, при которой удовлетворялось бы приведенное соотношение для p''.

Положительную величину ΔT, равную разности температуры T кипения жидкости при данном внешнем давлении и температуры T_s, при которой давление насыщенных паров жидкости равно внешнему давлению, называют *степенью перегрева* жидкости при кипении.

Степень перегрева ΔT не может превысить некоторое предельное значение, соответствующее образованию паровых пузырьков по всему объему жидкости.

Перегрев жидкости является необходимым условием кипения; без перегрева возникновение паровых пузырьков в чистой жидкости невозможно. При наличии в жидкости растворенного воздуха или других газов испарение происходит в воздушные пузырьки, вследствие чего действие сил поверхностного натяжения оказывается компенсированным и не сказывается на кипении, в частности не приводит к заметному перегреву жидкости.

Конденсация пара. Сжатие насыщенного пара, производимое без отвода теплоты, может в зависимости от начальных условий сопровождаться как конденсацией пара, т. е. превращением его в жидкость, так и, наоборот, переходом пара из насыщенного состояния в ненасыщенное. При отводе теплоты сжатие насыщенного пара всегда приводит к конденсации пара.

Равновесная конденсация насыщенного пара при данном постоянном внешнем давлении будет согласно условиям (4.2) равновесия фаз протекать при неизменной температуре; графически этот процесс изображается отрез-

ком *2—1* изотермы на рис. 8.1. Количество отводимой при этом теплоты равняется теплоте испарения жидкости в тех же условиях.

Явление конденсации, противоположно процессу испарения жидкости и заключается в образовании по всему объему, занимаемому насыщенным паром, капелек жидкости, размеры которых по мере сжатия пара растут.

Образование капелек жидкости происходит особенно интенсивно, если в паре имеются пылинки или электрические заряженные частицы (в частности, ионы), которые могут служить центрами конденсации. В этом случае, наиболее типичном для обычных условий, достаточно небольшого сжатия насыщенного пара, чтобы началась его конденсация.

Если посторонние центры конденсации отсутствуют, то сжатие насыщенного пара до определенного предела не приводит к образованию капелек жидкости, т. е. имеет место задержка конденсации. Причина этого заключается в следующем.

Равновесное давление пара над маленькой капелькой всегда больше, чем над плоской поверхностью жидкости, вследствие чего пар, являющийся насыщенным по отношению к плоской поверхности, по отношению к маленькой жидкой капельке является ненасыщенным. Поэтому маленькая капелька жидкости, если она образуется в сосуде, где имеется насыщенный (по отношению к плоской поверхности) пар, не будет находиться в равновесии с последним и испарится. Чтобы капелька не испарялась, необходимо давление пара довести, например сжатием его, до значения давления паров, насыщающих пространство над капелькой данного размера; в этот момент между капелькой и паром установится равновесие, а при дальнейшем сжатии пара начнется его конденсация на капельке, результатом чего будет рост последней.

Таким образом, конденсация насыщенного пара при отсутствии посторонних центров конденсации начинается лишь после того, как в нем образовались капельки вполне определенных размеров; капельки, имеющие эти критические размеры (радиус a) и находящиеся в равновесии с паром, называют *зародышевыми*.

Условия равновесия жидкой и газообразной фаз при наличии поверхностного натяжения. Условия равновесия жидкой и газообразной фаз, выведенные в § 4.1, относились по существу к тому случаю, когда количества обеих фаз, или, лучше сказать, объемы обеих фаз, были бесконечно велики, поэтому поверхность раздела обеих фаз могла рассматриваться как плоская. При плоской поверхности раздела фаз поверхностное натяжение не проявляет своего действия, вследствие чего оно и не входит в этом случае в условия равновесия.

Противоположным случаем является равновесие незначительной по размерам жидкой капли в большом объеме газообразной фазы, или равновесное существование парового пузырька в массе жидкости.

Рассмотрим сначала равновесное сосуществование жидкой сферической капли радиуса a с паровой фазой.

В соответствии со сказанным в § 4.6 энергия Гиббса жидкой капли радиуса a

$$\Phi^{(1)} = \varphi_{\infty}^{(1)} G^{(1)} + \sigma\Omega,$$

где $G^{(1)}$ — масса капли, равная $4\pi a^3/3v'$; Ω — наружная поверхность капли, равная $4\pi a^2$; $\varphi_{\infty}^{(1)}$ — химический потенциал жидкой фазы в обычном смысле (т. е. при бесконечно большом объеме жидкой фазы).

Энергия Гиббса системы, состоящей из жидкой капли и паровой фазы,

$$\Phi = \Phi^{(1)} + \Phi^{(2)},$$

где $\Phi^{(2)}$ — энергия Гиббса паровой фазы.

Рассмотрим состояние равновесия этой системы. Если внешнее давление p' (совпадающее в данном случае с давлением паровой фазы) и температура T',

при которых находится система, постоянны, то условие равновесия $d\Phi = 0$ имеет вид

$$dU^{(1)} + dU^{(2)} - T'(dS^{(1)} + dS^{(2)}) + p'(dV^{(1)} + dV^{(2)}) + \varphi_\infty^{(1)} dG^{(1)} + \varphi^{(2)} dG^{(2)} = 0.$$

Имея в виду, что

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

причем для жидкой фазы в соответствии со сказанным в § 4.6

$$\left(\frac{\partial U^{(1)}}{\partial V^{(1)}}\right)_S = -p^{(1)} = -\left(p' - \frac{2\sigma}{a}\right),$$

находим

$$dU^{(1)} + dU^{(2)} = T^{(1)} dS^{(1)} + T^{(1)} dS^{(2)} - \left(p' - \frac{2\sigma}{a}\right) dV^{(1)} - p' dV^{(2)}.$$

Принимая во внимание далее, что вследствие постоянства общей массы системы

$$dG^{(2)} = -dG^{(1)},$$

из условия равновесия получим

$$\frac{2\sigma}{a} dV^{(1)} + (\varphi_\infty^{(1)} - \varphi^{(2)}) dG^{(1)} = 0.$$

Но для капли

$$dV^{(1)} = 4\pi a^2 da;$$

$$dG^{(1)} = \frac{4\pi a^2}{v^{(1)}} da.$$

Поэтому последнее соотношение может быть переписано в виде

$$\left(\varphi_\infty^{(1)} - \varphi^{(2)} + \frac{2\sigma v^{(1)}}{a}\right) da = 0$$

или, так как $da \neq 0$,

$$\varphi^{(2)} - \varphi_\infty^{(1)} = \frac{2\sigma v^{(1)}}{a}. \tag{8.1}$$

В случае, когда в жидкости находится сферический паровой пузырек радиуса a, условия равновесия парового пузырька с жидкой фазой приводятся, как нетрудно показать, к виду

$$\varphi_\infty^{(2)} - \varphi^{(1)} = \frac{2\sigma v^{(2)}}{a},$$

вполне аналогичному виду выражения (8.1). В этих уравнениях $\varphi_\infty^{(1)}$ — значение химического потенциала жидкой фазы при плоской поверхности раздела фаз и внешнем давлении p', равном давлению паровой фазы, а $\varphi_\infty^{(2)}$ — химический потенциал газообразной фазы при плоской поверхности раздела и внешнем давлении p', равном давлению жидкой фазы. Благодаря этому при дифференцировании выражения для Ф величину $\varphi_\infty^{(1)}$ можно было считать не зависящей от $G^{(1)}$, а $\varphi_\infty^{(2)}$ — от $G^{(2)}$.

Возьмем вместо $\varphi_\infty^{(1)}$ и $\varphi_\infty^{(2)}$ действительные значения химических потенциалов жидкой и газообразной фаз при данной температуре и соответствующих давлениях каждой из фаз, равные $\varphi^{(1)}(p^{(1)}, T)$ и $\varphi^{(2)}(p^{(2)}, T)$.

Учитывая, что

$$p^{(1)} - p^{(2)} = \frac{2\sigma}{a},$$

и разлагая $\varphi^{(1)}(p^{(1)}, T)$ в ряд по степеням $p^{(1)} - p^{(2)}$, а $\varphi^{(2)}(p^{(2)}, T)$ в ряд по степеням $p^{(2)} - p^{(1)}$, получим

$$\varphi^{(1)}(p^{(1)}, T) = \varphi^{(1)}(p^{(2)}, T) + v^{(1)}(p^{(1)} - p^{(2)}),$$

$$\varphi^{(2)}(p^{(2)}, T) = \varphi^{(2)}(p^{(1)}, T) + v^{(2)}(p^{(2)} - p^{(1)}),$$

где

$$\varphi^{(1)}(p^{(2)}, T) = \varphi_\infty^{(1)}, \quad \varphi^{(2)}(p^{(1)}, T) = \varphi_\infty^{(2)}.$$

Заменив разность $p^{(1)} - p^{(2)}$ через $2\sigma/a$, находим

$$\varphi_\infty^{(1)} = \varphi^{(1)}(p^{(1)}, T) - v^{(1)}\frac{2\sigma}{a};$$

$$\varphi_\infty^{(2)} = \varphi^{(2)}(p^{(2)}, T) + v^{(2)}\frac{2\sigma}{a}.$$

Подставив найденное значение $\varphi_\infty^{(1)}$ в уравнение (8.1), получим

$$\varphi^{(1)}(p^{(1)}, T) = \varphi^{(2)}(p^{(2)}, T).$$

К такому же результату мы придем, подставив вместо $\varphi_\infty^{(2)}$ его значение в уравнение для $\varphi_\infty^{(2)} - \varphi^{(1)}$.

Из полученного уравнения следует, что при отличающейся от плоской поверхности раздела фаз в состоянии равновесия химические потенциалы каждой из фаз, отнесенные к собственному давлению данной фазы и общей для обеих фаз температуре, имеют равное значение.

Таким образом, условия равновесия фаз при наличии поверхностного натяжения имеют вид

$$T^{(1)} = T^{(2)}; \quad p^{(1)} - p^{(2)} = \frac{2\sigma}{a}; \quad \varphi^{(1)}(p^{(1)}, T) = \varphi^{(2)}(p^{(2)}, T). \tag{8.2}$$

Давление пара над искривленной поверхностью жидкости. Продифференцировав уравнение (8.1) по давлению p при $T = \text{const}$ и учитывая, что согласно выражению (3.25) $(\partial\varphi/\partial p)_T = v$, получим (обозначив $v^{(2)} = v''$; $v^{(1)} = v'$)

$$v'' - v' = -\frac{2v'\sigma}{a^2}\left(\frac{\partial a}{\partial p}\right)_T + \frac{2\sigma}{a}\left(\frac{\partial v'}{\partial p}\right)_T.$$

Для жидкостей величина $(\partial v'/\partial p)_T$ настолько мала, что член $\frac{2\sigma}{a}\left(\frac{\partial v'}{\partial p}\right)_T$ можно считать равным нулю. При температурах, не очень близких к критической, v' много меньше v'', причем v'' при сравнительно малых давлениях пара можно положить равным RT/p.

Следовательно, в указанном приближении

$$\left(\frac{\partial a}{\partial p}\right)_T = -\frac{RT}{2v'\sigma}\cdot\frac{a^2}{p}.$$

Проинтегрировав это уравнение и учитывая, что при $a \to \infty$, p равно давлению насыщенного пара над плоской поверхностью жидкости p_s, получим

$$p'' = p_s e^{\frac{2v'\sigma}{RTa}}. \tag{8.3}$$

Из этой формулы видно, что *давление пара над жидкой каплей, находящейся в равновесии с паром, больше давления насыщенного пара над плоской поверхностью жидкости в* $e^{2v'\sigma/RTa}$ *раз.*

Давление в паровом пузырьке, находящемся в равновесии с жидкостью, согласно общей формуле (4.17) всегда больше давления жидкости на величину $2\sigma/a$, т. е.

$$p'' = p' + \frac{2\sigma}{a}. \tag{8.4}$$

В заключение покажем, каким образом формула (8.3) для равновесного давления пара над жидкой каплей может быть получена методом циклов.

Положим, что имеются два сообщающихся сосуда. Один из них является капилляром; вверху эти сосуды соединены камерой, в которой может перемещаться поршень (рис. 8.6).

Уровень жидкости в капиллярном сосуде в том случае, когда она смачивает стенки сосуда, будет выше, чем в правом широком сосуде, на высоту h. На высоте h давление насыщенного пара p'' в правом сосуде вследствие действия силы тяжести будет меньше и согласно барометрической формуле

$$p'' = p_s e^{-\frac{gh}{\kappa T}}.$$

Это давление должно быть в точности равно давлению насыщенного пара над вогнутым мениском жидкости в левом сосуде.

Действительно, если бы эти давления не были равны, то на поршень I действовали бы с обеих сторон разные силы, разность которых можно было бы использовать для совершения полезной внешней работы. В частности, снабдив сосуд и поршень клапанами, можно было бы осуществить периодически действующую машину, приводимую в движение разностью давлений пара в левом и правом сосудах. Такая машина производила бы положительную работу в результате охлаждения окружающей сосуды среды, т. е. представляла бы собой вечный двигатель второго рода, что согласно второму началу термодинамики невозможно; поэтому давления насыщенного пара в левом и правом сосудах на одной и той же высоте не могут быть различными.

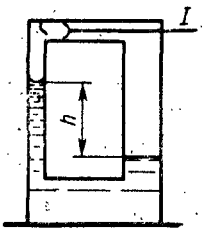


Рис. 8.6. К выводу формулы для давления насыщенного пара над жидкой каплей методом циклов

Из условия равновесия на поверхности жидкости в левом сосуде следует далее, что сумма всех сил, действующих сверху вниз и снизу вверх на эту поверхность, равна нулю, т. е. сила поверхностного натяжения уравновешивает разность гидростатических давлений жидкого и парового столбов высотой h:

$$gh\left(\frac{1}{v'} - \frac{1}{v''}\right) = \frac{2\sigma}{|a|}.$$

Так как $v'' \gg v'$, то величину в скобке можно принять равной $1/v'$.

С помощью полученного соотношения выражение для p преобразуется к виду, полностью совпадающему (учитывая отрицательный знак радиуса кривизны жидкого мениска, т. е. $a < 0$) с формулой (8.3).

Степень перегрева жидкости при кипении и переохлаждения пара при конденсации. С помощью уравнения (4.15) можно определить, как будет изменяться при постоянном давлении одной из фаз температура фазового перехода с изменением радиуса кривизны поверхности раздела.

Предположим, что поверхность раздела, бывшая вначале плоской, претерпела небольшое искривление, так что радиус кривизны ее стал равным a (т. е. изменился от ∞ до a), причем внешнее давление на жидкую фазу не изменилось.

Так как по предположению давление p' жидкой фазы одинаково до искривления поверхности и после него, то согласно уравнению (4.15) температура, имеющая для обеих сосуществующих фаз одно и то же значение, должна измениться; равным образом изменится и давление второй фазы. Температура находящихся в равновесии фаз при искривленной поверхности раздела будет равна $T_s + \Delta T$, где T_s — температура тех же фаз при равновесии на плоской поверхности раздела, а давление второй фазы $p^{(2)}$ станет равным $p_s + 2\sigma/a$.

Подставив значения $\Delta p^{(1)} = 0$ и $\Delta p^{(2)} = 2\sigma/a$ в уравнение (4.15), получим

$$\Delta T = \frac{2\sigma v'' T}{ra}. \qquad (8.5)$$

Формула (8.5) относится к паровому пузырьку, находящемуся в равновесии с жидкостью; v'', r, σ — значения объема насыщенного пара, теплоты испарения и коэффициента поверхностного натяжения при температуре T_s (т. е. до изменения кривизны поверхности).

Так как величина a положительна, то $\Delta T > 0$, т. е. жидкая фаза должна быть перегрета на ΔT градусов.

В случае изменения кривизны поверхности раздела фаз в условиях постоянного давления газообразной фазы формула для изменения равновесной температуры фаз имеет следующий вид:

$$\Delta T = \frac{R\sigma v' T}{ra}. \qquad (8.6)$$

В рассматриваемом случае $a < 0$, поэтому $\Delta T < 0$.

Формула (8.5) может быть применена для определения степени перегрева жидкости, не содержащей растворенных в ней газов и кипящей в условиях постоянного, например атмосферного, давления на жидкость. При этом нужно иметь в виду, что образующиеся на стенках сосуда паровые пузырьки имеют радиус той же величины, что и выступы (впадины), шероховатости нагреваемых стенок сосуда.

Таблица 8.1

Максимальная степень перегрева жидкости

Жидкость	Давление p в *бар*	Температура насыщения T_s в °К	Степень перегрева $\Delta T = T - T_s$
н-гексан ($p_к$ = 30,3 *бар*, $T_к$ = 508,0° К)	1,0	342,0	113,6
	8,0	430,0	36,5
	16,6	468,3	13,5
	20,3	480,8	6,6
Циклогексан ($p_к$ = 40,4 *бар*, $T_к$ = 573,3° К)	1,0	353,8	138,0
	7,2	437,3	62,5
	11,1	462,1	42,2
	21,6	505,9	12,4
	25,5	518,0	5,3

Степень перегрева жидкостей может достигать при нормальном давлении несколько десятков и даже сотен градусов. В табл. 8.1 приведены экспериментальные данные для максимальной степени перегрева некоторых углеводородов при различных значениях давления на жидкость.

Состояние перегретой жидкости является, как мы уже знаем из § 4.1, метастабильным. Интересно отметить, что экспериментальное изучение перегретых жидкостей показало, что свойства перегретой жидкости близки к свойствам жидкости, находящейся при той же температуре в равновесии со своим насыщенным газом; так, например, теплоемкость c_p перегретой жидкости отличается от значения теплоемкости жидкости на линии насыщения не более, чем на 10%.

Формула (8.6) позволяет вычислить степень переохлаждения пара при конденсации его в условиях неизменного давления.

Формулы (8.5) и (8.6) могут быть получены также из уравнений (8.1) и (8.2), выражающих условия равновесия фаз при искривленной поверхности раздела. Продифференцировав эти уравнения по T при $p = \text{const}$ и имея в виду, что $(\partial\varphi/\partial T)_p = -s$, $a_0 = \infty$, после несложных преобразований придем к выражениям (8.5) и (8.6).

Размеры зародышей новой фазы. Если в одной из фаз вещества образуется некоторое количество новой фазы, то энергия Гиббса всей системы изменяется на величину, состоящую из двух членов, первый из которых равняется произведению разности химических потенциалов новой и первоначальной фаз на количество образующейся новой фазы, а второй обусловлен поверхностной энергией и равен произведению поверхностного натяжения на площадь поверхности раздела фаз. Так, например, при образовании в паро-

вой фазе жидкой сферической капельки энергия Гиббса системы изменится на величину

$$\Delta\Phi = (\varphi_\infty^{(1)} - \varphi^{(2)})\,\Delta G^{(1)} + \sigma\Omega.$$

Но

$$\Delta G^{(1)} = \frac{4}{3}\cdot\frac{\pi}{v'}a^3;\ \Omega = 4\pi a^2,$$

поэтому

$$\Delta\Phi = \frac{4\pi}{3}(\varphi_\infty^{(1)} - \varphi_\infty^{(2)})\frac{a^3}{v^{(1)}} + 4\pi\sigma a^2.$$

Химический потенциал паровой фазы справа от точки A (рис. 8.7), отвечающей равновесию жидкой и паровой фаз при данной температуре, больше химического потенциала жидкой фазы, поэтому $\varphi^{(1)} - \varphi^{(2)} < 0$. Однако, если a мало, то второй член в выражении для $\Delta\Phi$ будет преобладать,

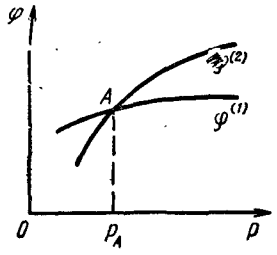


Рис. 8.7. Зависимость химических потенциалов жидкой и газообразной фаз от давления при p = const

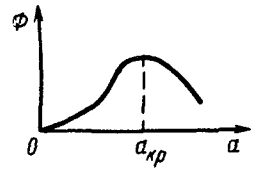


Рис. 8.8. Зависимость энергии Гиббса системы, состоящей из паровой фазы и находящейся в ней жидкой капельки, от радиуса капельки

поэтому $\Delta\Phi$ будет иметь положительный знак, т. е. образование жидкой капли очень малого размера будет приводить к возрастанию энергий Гиббса (рис. 8.8). Возрастание Φ будет продолжаться до тех пор, пока первый и второй члены в выражении для $\partial\Phi/\partial a$ не сравняются, т. е. пока a не достигнет такого значения $a_{кр}^{(1)}$, при котором

$$\frac{12\pi}{3}(\varphi_\infty^{(1)} - \varphi_\infty^{(2)})\frac{(a_{кр}^{(1)})^3}{v^{(1)}} + 8\pi\sigma(a_{кр}^{(1)})^2 = 0.$$

При $a > a_{кр}^{(1)}$ энергия Гиббса убывает.

При образовании парового пузырька в жидкой фазе энергия Гиббса возрастает на величину

$$\Delta\Phi = \frac{4\pi}{3}(\varphi_\infty^{(2)} - \varphi_\infty^{(1)})\frac{a^3}{v^{(2)}} + 4\pi\sigma a^2.$$

В этом случае первый член также отрицателен: это ясно из того, что образование паровой фазы в жидкой характеризуется состояниями слева от точки A на рис. 8.7, где $\varphi^{(2)} < \varphi^{(1)}$. Как и ранее, энергия Гиббса с ростом a сначала возрастает (при $a < a_{кр}^{(2)}$), достигает максимума при $a = a_{кр}^{(2)}$ и затем убывает; $a_{кр}^{(1)}$ и $a_{кр}^{(2)}$ представляют собой радиусы капельки жидкости и парового пузырька, находящихся в равновесии соответственно с паровой и жидкой фазами. Жидкие капельки и паровые пузырьки размером $a_{кр}^{(1)}$ и $a_{кр}^{(2)}$ называются, как уже отмечалось ранее, зародышами новой фазы.

Значения $a_{кр}^{(1)}$ и $a_{кр}^{(2)}$ определяются условием $d\Phi = 0$, т. е. соответствуют точке максимума энергии Гиббса, рассматриваемой как функция радиуса зародыша новой фазы, и равняются, как ясно из предыдущего,

$$a_{кр}^{(1)} = \frac{2\sigma v^{(1)}}{\varphi_\infty^{(2)} - \varphi_\infty^{(1)}};\ a_{кр}^{(2)} = \frac{2\sigma v^{(2)}}{\varphi_\infty^{(1)} - \varphi_\infty^{(2)}}.$$

Здесь, как и ранее, $\varphi_{\infty}^{(1)}$ — химический потенциал жидкой фазы, отнесенный к давлению $p = p^{(2)}$ паровой фазы, а $\varphi_{\infty}^{(2)}$ — химический потенциал паровой фазы, отнесенный к давлению $p = p^{(1)}$ жидкой фазы.

Из разложения химических потенциалов $\varphi^{(1)}$, $\varphi^{(2)}$ в ряд по степеням $p - p_s$ при $T = \text{const}$ имеем

$$\varphi^{(j)}(p^{(j)}, T) = \varphi^{(j)}(p_s, T) + v^{(j)}(p^j - p_s), \tag{8.7}$$

где j принимает значения 1; 2.

Так как $\varphi^{(1)}(p_s, T) = \varphi^{(2)}(p_s, T)$, то

$$\varphi_{\infty}^{(2)} - \varphi_{\infty}^{(2)} = (v'' - v')(p^{(2)} - p_s); \quad \varphi_{\infty}^{(1)} - \varphi_{\infty}^{(1)} = -(v'' - v')(p^{(1)} - p_s)$$

и, следовательно,

$$a_{кр}^{(1)} = \frac{2\sigma v'}{(v'' - v')(p^{(2)} - p_s)}; \quad a_{кр}^{(2)} = -\frac{2\sigma v''}{(v'' - v')(p^{(1)} - p_s)}. \tag{8.8}$$

Работа обратимого образования сферического зародыша новой фазы $l'^{,(j)}_{\min}$ в условиях $T = \text{const}$, $V = \text{const}$

$$l'^{,(j)}_{\min} = -(p^{(j)} - p)\frac{4}{3}\pi a^{(j)3} + 4\pi a^{(j)2}\sigma.$$

До образования зародыша объем исходной фазы был равен $V + V^{(j)}$ $\left(\text{где } V^{(j)} = \frac{4}{3}\pi a^{(j)3}\right)$, а давление p; после образования зародыша объем остался тот же, а давление в той области пространства, где появился зародыш, стало равным $p^{(j)}$, т. е. увеличилось на $p^{(j)} - p$. Соответственно этому была затрачена работа $-\int V^{(j)}dp = -(p^{(j)} - p)\frac{4}{3}\pi a^{(j)3}$, составившая первый член в выражении для $l'^{,(j)}$; кроме того, в выражение $l'^{,(j)}_{\min}$ вошла поверхностная энергия $4\pi a^{(j)2}\sigma$.

Так как

$$p^{(j)} - p = \frac{2\sigma}{a^{(j)}},$$

то выражение для $l'^{,(j)}_{\min}$ приводится к виду

$$l'^{,(j)}_{\min} = \frac{16\pi\sigma^3}{3(p^{(j)} - p)^2}. \tag{8.9}$$

При равновесии зародыша с основной фазой

$$\varphi(p, T) = \varphi^{(j)}(p^{(j)}, T).$$

Аналогично выражению (8.7) имеем

$$\varphi(p, T) = \varphi(p_s, T) + v(p - p_s);$$

$$\varphi^{(j)}(p^{(j)}, T) = \varphi^{(j)}(p_s, T) + v^{(j)}(p - p_s),$$

а так как $\varphi(p_s, T) = \varphi^{(j)}(p_s, T)$, то

$$v(p - p_s) = v^{(j)}(p^{(j)} - p_s).$$

Это соотношение справедливо в том случае, если основная фаза перегрета или переохлаждена незначительно. С его помощью величина $(p^{(j)} - p)$ может быть представлена в виде

$$[p_s + (p^{(j)} - p_s)] - [p_s + (p - p_s)] = -\left(1 - \frac{v}{v^{(j)}}\right)(p - p_s).$$

Вследствие этого формула (8.9) принимает вид

$$l'^{,(j)}_{\min} = \frac{16\pi\sigma^3 v^{(j)}}{3(v - v^{(j)})^2(p - p_s)^2}.$$

Убедимся теперь, что для рассматриваемого состояния равновесия зародыша новой фазы с основной фазой справедлива формула Клапейрона—Клаузиуса.

Предположим, что радиус зародыша изменяется на величину da; для того чтобы система оставалась в равновесии, температура и давление основной фазы должны измениться соответственно на dT и dp (а давление внутри зародыша на $dp^{(j)}$), так, чтобы выполнялось равенство

$$\varphi(p+dp, T+dT) = \varphi^{(j)}(p^{(j)}+dp^{(j)}, T+dT);$$

причем

$$p+dp-(p^{(j)}+dp^{(j)}) = \frac{2\sigma}{a+da}.$$

Разложив φ и $\varphi^{(j)}$ в ряд по степеням dp и dT и учитывая, что в начальном состоянии $\varphi(p, T) = \varphi^{(j)}(p^{(j)}, T)$, получим

$$vdp - v^{(j)}dp^{(j)} + \frac{r}{T}dT = 0,$$

где r — теплота перехода из основной фазы в фазу зародыша.

Так как

$$dp - dp^{(j)} = -\frac{2\sigma}{a^2}da,$$

то из полученного соотношения между dp, $dp^{(j)}$ и dT следует

$$(v-v^{(j)})dp + \frac{r}{T}dT - \frac{2\sigma v^{(j)}}{a^2}da = 0;$$

$$(v-v^{(j)})dp^{(j)} + \frac{r}{T}dT - \frac{2\sigma v}{a^2}da = 0.$$

Из этих уравнений вытекает, что при $a = \text{const}$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_a = \left(\frac{\partial p^{(j)}}{\partial T}\right)_a = \frac{r}{T(v^{(j)}-v)},$$

т. е. уравнение Клапейрона—Клаузиуса сохраняет свою силу.

Воспользовавшись вытекающим из этой формулы для малых степеней перегрева или переохлаждения соотношением

$$(p-p_s) = \frac{r(T-T_s)}{T_s(v-v^{(j)})},$$

получим также

$$l'^{(j)}_{\min} = \frac{16\pi\sigma^3 v^{(j)2} T_s^2}{3r^2(T-T_s)^2}.$$

Так как $l'^{(j)} > 0$, то до образования зародыша основная фаза находится в метастабильном состоянии.

Величина работы образования зародыша новой фазы $l'^{(j)}_{\min}$ является в этом смысле мерой устойчивости исходной метастабильной фазы.

Приведенные выше выражения для $l'^{(j)}_{\min}$ относятся к сравнительно слабо перегретой жидкости или к слабо переохлажденному пару.

Воспользовавшись полученными выше результатами, можно с достаточной полнотой описать процесс конденсации пара и кипения жидкости.

Если в паровой фазе образовалась жидкая капелька радиусом $a^{(1)}_{кр}$, то такая капелька будет находиться в равновесии с окружающим ее паром, причем давление пара p будет связано с $a^{(1)}_{кр}$ соотношением (8.3); однако это равновесие не будет устойчивым, вследствие чего с течением времени начнется рост капельки. Для капелек радиуса, большего, чем $a^{(1)}_{кр}$, давление пара оказывается, как это следует из формулы (8.3), слишком высоким.

Давление пара может понизиться за счет конденсации части пара на этих капельках; в результате этого размеры капелек еще более возрастут. Другими словами, по отношению к капелькам радиуса, большего, чем $a_{кр}^{(1)}$, пар давления p будет неустойчив, так что, если поместить подобные капельки в пар, последний начнет конденсироваться на них до полного перехода в жидкую фазу. Рост капелек сверхкритического размера происходит как вследствие присоединения к ним отдельных молекул, так и в результате слияния капелек.

Если начальный размер капельки меньше $a_{кр}^{(1)}$, то такая капелька не может существовать в течение длительного времени и будет быстро уменьшаться в своих размерах до полного исчезновения. Для капелек докритического размера давление пара оказывается слишком низким, чтобы они могли существовать. Таким образом, в системе «пар—капелька» всякий раз возникает нарастающий процесс, который приводит или к постепенному увеличению образовавшихся капелек (при $a > a_{кр}^{(1)}$) до тех пор, пока не образуется одна капля, вбирающая в себя всю жидкую фазу, или же (при $a < a_{кр}^{(1)}$) к уменьшению размеров образовавшихся капелек до их полного испарения.

Неустойчивость паровой фазы, наступающая при $a^{(1)} > a_{кр}^{(1)}$, связана с тем, что энергия Гиббса системы достигает, как мы видели, при $a^{(1)} = a_{кр}^{(1)}$ максимума. Вполне устойчивыми при постоянных T и p являются, как известно, лишь те состояния, которые соответствуют минимуму энергии Гиббса. Поэтому рассмотренное состояние системы в виде жидкой капельки радиусом $a_{кр}^{(1)}$ и пара давления p не будет устойчивым и представляет собой, как уже отмечалось, метастабильное состояние; как только радиус жидкой капельки при данной температуре T и давлении пара p достигнет значения $a_{кр}^{(1)}$, должна начаться спонтанная конденсация пара.

Образование зародышевых капелек, как известно, весьма облегчается, если в паре имеются посторонние центры конденсации. При отсутствии их зародышевые капельки могут образовываться только вследствие флуктуаций плотности паровой фазы, т. е. скопления некоторого (вообще значительного) числа молекул. Малая вероятность подобных флуктуаций обусловливает задержку конденсации до некоторого предела и, как следствие этого, образование перенасыщенного пара с давлением, бо́льшим p_s. Экспериментальное изучение процесса конденсации показало, что степень пересыщения пара, т. е. отношение p/p_s, достигает при нормальных условиях 3—5.

Равным образом в жидкой фазе паровой пузырек радиусом, меньшим, чем $a_{кр}^{(2)}$, будет неустойчив, тогда как по отношению к паровому пузырьку радиуса, большего, чем $a_{кр}^{(2)}$, неустойчивой будет сама жидкость.

Система из паровой фазы и жидкой капельки размером $a_{кр}^{(1)}$ или из жидкой фазы и парового пузырька радиусом $a_{кр}^{(2)}$ является метастабильной; неустойчивость состояния проявляется сразу же, как только в системе возникает жидкая капелька (соответственно паровой пузырек) размера больше критического.

Из выражения для $a_{кр}$ следует, что чем больше давление основной фазы по сравнению с равновесным давлением над плоской поверхностью раздела (т. е. чем больше пересыщен пар или чем сильнее перегрета жидкость), тем меньше критический размер зародыша и тем быстрее может произойти переход начальной фазы во вторую. С удалением метастабильного состояния от состояния равновесия фаз, т. е. с увеличением степени пересыщения пара или степени перегрева жидкости, критический радиус зародыша новой фазы уменьшается, а вероятность появления зародыша размером больше критического возрастает.

Поэтому, когда давление пара настолько увеличится (а в противоположном случае, т. е. при испарении, давление жидкой фазы настолько

уменьшится), что критический размер достигает размера нескольких молекул, вероятность образования зародыша станет практически равной единице (при этом зародыши образуются спонтанно при случайном сближении или, наоборот, удалении нескольких молекул при их беспорядочном тепловом движении). Этим устанавливаются границы возможных значений пересыщения пара и перегрева жидкости.

Критический радиус прямо пропорционален коэффициенту поверхностного натяжения (при $\sigma = 0$, $a_{кр} = 0$). Указанная зависимость объясняет нам, почему мелкие частицы твердого тела (пылинки) при условии, что поверхностное натяжение на границе этих частиц и жидкости меньше, чем на границе жидкости и ее пара, могут служить центрами конденсации.

В тех случаях, когда жидкость смачивает поверхность твердых стенок сосуда, в котором находится жидкая или паровая фаза, кипение жидкости, а соответственно и конденсация насыщенного пара происходят без заметного перегрева жидкости и пересыщения пара (напомним, что жидкость смачивает твердую стенку, т. е. имеет краевой угол меньше $\frac{\pi}{2}$, если поверхностное натяжение жидкости по отношению к пару $\sigma^{ж\text{-}г}$ значительно больше, чем поверхностное натяжение на границе жидкости с твердым телом $\sigma^{ж\text{-}т}$). Это связано с тем, что работа образования жидкой пленки на твердой поверхности тем меньше, чем лучше жидкость смачивает эту поверхность; при полном смачивании образование жидкой пленки вообще не сопряжено с затратой работы.

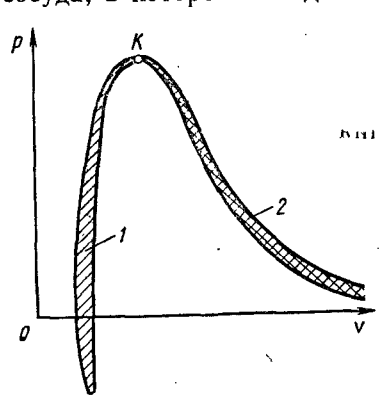


Рис. 8.9. Области перегретой жидкости и пересыщенного пара: *1* — перегретая жидкость; *2* — пересыщенный пар

Вследствие этого в смачивающей стенку жидкости легко образуются разрывы («кавитационные» полости) жидкости у стенки, что и приводит к преимущественному возникновению паровых пузырьков на стенке, а не внутри жидкости; для образования же паровых пузырьков на стенке требуются меньшие степени перегрева, чем для образования их в объеме жидкости. Равным образом облегчается образование зародышей жидкой фазы в насыщенном паре, а при полностью смачивающей стенку жидкости конденсация пара происходит непосредственно на стенках сосуда без образования зародышей и, следовательно, без пересыщения пара.

Уместно отметить, далее, что кроме конденсации пара в сосуде больших размеров может иметь место еще так называемая капиллярная конденсация, происходящая в узких капиллярах, щелях и порах твердого тела при условии, что жидкая фаза смачивает поверхность твердого тела. Так как давление насыщенных паров над вогнутым мениском жидкости, образующимся в капиллярах, меньше, чем над плоской поверхностью, то в капиллярах конденсация пара будет начинаться при давлениях, меньших давления насыщения (по отношению к плоской поверхности).

Метастабильные состояния. Метастабильные состояния жидкой и газообразной фаз заключены соответственно между левой ветвью пограничной кривой, левой ветвью спинодали [т. е. кривой, уравнение которой есть $(\partial p/\partial v)_T = 0$)] и между правыми ветвями указанных кривых (рис. 8.9). Каждая из этих областей является сравнительно узкой. Левая область представляет собой перегретую жидкость, а правая — переохлажденный или, как говорят чаще, пересыщенный пар.

Перегретая жидкость может быть получена быстрым уменьшением (сбросом) давления жидкости. Интересно отметить, что в перегретой жидкости возможны состояния с отрицательным давлением; в этом случае нижней

границей области состояний перегретой жидкости является изотерма предельно низкой температуры, при которой $p < 0$. Пересыщенный пар получается при быстром адиабатическом расширении насыщенного пара.

Существование метастабильных состояний, как ясно из предыдущего, обусловлено тем, что из-за наличия поверхностного натяжения химический потенциал основной фазы в метастабильном состоянии оказывается (до определенного предела) меньшим, чем химический потенциал основной фазы с содержащимися в ней зародышами новой фазы.

Метастабильные состояния перегретой жидкости и насыщенного пара изучены сравнительно мало. Между тем знание свойств перегретой жидкости и пересыщенного пара требуется для расчета многих практических задач. В частности, свойства перегретой жидкости существенно сказываются на характере кипения жидкости, а свойства пересыщенного пара определяют процесс конденсации.

Трудность анализа свойств перегретого пара и пересыщенного пара связана с отсутствием достаточно точного уравнения состояния для метастабильной области вещества. Уравнение Ван-дер-Ваальса, которое качественно описывает метастабильные состояния, для количественных расчетов не всегда пригодно.

Для термодинамического описания метастабильных состояний можно использовать следующие исходные соотношения: условия (8.2) равновесия основной фазы, находящейся в метастабильном состоянии, с зародышами образующейся в ней новой фазы

$$\varphi^{(1)}(p^{(1)}, T) = \varphi^{(2)}(p^{(2)}, T)$$

$$p^{(2)} - p^{(1)} = \frac{2\sigma}{a}$$

и выражение (8.9) для минимальной работы образования зародыша:

$$l'_{\min} = \frac{16\pi\sigma^3}{3(p^{(2)} - p^{(1)})^2}.$$

Значок (2) или (1) у $l'_{\min}$ опущен, поскольку, как это видно из выражения для $l'_{\min}$, работа образования сферического зародыша выражается одинаковым образом как для жидкой, так и для газообразной фаз.

В перегретой жидкости вследствие малой сжимаемости жидкости химический потенциал с достаточной степенью точности может быть представлен суммой двух первых членов разложения его в ряд по степеням $p - p_s$:

$$\varphi^{(1)}(p^{(1)}, T) = \varphi^{(1)}(p_s, T) + v'(p^{(1)} - p_s).$$

В пересыщенном паре, объем которого сильно меняется с давлением, подобная аппроксимация не пригодна. Чтобы получить приемлемое выражение для химического потенциала пересыщенного пара, следует считать его равным

$$\varphi^{(2)}(p^{(2)}, T) = RT \ln p^{(2)} + f(T).$$

Так как при плоской поверхности раздела условие равновесия имеет вид

$$\varphi^{(1)}(p_s, T) = \varphi^{(2)}(p_s, T),$$

то, вычитая его из условия $\varphi^{(1)}(p^{(1)}, T) = \varphi^{(2)}(p^{(2)}, T)$, получим при принятых значениях $\varphi^{(1)}$ и $\varphi^{(2)}$

$$v'(p^{(1)} - p_s) = RT \ln \frac{p^{(2)}}{p_s}.$$

В области метастабильных состояний жидкости перегревы сравнительно малы, поэтому

$$\ln \frac{p^{(2)}}{p_s} \approx \frac{p^{(2)} - p_s}{p_s}, \text{ а } \frac{RT}{p_s} = v'',$$

так что

$$v'(p^{(1)} - p_s) = v''(p^{(2)} - p_s).$$

Разрешив это уравнение относительно $p^{(2)}$, получим

$$p^{(2)} = p_s - (p_s - p^{(1)})\frac{v'}{v''},$$

откуда вычитанием из обеих частей величины $p^{(1)}$ находим

$$p^{(2)} - p^{(1)} = (p_s - p^{(1)})\left(1 - \frac{v'}{v''}\right).$$

С другой стороны, из выражения для $l'_{\min}$ следует, что

$$p^{(2)} - p^{(1)} = \sqrt{\frac{16\pi\sigma^3}{3l'_{\min}}}.$$

Подставив это значение $p^{(2)} - p^{(1)}$ в ранее полученное выражение для $p^{(2)} - p^{(1)}$ и учитывая, что $v' \ll v''$, получим

$$p_s - p^{(1)} = \sqrt{\frac{16\pi\sigma^3}{3l'_{\min}}}.$$

Это уравнение определяет предельное давление перегретой жидкости при данном p_s, т. е. представляет собой уравнение левой ветви спинодали. Однако пользоваться им пока невозможно, так как в правую его часть входит неизвестная величина минимальной работы образования зародыша паровой фазы $l'_{\min}$. Так как $l'_{\min}$ обратно пропорциональна квадрату разности $p^{(2)} - p^{(1)}$, а последняя согласно уравнению Клапейрона—Клаузиуса пропорциональна $r\frac{T^{(2)} - T^{(1)}}{T(v'' - v')}$, то в первом приближении можно принять, что $l'_{\min}$ пропорциональна температуре T; так, например, согласно Фюрту

$$l'_{\min} = 9{,}9kT,$$

где k — константа Больцмана [1].

В этом случае уравнение для левой ветви спинодали примет вид

$$p_s - p^{(1)} = \frac{1{,}32\sigma^{3/2}}{\sqrt{kT}} \qquad (8.10)$$

Сопоставление значений давления, вычисленного по уравнению (8.10), с экспериментальными данными показывает, что это уравнение является достаточно точным и может использоваться для определения спинодали. В критической точке и в ее ближайших окрестностях эта формула силы не имеет.

Чтобы найти уравнение правой ветви спинодали, определяющей предельное состояние пересыщенного пара, воспользуемся приведенным выше соотношением

$$v'(p^{(1)} - p_s) = RT\ln\frac{p^{(2)}}{p_s}.$$

Так как разность давлений $p^{(1)} - p_s$ перегретой жидкости много больше, чем для пересыщенного пара, то без существенной ошибки величину p_s в левой части можно заменить на $p^{(2)}$; но в рассматриваемом случае $p^{(1)} - p^{(2)} = 2\sigma/a$ (где a — абсолютная величина радиуса зародыша жидкой фазы). Выразив $p^{(1)} - p^{(2)}$ через $l'_{\min}$ и учитывая, что $l'_{\min}$, так же как и в случае

[1] Интересно отметить, что $l'_{\min}$ по порядку величины равна разности теплоемкости c_V жидкой и паровой фаз. Действительно, разность $c_p^{ж} - c_p^{п}$, как показывает опыт, с достаточной степенью приближения равняется $5R$; так как $c_V^{п} \approx c_p^{п} - R$, а $c_p^{ж} \approx c_V^{ж}$, то $c_V^{ж} - c_V^{п} \approx 6R$.

Таким образом, $c_V^{ж} - c_V^{п}$ лишь на 40% меньше значения $l'_{\min}$ по Фюрту.

перегретой жидкости, можно представить в виде произведения константы α' на kT, получим следующую формулу для предельной степени пересыщения:

$$\ln \frac{p^{(2)}}{p_s} = \frac{\alpha' v' \sigma^{3/2} \mu}{k^{1/2} R_\mu T^{3/2}}. \qquad (8.11)$$

В этой формуле T — температура пересыщенного пара; значение v' отнесено к температуре насыщения T_s, соответствующей давлению p_s, а σ — к температуре T.

Уравнение (8.11) совпадает с известной формулой Фольмера, полученной им статистическим методом.

Значение константы α' может быть определено из опытных данных для предельной степени пересыщения. Если воспользоваться опытными данными для воды, полученными Бинни и Вудсом при исследовании адиабатического истечения насыщенного водяного пара через сопла Лаваля, то $\alpha' \doteq 0{,}891$; по опытным данным Флуда α' имеет несколько большее значение.

Явление пересыщения почти всегда имеет место при адиабатическом истечении насыщенного и слегка перегретого (в частности водяного) пара через сопла, вследствие чего для расчета процесса истечения необходимо знать как границу пересыщения, так и свойства пересыщенного пара. Кроме того, на явлении пересыщения водяного пара и паров некоторых других жидкостей основано действие камеры Вильсона, являющейся одним из основных приборов атомной и ядерной физики, что также побуждало возможно подробнее исследовать границы пересыщения паров воды и некоторых других веществ. Тем не менее экспериментальных данных о степени пересыщения недостаточно.

Интересно отметить, что исходя из уравнения Ван-дер-Ваальса нетрудно получить простую формулу для предельной степени пересыщения.

Действительно, из условия $(\partial p/\partial v)_T = 0$ и уравнения Ван-дер-Ваальса следует, что в точке предельного пересыщения

$$-\frac{2a_B}{v_{пер}^3} + \frac{RT}{v - b_B} = 0;$$

$$p = \frac{a_B}{v^{(2)}}\left(1 - \frac{2b_B}{v_{пер}}\right).$$

При малых давлениях величиной $2b_B/v_{пер}$ можно пренебречь, так что

$$v_{пер} = \frac{2a_B}{RT},$$

где a_B — константа Ван-дер-Ваальса.

Таблица 8.2

Предельная степень пересыщения водяного пара

Температура в °С	Давление p в *ат*	Предельная степень пересыщения p/p_s	
		экспериментальная	вычисленная на основании уравнения Ван-дер-Ваальса
53	0,717	4,8	5,24
51	0,65	5,0	5,14
51	0,629	4,9	5,14
52	0,596	5,0	5,19
51	0,542	4,9	5,14

Поэтому предельное давление пересыщенного пара при температуре T

$$p = \frac{R^2T^2}{4a_B}.$$

Согласно Ван-дер-Ваальсу, давление насыщенного пара может быть представлено в виде

$$p_s = p_к e^{-f\left(\frac{T_к}{T} - 1\right)},$$

где f — медленная функция температуры (при $T/T_к = 0{,}5$ $f = 3{,}584$, при $T/T_к = 1$ $f = 4{,}0$).

Разделив найденное значение p на p_s и учитывая, что $a_B = \frac{27}{64}\cdot\frac{R^2T_к^2}{p_к}$, получим следующее выражение для предельной степени пересыщения:

$$\frac{p}{p_s} = \frac{16}{27}\left(\frac{T}{T_к}\right)^2 e^{f\left(\frac{T_к}{T} - 1\right)}.$$

В табл. 8.2 приведены экспериментальные и вычисленные значения p/p_s для водяного пересыщенного пара.

Воспользовавшись экспериментальными значениями p/p_s, можно вычислить число молекул в зародыше жидкой фазы.

Если учесть, что радиус молекулы H_2O составляет $2{,}29\cdot 10^{-8}$ *см*, а радиус зародышевой капли при $t = 52°$ С равен в среднем $5{,}8\cdot 10^{-8}$ *см*, то станет ясно, что центрами конденсации водяного пара являются скопления в 10—15 молекул. Это обстоятельство отчасти объясняет, почему формула для p/p_s, основывающаяся на уравнении Ван-дер-Ваальса, приводит к правильным значениям предельной степени пересыщения. Действительно, так как зародыши представляют собой небольшие скопления молекул, причем число зародышей становится заметным лишь при предельной степени пересыщения, то во всей области от точки насыщения до точки предельного пересыщения в пересыщенном паре отсутствуют сложные столкновения молекул (иначе говоря, группы, состоящие из значительного числа молекул, не образуются) и пересыщенный пар можно с достаточной степенью приближения рассматривать как газ, подчиняющийся уравнению Ван-дер-Ваальса (а при достаточно малых давлениях и уравнению Клапейрона—Менделеева).

С увеличением температуры размеры зародышей непрерывно уменьшаются; в области критической точки «конденсация» происходит уже на самих молекулах.

8.2. СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВА В ОБЛАСТИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ

Определение критической точки. Существование критической точки обусловлено наличием молекулярных сил. Вследствие этого параметры критической точки представляют собой, как уже отмечалось ранее, важнейшие характеристики вещества, которые в обобщенной количественной форме выражают эффект действия межмолекулярных сил. Так, например, критическая температура самым прямым образом связана с величиной потенциальной энергии взаимодействия молекул. Для сжижения газа, осуществляющегося при температурах, начиная с критической и ниже, необходимо, чтобы энергия связи молекул была не меньше средней энергии теплового движения их, вследствие чего значение потенциальной энергии u_0 взаимодействия двух молекул в точке минимума u_0 (см. рис. 6.8) должно быть примерно равно $kT_к$[1]; более точным является соотношение [2]

$$-u_0 = 1{,}5kT_к.$$

Пониманием принципиального значения критического состояния вещества мы обязаны Д. И. Менделееву, который впервые ввел понятие критической точки.

В критической точке в отличие от других точек пограничной кривой свойства обеих фаз (жидкой и газообразной) идентичны, т. е. критическое состояние является одним и тем же предельным физическим состоянием вещества, достигаемым как при переходе из области однородных состояний, так и при переходе по границе между однородными и двухфазными состояниями веществ.

Критическая точка определяется условиями

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_к}\right)_T = 0; \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_к^2}\right)_T = 0, \tag{8.12}$$

причем третья производная $(\partial^3 p/\partial V_к^3)_T$ имеет отрицательный знак. Эти соотношения были получены в § 3.4 из рассмотрения устойчивости однородного состояния вещества. Следовательно, условия (8.12) характеризуют критическую точку как предельное состояние однородного вещества.

Согласно § 3.4 в устойчивом состоянии тела вторая вариация внутренней энергии U, рассматриваемой как функция V и S, должна быть положительна, т. е.

$$\delta^2 U = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S \delta V^2 + 2\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}\delta V \delta S + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V \delta V^2 > 0,$$

---

[1] См. М. П. Вукалович, И. И. Новиков. Уравнение состояния реальных газов. М., Госэнергоиздат, 1948.

[2] См. Г. Уленбек. Фундаментальные проблемы статистической механики. УФН, т. 103, 1971, № 2.

условием чего является

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S > 0; \quad \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V > 0;$$

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V\, \partial S}\right) > 0.$$

Критическому состоянию отвечает особый случай экстремума, когда второе из приведенных условий обращается в нуль. Действительно, на основании выражений (3.51), (2.83) и (2.85)

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V\, \partial S} = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{T}{C_V}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V; \quad \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T +$$

$$+ \frac{T}{C_V}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2; \quad \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V},$$

поэтому

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V\, \partial S}\right)^2 = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left[-\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T + \frac{T}{C_V}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2\right] -$$

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

Так как в критической точке $(\partial p/\partial V_\kappa)_T = 0$, а $C_{V,\kappa} \neq 0$, то

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V_\kappa^2}\right)_S \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S_\kappa^2}\right)_V - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V_\kappa\, \partial S_\kappa}\right)^2 = 0. \tag{8.13}$$

Чтобы выяснить особенности критического состояния вещества, надо рассмотреть случай, когда $\delta^2 U = 0$, т. е. положить

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S \delta V^2 + 2\frac{\partial^2 U}{\partial V\, \partial S}\, \delta V\, \delta S + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V \delta S^2 = 0.$$

Это будет вполне ясно, если учесть, что в критической точке должно иметь место равенство химических потенциалов обеих фаз, т. е. должно выполняться условие $\varphi^{(1)} = \varphi^{(2)}$. В близлежащих к критической точке точках кривой фазового равновесия, соответствующих одним и тем же значениям T и p, должно быть

$$u + pv - Ts = u + du + p\,(v + dv) - T\,(s + ds).$$

Переходя к критической точке, получим

$$du + p\, dv - T\, ds = 0,$$

что и означает равенство указанной квадратичной формы нулю. Равенство (8.13) может выполняться как при не равных нулю значениях

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V_\kappa^2}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial V_\kappa}\right)_S; \quad \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S_\kappa^2}\right)_V = \frac{T}{C_{V,\kappa}};$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V_\kappa \partial S_\kappa} = -\left(\frac{\partial p}{\partial S_\kappa}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial V_\kappa}\right)_S,$$

так и в том случае, если каждый из этих членов равняется нулю. В критической точке, как это будет показано ниже, имеет место второй случай.

Чтобы охарактеризовать критическую точку как предельное состояние распавшегося на две фазы вещества, предположим, что термодинамические величины (по крайней мере некоторые из них) не имеют в критической точке математических особенностей, которые делали бы невозможным представление их в виде ряда по степеням разности значений двух параметров в иссле-

дуемом состоянии и в критической точке. Свойства подобных рядов, отнесенных к точкам границы однородного и двухфазного состояний вещества, т. е. к кривой фазового равновесия, будут характеризовать критическую точку как предельное состояние вещества, находящегося в форме двух равновесно сосуществующих фаз. Будем считать T и p на кривой фазового равновесия функциями объема V. Тогда из разложения T и p в ряд по степеням $V-V_к$ имеем

$$T = T_к + \frac{dT}{dV_к}(V - V_к) + \cdots; \quad p = p_к + \frac{dp}{dV_к}(V - V_к) + \cdots.$$

Так как в точках *1* и *2* кривой фазового равновесия, отвечающих одной и той же температуре, давление одинаково, то

$$T_к + \frac{dT}{dV_к}(V' - V_к) + \cdots = T_к + \frac{dT}{dV_к}(V'' - V_к) + \cdots;$$

$$p_к + \frac{dp}{dV_к}(V' - V_к) + \cdots = p_к + \frac{dp}{dV_к}(V'' - V_к) + \cdots,$$

где V'' — объем насыщенного пара, а V' — объем той же массы вещества в жидкой фазе, находящейся в равновесии с насыщенным паром при том же давлении.

При $V'' \neq V'$ эти равенства могут выполняться лишь при условии

$$\frac{dT}{dV_к} = 0, \quad \frac{dp}{dV_к} = 0. \tag{8.14}$$

Так как

$$\frac{dp}{dV} = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \frac{\partial T}{dV},$$

а $(\partial p/\partial T_к)_V$ имеет конечное значение, то, подставив сюда полученные значения $dT/dV_к$ и $dp/dV_к$, находим

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_к}\right)_T = 0.$$

Аналогично из соотношения

$$\frac{dT}{dV} = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \frac{dp}{dV}$$

следует, что

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V_к}\right)_p = 0. \tag{8.15}$$

Из уравнений (8.12) и (8.15) видно, что в критической точке изотермическая сжимаемость и коэффициент теплового расширения имеют бесконечно большое значение.

Чтобы найти значение второй производной $(\partial^2 p/\partial V^2)_T$ в критической точке, воспользуемся разложением в ряд по степеням $V - V_к$, $T - T_к$ величины $(\partial p/\partial V)_T$ для точек *1* и *2* кривой фазового равновесия, соответствующих одной и той же температуре; правомерность подобного разложения будет рассмотрена ниже.

Если точки *1* и *2* достаточно близки к критической точке, то

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial V_к}\right)_T + \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_к^2}\right)_T (V' - V_к);$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial V_к}\right)_T + \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_к^2}\right)_T (V'' - V_к).$$

Члены, содержащие $V-V_к$ во второй степени и выше, имеют высший порядок малости и потому отбрасываются; к ним же относятся члены, содержащие $T-T_к$ в первой степени и выше, так как из приведенного ранее разложения на кривой фазового равновесия T в ряд по степеням $V-V_к$ следует, что $T-T_к \infty (V-V_к)^2$.

Так как $(\partial p/\partial V_к)_T = 0$, а $(\partial p/\partial V)_T$ в любом состоянии вещества не может иметь положительного значения, то

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_к^2}\right)_T = 0.$$

Действительно, допустим, что $(\partial^2 p/\partial V_к^2)_T > 0$; тогда, так как $V' < V_к < V''$, производная $(\partial p/\partial V)_T$ в точке *2* будет положительна, что невозможно. Если предположить, что $(\partial^2 p/\partial V_к^2)_T < 0$, то окажется положительной производная $(\partial p/\partial V)_T$ в точке *1*, что также невозможно. Таким образом, остается только одна возможность, а именно:

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_к^2}\right)_T = 0.$$

Продолжив этот анализ, можно далее показать, что

$$\left(\frac{\partial^3 p}{\partial V_к^3}\right)_T < 0.$$

Сопоставим теперь полученные результаты с имеющимися экспериментальными данными. Опыт вполне подтверждает обращение в критической точке в нуль производных $(\partial p/\partial V)_T$, $(\partial^2 p/\partial V^2)_T$, а также конечное положительное значение производной $(\partial p/\partial T)_V$.

С несколько меньшей уверенностью можно утверждать на основании опыта, что производная $(\partial^3 p/\partial V_к^3)_T$ имеет конечное отрицательное значение, однако и это, по-видимому, так.

На кривой фазового равновесия температуру T и давление p можно рассматривать также как функции энтропии S. Разложив вблизи критической точки T и p в ряд по степеням $S-S_к$ и используя очевидное неравенство $S'' > S_к > S'$, аналогично выражениям (8.14), получим

$$\frac{dT}{dS_к} = 0; \quad \frac{dp}{dS_к} = 0. \tag{8.16}$$

Соответственно из равенства

$$\frac{dp}{dS} = \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S \frac{dT}{dS},$$

учитывая, что в критической точке $dp/dS_к = dT/dS_к = 0$, а $(\partial p/\partial T_к)_S$ имеет конечное значение, находим

$$\left(\frac{\partial p}{\partial S_к}\right)_T = 0. \tag{8.17}$$

Так как согласно равенству

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S}{\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T},$$

то в критической точке, где $(\partial p/\partial T)_S$ имеет конечное значение, а $(\partial p/\partial S)_T$ согласно выражению (8.17) равняется нулю, производная $(\partial S/\partial T)_p$ обращается в бесконечность, т. е.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T_к}\right)_L \to \infty. \tag{8.18}$$

Соотношения (8.16) удовлетворяют условию (8.13), характеризующему критическую точку. Чтобы убедиться в этом, достаточно представить dT/dS и dp/dS соответственно в виде

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \frac{dV}{dS} \text{ и } \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \frac{dV}{dS}.$$

Равным образом уравнение (8.17), полученное исходя из выражений (8.16), вытекает также и из выражения (8.15) и уравнений Максвелла. Оба эти факта свидетельствуют о правомерности разложения p и T в ряд по степеням $S—S_к$ вблизи критической точки.

Дальнейшей задачей является установление вида зависимости различных свойств вещества вблизи критической точки от параметров состояния. Эта задача может быть решена разложением термодинамических функций, представляющих то или иное свойства вещества, в ряд по степеням разности значений термодинамических параметров в критической и близлежащей к ней точках; так как эта разность мала, то всегда можно ограничиться первыми членами ряда.

Прежде чем перейти к детальному анализу свойств вещества в критическом состоянии, проанализируем детальнее те соображения, из которых исходят при разложении термодинамических функций в указанные ряды.

Критическое состояние — это особое состояние вещества. Если исходить из классификации фазовых переходов, то переход от жидкости к пару (или обратно) в критической точке может рассматриваться как фазовый переход второго рода. Действительно, в критической точке обе фазы идентичны, т. е. имеют равные значения объема и энтропии, а так как v и s представляют собой частные производные от химического потенциала φ по давлению и температуре, то, следовательно, первые производные химического потенциала в критической точке непрерывны; что касается вторых производных химического потенциала, то они обращаются в критической точке в бесконечность

$$\left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial p_к^2}\right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial p_к}\right)_T \to -\infty; \quad \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial T_к^2}\right)_p = -\frac{c_{p,к}}{T_к} \to \infty,$$

т. е. не являются непрерывными. В связи с непрерывностью первых производных химического потенциала в критической точке можно сделать вывод о том, что фазовый переход от жидкости к газу (или обратно) в критической точке представляет собой фазовый переход второго рода.

Непрерывный характер фазовых переходов второго рода, заключающийся в отсутствии разрыва у первых производных химического потенциала, делает возможным применение разложения термодинамических величин в ряд по некоторым параметрам (одному или двум), обращающимся в нуль в равновесной точке фазового перехода.

Тот факт, что вторые частные производные химического потенциала, а также и некоторые полные производные, взятые по кривой фазового равновесия «жидкость—пар», принимают в критической точке бесконечно большие значения, в некоторой степени осложняет истолкование характера фазового перехода в критической точке. Обычно это обстоятельство рассматривают лишь как особенность фазового перехода в критической точке, не затрагивающую характера этого перехода.

Обращение некоторых вторых частных производных в критической точке в бесконечность ограничивает возможность представления термодинамических функций в виде рядов по степеням разности двух параметров в критической и рассматриваемой точках, вследствие чего такое представление может иметь силу только для некоторых, но не всех функций. Далее существенным является выбор независимых параметров (одного или двух в зависимости от того, рассматриваются ли свойства вещества только на кривой фазового равновесия или также и в окрестностях ее), по которым

ведется разложение термодинамических функций в ряд. Так как условия устойчивости определяются в независимых переменных V и S, то очевидно, что именно этими переменными следует прежде всего воспользоваться при анализе критического состояния [1]. Кроме них можно применять переменные ξ, η, для которых якобиан преобразования $\partial(\xi, \eta)/\partial(V, S)$ имеет не равное нулю или бесконечности значение. Следует в связи с этим указать, что в некоторых теориях критического состояния используются независимые переменные, не удовлетворяющие этому требованию, в частности переменные V, T; так как $\partial(V, T)/\partial(V, S) = T/C_V$, то указанные теории фактически исходят из предположения, что в критической точке теплоемкость C_V имеет конечное значение [2]. По этой причине нельзя ожидать, что эти теории могут описать действительный ход зависимости C_V при подходе к критической точке; это отнюдь не означает, что другие выводы указанных теорий будут неверны.

Из сказанного следует, что анализ критического состояния, основывающийся на представлении термодинамических функций в окрестностях критической точки в виде рядов, является в некоторой степени спорным; его применение может быть оправдано только совпадением теоретических выводов с данными опыта. Это совпадение, наблюдающееся в ряде случаев, и надежда на то, что и некоторые другие выводы будут подтверждены опытом, собственно, и являются основанием для использования метода разложения термодинамических функций в окрестностях критической точки в ряд.

Форма кривой фазового равновесия «жидкость—пар» (пограничной кривой). Для того чтобы найти форму пограничной кривой, отделяющей область однородных состояний вещества от двухфазной области, будем рассматривать свойства вещества на пограничной кривой как функции удельного объема v. Тогда из разложения p и T в ряд по степеням $v-v_к$ [учитывая, что согласно выражению (8.14) $dp/dv_к = dT/dv_к = 0$] имеем

$$p = p_к + \frac{1}{2}\cdot\frac{d^2p}{dv_к^2}(v - v_к)^2 + \ldots; \quad T = T_к + \frac{1}{2}\cdot\frac{d^2T}{dv_к^2}(v - v_к)^2 + \ldots$$

Вблизи критической точки члены, содержащие $v-v_к$ в степени, большей чем два, могут из-за их малости не приниматься во внимание.

Будем относить давления p на обеих ветвях пограничной кривой к одной и той же температуре; тогда $T_1 = T_2$, $p_1 = p_2$ и, следовательно, на основании приведенных выражений для p и T

$$\left.\begin{aligned} v'' - v_к = v_к - v' &= \sqrt{-\frac{2(p_к - p)}{\dfrac{d^2p^2}{dv_к^2}}}; \\ v'' - v_к = v_к - v' &= \sqrt{-\frac{2(T_к - T)}{\dfrac{d^2T}{dv_к^2}}}, \end{aligned}\right\} \tag{8.19}$$

где v'' — удельный объем насыщенного пара при температуре T; v' — удельный объем жидкой фазы, находящейся в равновесии с насыщенным паром при той же температуре.

Таким образом, для насыщенного пара и находящейся с ним в равновесии жидкости разность объемов $v''-v_к$ и $v_к-v'$ пропорциональна $\sqrt{T_к - T}$.

---

[1] Разложение термодинамических величин вблизи критической точки в ряд по степеням $V-V_к$ и $S-S_к$ использовалось в работах И. И. Новикова: «О значении теплоемкости в критической точке» («Измерительная техника», 1966, № 12), «Свойства вещества в критической точке» (Измерительная техника», 1967, № 8).

[2] Условие $C_{V,к} = \text{const}$ предполагается, в частности, в теории Л. Д. Ландау (см. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Статистическая физика. М.—Л., Гостехиздат, 1951.)

Согласно выражениям (8.19)

$$v'' - v_к = v_к - v'$$

или

$$v' + v'' = 2v_к. \qquad (8.20)$$

Следовательно, вблизи критической точки пограничная кривая на плоскостях T, v и p, v имеет вид параболы, симметричной относительно вертикальной оси (параллельной соответственно оси OT и Op), проведенной

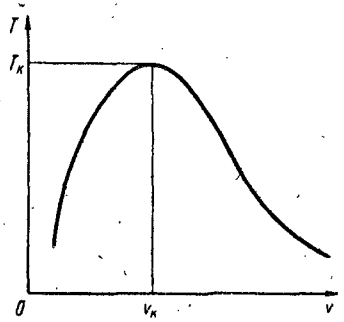


Рис. 8.10. Пограничная кривая в координатах T—v

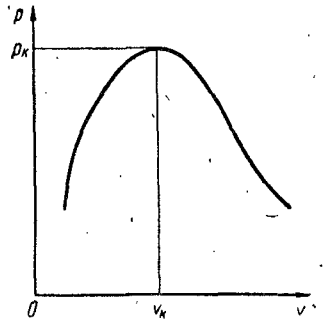


Рис. 8.11. Пограничная кривая в координатах p—v

через критическую точку (рис. 8.10 и 8.11). Этот теоретический вывод хорошо подтверждается опытом (рис. 8.12). В двухфазной области вследствие аддитивности объема

$$v = (1 - x)\, v' + xv''.$$

Соответственно этому на критической изохоре

$$v_к = (1 - x)\, v' + xv''.$$

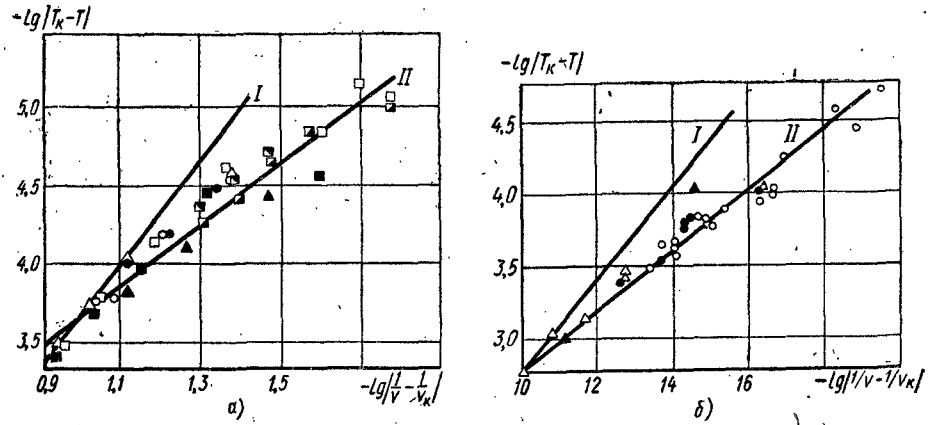


Рис. 8.12. Вид пограничной кривой в логарифмических координатах вблизи критической точки (по опытным данным):

I — $|1/v - 1/v_к| \approx (T_к - T)^{1/3}$; *II* — $|1/v - 1/v_к| \approx (T_к - T)^{1/2}$; *а* — C_2H_4: ● — пар; ○ — жидкость; Xe: ▲ — пар; △ — жидкость; SF_6: ◪ — пар; ◪ —жидкость; *б* — Cl_2: ● — пар; ○ — жидкость; SF_6: ▲ — пар; △ — жидкость

Сравнивая это выражение для $v_к$ с соотношением

$$v_к = \frac{1}{2}(v' + v''),$$

приходим к выводу, что на критической изохоре вблизи критической точки $x = 1/2$, т. е. критическая изохора в окрестности критической точки совпадает с линией постоянной сухости пара $x = 1/2$.

Воспользовавшись вытекающим из выражений (8.19) условием $v'' - v_к = v_к - v'$, легко с помощью приведенных выше разложений p и T в ряд по степеням $v - v_к$ показать также, что третьи производные $d^3p/dv_к^3$ и $d^3T/dv_к^3$ равняются в критической точке нулю.

Если разделить выражение для $p-p_к$ на $T-T_к$, то получим

$$\frac{p-p_к}{T-T_к} = \frac{d^2p}{dv_к^2}\Big/\frac{d^2T}{dv_к^2},$$

т. е. вблизи критической точки давление p на кривой фазового равновесия может считаться линейной функцией температуры.

Из этого следует также, что производная d^2p/dT^2 в критической точке равняется нулю (с той степенью приближения, с какой справедливы уравнения (8.19), т. е.

$$\frac{d^2p}{dT_к^2} \approx 0.$$

С помощью уравнений (8.19), т. е. зная форму пограничной кривой, можно далее выяснить, насколько правомерно применяемое в некоторых теориях критического состояния разложение термодинамических функций на кривой фазового равновесия в ряд по степеням $(v - v_к)$, $(T-T_к)$.

В этом случае давление в какой-либо точке кривой фазового равновесия представляется в виде ряда

$$p = p_к + \left(\frac{\partial p}{\partial T_к}\right)_V (T-T_к) + \frac{\partial p}{\partial T_к\,\partial v_к}(T-T_к)(v-v_к) + \\ + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T_к^2}\right)_V (T-T_к)^2 + \frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^3 p}{\partial v_к^3}\right)_T (v-v_к)^3.$$

Члены, содержащие $v-v_к$ в первой и второй степенях, в этом ряду отсутствуют, так как согласно условиям (8.12) в критической точке производные $(\partial p/\partial v_к)_T$ и $(d^2p/dv_к^2)_T$ равняются нулю.

Для точек *1* и *2* кривой фазового равновесия, отвечающих одной и той же температуре T, имеем (учитывая, что $v_1 = v'$, $v_2 = v''$)

$$p_s = p_к + \left(\frac{\partial p}{\partial T_к}\right)_V (T-T_к) + \frac{\partial^2 p}{\partial T_к\,\partial v_к}(T-T_к)\cdot(v'-v_к) + \\ + \frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^3 p}{\partial v_к^3}\right)_T (v'-v_к)^3 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T_к^2}\right)_V (T-T_к)^2;$$

$$p_s = p_к + \left(\frac{\partial p}{\partial T_к}\right)_V (T-T_к) + \frac{\partial^2 p}{\partial T_к\,\partial v_к}(T-T_к)(v''-v_к) + \\ + \frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^3 p}{\partial v_к^3}\right)_T (v''-v_к)^3 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T_к^2}\right)_V (T-T_к)^2 + \cdots$$

Третий и четвертый члены первого ряда имеют (так как $v' < v_к < v''$) знаки, противоположные знакам аналогичных членов второго ряда; значения остальных членов обоих рядов одинаковы. Так как каждый из рядов должен приводить к одному и тому же значению давления (вследствие того, что давления обеих равновесно существующих фаз при одной и той же температуре одинаковы), то для этого достаточно, чтобы сумма второго и третьего членов (а при учете следующих членов ряда также и членов, содержащих нечетные степени разностей удельных объемов) была равна нулю, т. е.

$$\frac{\partial^2 p}{\partial T_к\,\partial v_к}(T-T_к)(v'-v_к) + \frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^3 p}{\partial v_к^3}\right)_T (v'-v_к)^3 = 0;$$

$$\frac{\partial^2 p}{\partial T_к\,\partial v_к}(T-T_к)(v''-v_к) + \frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^3 p}{\partial v_к^3}\right)_T (v''-v_к)^3 = 0.$$

Решив первое из этих уравнений относительно $v'-v_к$, а второе относительно $v''-v_к$, получим

$$v'-v_к=-\sqrt{6\frac{\partial^2 p}{\partial T_к\,\partial v_к}\Big/\left(\frac{\partial^3 p}{\partial v_к^3}\right)_T}\sqrt{T_к-T};$$

$$v''-v_к=\sqrt{6\frac{\partial^2 p}{\partial T_к\,\partial v_к}\Big/\left(\frac{\partial^3 p}{\partial v_к^3}\right)_T}\sqrt{T_к-T}. \qquad (8.21)$$

Эти соотношения приводят к той же самой зависимости $v''-v_к$, $v'-v_к$ от $T_к-T$, что и основные уравнения (8.19) (при этом коэффициенты при $T_к-T$ в обоих выражениях должны быть равны). Из этого можно сделать вывод, что разложение некоторых термодинамических функций (в частности, давления) в области критической точки в ряд по степеням $v-v_к$ и $T-T_к$ является правомерным.

Из полученных уравнений для $v'-v_к$ и $v''-v_к$, далее вытекает, что производные dv'/dT и dv''/dT равняются:

$$\frac{dv'}{dT}=-\frac{dv''}{dT}=\frac{1}{2}\sqrt{6\frac{\partial^2 p_к}{\partial T\,\partial v}\Big/\left(\frac{\partial^3 p_к}{\partial v^3}\right)_T}\frac{1}{\sqrt{T_к-T}}.$$

Из этого следует, что в критической точке

$$\frac{dv'}{dT_к}=-\frac{dv''}{dT_к}\to\infty.$$

Воспользовавшись уравнениями (8.19) или (8.21), можно доказать, что в критической точке

$$\frac{dp}{dT_к}=\left(\frac{\partial p}{\partial T_к}\right)_V.$$

Для этого представим величину $(\partial p/\partial v)_T$ в точках кривой фазового равновесия в виде ряда по степеням $(v-v_к)$ и $(T-T_к)$. Так как

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v_к}\right)_T=\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v_к^2}\right)_T=0,$$

то

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T=\frac{\partial^2 p}{\partial T_к\,\partial v_к}(T-T_к)+\cdots$$

Из этого следует, что $(\partial p/\partial v)_T$ убывает с приближением по кривой фазового равновесия к критической точке, как $T_к-T$.

Воспользуемся теперь равенством

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

Согласно уравнениям (8.19) или (8.21) dv/dT возрастает с приближением к критической точке по кривой фазового равновесия, как $1/\sqrt{T_к-T}$, а $(\partial p/\partial v)_T$ убывает при этом, как $T_к-T$; следовательно, произведение $(\partial p/\partial v)_T\,dv/dT$ изменяется с температурой, как $\sqrt{T_к-T}$, и в критической точке обращается в нуль. Поэтому

$$\frac{dp}{dT_к}=\left(\frac{\partial p}{\partial T_к}\right)_V, \qquad (8.22)$$

т. е. производная от давления p_s насыщенного пара по температуре равняется в критической точке производной от давления по температуре при постоянном объеме.

Геометрически это означает, что кривая упругости насыщенного пара и критическая изохора $v\,(T,\ p)=v_к$ имеют в критической точке общую

касательную (рис. 8.13). Производная dp/dT для всех веществ положительна, поэтому частная производная $(\partial p/\partial T)_V$ в критической точке имеет положительное значение.

Убедимся теперь, что в критической точке

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T_к^2}\right)_V = \infty.$$

Для этого возьмем полную производную по v от обеих частей равенства

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

В результате получим

$$\frac{d^2p}{dv^2} = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T + 2\frac{\partial^2 p}{\partial v\,\partial T}\frac{dT}{dv} + \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V \left(\frac{dT}{dv}\right)^2 + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \frac{d^2T}{dv^2}.$$

В критической точке производная d^2p/dv^2 имеет согласно предыдущему конечное, не равное нулю, значение; $(\partial^2 p/\partial v^2)_T = 0$, $\partial^2 p/\partial v\partial T$ и $(\partial p/\partial T)_V \times \times d^2T/dv^2$ конечны и не равны нулю; $(\partial T/\partial v)_p$ убывает до нуля с приближением к критической точке. Поэтому производная $(\partial^2 p/\partial T^2)_V$ будет пропорциональна $1/(\partial T/\partial v)_p$, т. е. имеет в критической точке бесконечно большое значение.

Обращение $(\partial^2 p/\partial T^2)_V$ в критической точке в бесконечность означает, что разложение p в ряд по степеням $T—T_к$ и $v—v_к$ вообще невозможно.

Однако в случае совместного рассмотрения этих разложений для соответствующих точек левой и правой ветвей кривой фазового равновесия член $(\partial^2 p/\partial T_к^2)_V (T—T_к)$ сокращается, что и оправдывает применение указанных разложений.

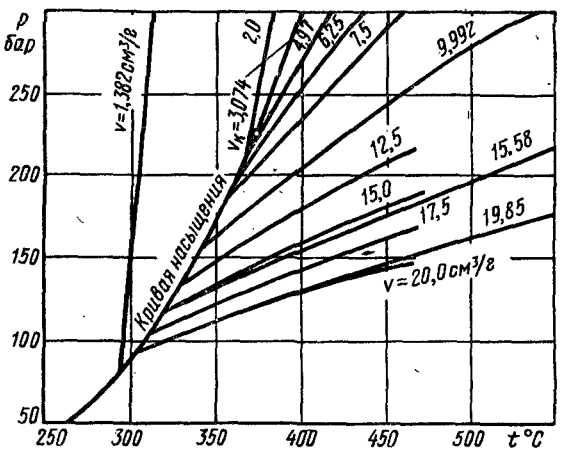


Рис. 8.13. Общая касательная критической изохоры и кривой упругости насыщенного пара в критической точке

Форма пограничной кривой в координатах $v—T$ и $v—p$ была определена из разложения T и p на кривой фазового равновесия в ряд по степеням $v—v_к$ или $v—v_к$ и $T—T_к$; из этого же разложения были сделаны важные выводы относительно значений некоторых производных в критической точке.

Не меньший интерес представляет вид пограничной кривой в координатах $T—s$ и $v—s$; чтобы найти его, следует воспользоваться разложением p и T в ряд по степеням $s—s_к$ или $v—v_к$ и $s—s_к$. При этом, однако, нужно считаться со следующим обстоятельством. В критической точке производные d^2p/ds^2 и d^2T/ds^2 в отличие от производных d^2p/dv^2 и d^2p/dT^2 претерпевают разрыв, вследствие чего данное разложение p и T в ряд по степеням $s—s_к$ оказывается действительным только для одной, а не обеих, как это было в случае разложения по $(v—v_к)$ ветви пограничной кривой, т. е. для каждой из ветвей имеется свое разложение. Чтобы убедиться в этом, рассмотрим прежде всего разложение величины v в точках пограничной кривой в ряд по степеням $s—s_к$ вблизи критической точки:

$$v'' - v_к = \frac{dv}{ds_к}(s'' - s_к); \quad v' - v_к = \frac{dv}{ds_к}(s' - s_к).$$

В первом из уравнений $dv/ds_к$ представляет собой значение этой производной, взятое по правой ветви пограничной кривой, которое обозначается далее через $dv^{(")}/ds_к$; соответственно во втором уравнении $dv/ds_к = dv^{(')}/ds_к$.

Если $dv^{(")}/ds_к = dv^{(')}/ds_к$, то $(s"—s_к)/(v"—v_к)$ равняется $(s'—s_к)/(v'—v_к)$. Так как вблизи критической точки $v"—v_к = v_к—v'$ и пограничная кривая в координатах $T—v$ симметрична относительно вертикальной оси, проходящей через критическую точку, то при условии $dv^{(")}/ds_к = dv^{(')}/ds_к$ должно быть $s"—s_к = s_к—s'$ и, следовательно, пограничная кривая в координатах $T—s$ окажется также симметричной относительно вертикальной оси. Но тогда согласно свойству аддитивности энтропии в двухфазной области

$$s = (1 - x)s' + xs"$$

на критической изоэнтропе должно быть $x = {}^1/_2$, т. е. критическая изоэнтропа должна совпадать вблизи критической точки с линией постоянной сухости пара $x = {}^1/_2$, а так как последняя не отличается от критической изохоры, то, следовательно, критическая изоэнтропа и критическая изохора вблизи критической области должны изображаться одной и той же линией. Совпадение критической изоэнтропы с критической изохорой означает, что производная $(\partial s/\partial T)_v$, взятая вдоль критической изохоры, равняется нулю, и, следовательно, при $v = v_к$, теплоемкость c_v вблизи критической точки, а также и в критической точке равняется нулю. Однако согласно условию устойчивости (3.42) c_v в критической точке не может равняться нулю, поэтому сделанный выше вывод о симметричности пограничной кривой в координатах T, s ошибочен, так что на самом деле

$$s" - s_к \neq s_к - s'$$

и

$$\frac{ds^{(")}}{dv_к} \neq \frac{ds^{(')}}{dv_к}.$$

Представим теперь производные dp/ds и dT/ds в виде

$$\frac{dp}{ds} = \frac{dp}{dv} \cdot \frac{dv}{ds}; \quad \frac{dT}{ds} = \frac{dT}{dv} \cdot \frac{dv}{ds}$$

и продифференцируем их по s; в результате получим

$$\frac{d^2p}{ds^2} = \frac{d^2p}{dv^2}\left(\frac{dv}{ds}\right)^2 + \frac{dp}{dv} \cdot \frac{d^2v}{ds^2}; \quad \frac{d^2T}{ds^2} = \frac{d^2T}{dv^2}\left(\frac{dv}{ds}\right)^2 + \frac{dT}{dv} \cdot \frac{d^2v}{ds^2}.$$

Производные d^2p/dv^2 и d^2T/dv^2 в критической точке непрерывны, а $dp/dv_к = dT/dv_к = 0$; поэтому производные $d^2p/ds_к^2$ и $d^2T/ds_к^2$ будут непрерывны или разрывны в зависимости от того, непрерывна или, наоборот, терпит разрыв в критической точке производная dv/ds. А так как производная $\frac{ds}{dv} = 1 \Big/ \frac{dv}{ds}$, как было показано выше, претерпевает в критической точке разрыв, то, следовательно, разрывны в критической точке и производные d^2p/ds^2 и d^2T/ds^2.

Величина скачка производной ds/dv в критической точке может быть вычислена с помощью уравнения Клапейрона—Клаузиуса. Прибавим и отнимем в числителе правой части этого уравнения величину $s_к$; тогда это уравнение может быть переписано в виде

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s" - s_к}{v" - v'} + \frac{s_к - s'}{v" - v'}.$$

Так как согласно уравнениям (8.19) $v"—v' = 2\ (v" - v_к) = 2\ (v_к - v')$, то

$$\frac{dp}{dT} = \frac{1}{2}\left(\frac{s" - s_к}{v" - v_к} + \frac{s' - s_к}{v' - v_к}\right).$$

Отсюда при переходе к критической точке находим

$$\frac{dp}{dT_к} = \frac{1}{2}\left(\frac{ds^{(')}}{dv_к} + \frac{ds^{(")}}{dv_к}\right). \tag{8.23}$$

К этому равенству можно было бы придти раскрытием неопределенности типа $\frac{0}{0}$, в которую обращается правая часть уравнения Клапейрона—Клаузиуса в критической точке. Продифференцировав для этого числитель и знаменатель правой части по T и учитывая, что в окрестностях критической точки $dv'/dT = -dv''/dT$, получим

$$\frac{dp}{dT_к} = \frac{\frac{ds^{(")}}{dT_к} - \frac{ds^{(')}}{dT_к}}{2\frac{dv''}{dT_к}} = \frac{1}{2}\left(\frac{ds^{(")}}{dv_к} - \frac{ds^{(')}}{-dv_к'}\right) = \frac{1}{2}\left(\frac{ds^{(")}}{dv_к} + \frac{ds^{(')}}{dv_к}\right).$$

В критической точке производная dp/dT имеет конечное, не равное нулю положительное значение; положительны также значения производных $ds^{(')}/dv$ и $ds^{(")}/dv$.

Вследствие разрывности ds/dv претерпевают разрыв в критической точке производные d^2p/ds^2 и d^2T/ds^2, а также производные более высоких порядков.

Учитывая соотношения (8.16) и неравенства

$$\frac{d^2p^{(')}}{ds_к^2} \neq \frac{d^2p^{(")}}{ds_к^2}; \quad \frac{d^2T^{(')}}{ds_к^2} \neq \frac{d^2T^{(")}}{ds_к^2},$$

выражения для p и T, получающиеся из разложения их в ряд по степеням $s—s_к$, могут быть переписаны в виде: для левой ветви (т. е. для жидкости, находящейся в равновесии с насыщенным паром) пограничной кривой

$$\left.\begin{aligned} p_к - p &= -\frac{1}{2}\cdot\frac{d^2p^{(')}}{ds_к^2}(s' - s_к)^2; \\ T_к - T &= -\frac{1}{2}\cdot\frac{d^2T^{(')}}{ds_к^2}(s' - s_к)^2; \end{aligned}\right\} \tag{8.24}$$

для правой ветви пограничной кривой (т. е. для насыщенного пара)

$$\left.\begin{aligned} p_к - p &= -\frac{1}{2}\cdot\frac{d^2p^{(")}}{ds_к^2}(s'' - s_к)^2; \\ T_к - T &= -\frac{1}{2}\cdot\frac{d^2T^{(")}}{ds_к^2}(s'' - s_к)^2. \end{aligned}\right\} \tag{8.25}$$

При этом производные $d^2p^{(")}/ds_к^2$ и $d^2T^{(")}/ds_к^2$ должны быть соответственно больше производных $d^2p^{(')}/ds_к^2$ и $d^2T^{(')}/ds_к^2$. Действительно, при переходе вдоль критической изохоры в критическую точку энтропия s, согласно условию $c_v > 0$, должна быть возрастающей функцией температуры, а так как на критической изохоре вблизи критической точки $x = 1/2$, то $s = \frac{1}{2}(s' + s'')$. Величина s будет возрастать, стремясь к $s_к$, если $s' + s'' < 2s_к$, т. е.

$$s'' - s_к < s_к - s', \tag{8.26}$$

что и приводит, как это видно из выражений для $p_к—p$ и $T_к—T$, к указанному соотношению между вторыми производными.

Таким образом, в координатах $p—s$ и $T—s$ каждая из ветвей пограничной кривой представляет собой параболическую кривую, причем правая

ветвь проходит более круто, чем левая. Другими словами, пограничная кривая на плоскостях p, s и T, s несимметрична относительно вертикальной оси. Заметим, что пропорциональность величин $s''-s_к$ или $s'-s_к$ (а соответственно и $s''-s'$) величине $\sqrt{T_к-T}$ вытекает также из формулы Клапейрона—Клаузиуса и уравнения (8.19) для $v''-v_к = v_к - v'$. Действительно, подставив в формулу Клапейрона—Клаузиуса значение $v'' - v' \sim \sim \sqrt{T_к - T}$ и учитывая, что вблизи критической точки dp/dT практически постоянна, получим

$$s'' - s' \sim \sqrt{T_к - T}.$$

Значения теплоемкостей c_p и c_V в критической точке. Согласно уравнению (8.18) производная $(\partial s/\partial T)_p$ в критической точке обращается в бесконечность, а так как $c_p = T\,(\partial s/\partial T)_p$, то, следовательно,

$$c_{p,\,к} \longrightarrow \infty.$$

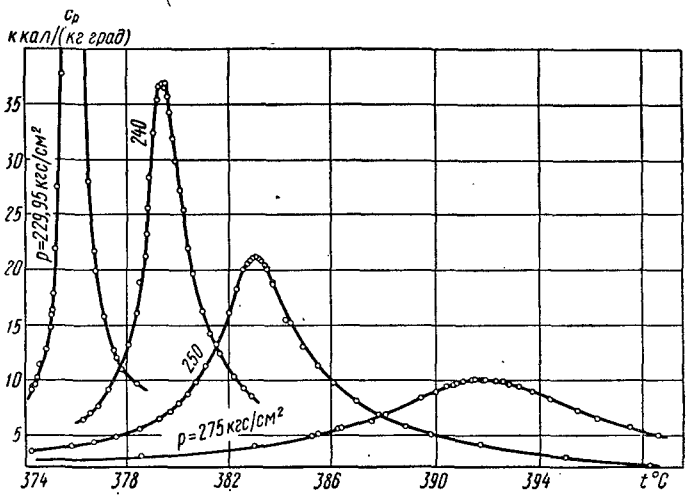


Рис. 8.14. Изохоры теплоемкости c_p водяного пара

Таким образом, в критической точке теплоемкость c_p при $p = \text{const}$ имеет бесконечно большое значение.

Заметим, что уравнение (8.18) могло бы быть получено и из следующих соображений. В точках *1* и *2* пограничной кривой, отвечающих одинаковым значениям p и T, температуры связаны (если только принять, что в области критической точки каждая из термодинамических величин представляет собой одну и ту же аналитическую функцию как слева, так и справа от критической точки) соотношением

$$T_2 = T_1 + \left(\frac{\partial T}{\partial s_к}\right)_p (s_2 - s_1) + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 T}{\partial s_к^2}\right)_p (s_2 - s_1)^2 + \cdots.$$

Так как $T_1 = T_2$, то, сократив полученное равенство на $s_2 - s_1$ и устремив точку *1* к критической точке, найдем $(\partial T/\partial s_к)_p = 0$ или $c_{p,\,к} \longrightarrow \infty$.

Опыт подтверждает, что теплоемкость c_p в критической точке у всех веществ принимает бесконечно большое значение (рис. 8.14 и 8.15).

Теплоемкость c_p имеет бесконечно большое значение не только в критической точке, но и во всех точках двухфазной области. Действительно, при равновесии фаз давление p есть функция только температуры, поэтому в любой точке двухфазной области

$$\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_T = -0; \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s = \frac{dp}{dT}.$$

А так как

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = -\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S}{\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_T} \to \frac{\frac{dp}{dT}}{0},$$

то в двухфазной области $c_p = +\infty$.

Воспользовавшись далее уравнением (2.83) для разности теплоемкостей

$$c_p - c_V = -T\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T},$$

найдем значение разности теплоемкостей $c_p - c_V$ в критической точке. Так как производная $(\partial p/\partial v_к)_T$ равняется нулю, а производная $(\partial p/\partial T_к)_V$ имеет конечное, не равное нулю значение, то

$$(c_p - c_V)_к \to \infty.$$

Значение $(\partial p/\partial v)_T$ в точках пограничной кривой может быть представлено в виде ряда по степеням $v - v_к$ и $T - T_к$. Учитывая уравнения (8.19) или (8.21), получим

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = \frac{\partial^2 p}{\partial v_к \partial T_к}(T - T_к).$$

Из этого следует, что на пограничной кривой разность теплоемкостей $c_p - c_V$ возрастает с температурой как $1/(T_к - T)$. Определим значение теплоемкости c_V при $V = \text{const}$ в критической точке.

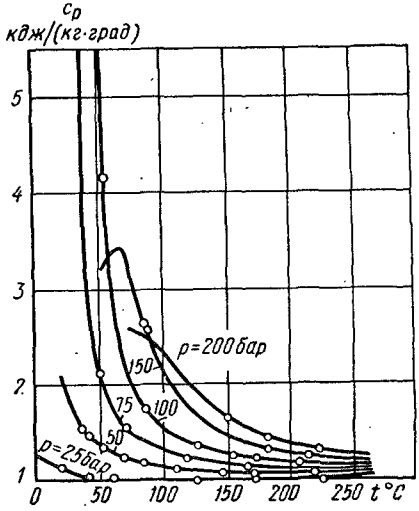


Рис. 8.15. Изобары теплоемкости c_p углекислого газа

Наиболее просто устанавливается зависимость c_V от параметров состояния в двухфазной области. Предположим, что в двухфазной области осуществляется переход в критическую точку по критической изохоре. Как было показано ранее, критическая изохора вблизи критической точки совпадает с линией постоянной сухости $x = {}^1/_2$; поэтому энтропия вдоль критической изохоры меняется по закону

$$s(T, v = v_к) = \frac{1}{2}[s'(T) + s''(T)].$$

Но согласно выражениям (8.25) и (8.24) $s'' - s_к = \alpha''\sqrt{T_к - T}$, а $s_к - s' = \alpha'\sqrt{T_к - T}$ $\left(\text{где } \alpha'' = \sqrt{-2\left|\frac{d^2T('')}{ds_к^2}\right|}, \text{ а } \alpha' = \sqrt{-2\left|\frac{d^2T(')}{ds_к^2}\right|}, \text{ причем } \alpha'' < \alpha'\right)$. Соответственно этому

$$s(T, v = v_к) = s_к + (\alpha'' - \alpha')\sqrt{T_к - T}$$

и, следовательно, $T\,(\partial s/\partial T)_V = c_V^{\partial ф}$. Отсюда

$$c_V^{\partial ф} = -\frac{\alpha'' - \alpha'}{2\sqrt{T_к - T}}.$$

Из этого следует, что в двухфазной области теплоемкость c_V возрастает при подходе вдоль критической изохоры к критической точке, как $1/\sqrt{T_к - T}$ и обращается в критической точке в бесконечность.

Найдем зависимость c_V от температуры, когда переход в критическую точку совершается по пограничной кривой. Для этого представим температуру T в окрестностях критической точки в виде ряда по степеням $v - v_к$, $s - s_к$. Тогда для правой ветви пограничной кривой будем иметь

$$T = T_к + \left(\frac{\partial T}{\partial v_к}\right)_S (v'' - v_к) + \left(\frac{\partial T}{\partial s_к}\right)_V (s'' - s_к) + \cdots + \frac{\partial^2 T}{\partial v_к \partial s_к} \times$$

$$\times (v'' - v_к)(s'' - s_к) + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial T}{\partial v_к}\right)_S (v'' - v_к)^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 T}{\partial s_к}\right)_V (s'' - s_к)^2,$$

а для левой ветви

$$T = T_к + \left(\frac{\partial T}{\partial v_к}\right)_S (v' - v_к) + \left(\frac{\partial T}{\partial s_к}\right)_V (s' - s_к) +$$

$$+ \frac{\partial^2 T}{\partial v_к \partial s_к}(v' - v_к) + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 T}{\partial v_к}\right)_S (v'' - v_к)^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 T}{\partial s_к}\right)_V (s' - s_к)^2.$$

В точках этих линий с одинаковым давлением значения температуры T будут одинаковы. Поэтому, если сложить оба уравнения и учесть, что вблизи критической точки $v'' - v_к = v_к - v'$, то получится

$$T - T_к = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_V [(s'' - s_к) - (s' - s_к)] +$$

$$+ \frac{1}{2}\frac{\partial^2 T}{\partial v_к \partial s_к}(v'' - v_к)[(s'' - s_к) - (s' - s_к)] +$$

$$+ \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 T}{\partial v_к^2}\right)_S (v'' - v_к)^2 + \frac{1}{4}\frac{\partial^2 T}{\partial s^2}[(s'' - s_к)^2 - (s' - s_к)^2].$$

Но $s'' - s_к$ и $s_к - s'$ пропорциональны $\sqrt{T_к - T}$, причем коэффициенты пропорциональности различны. Следовательно, полученное равенство может иметь место лишь в том случае, если

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s_к}\right)_V = 0. \qquad (8.27)$$

Ранее было показано, что $dT/dv_к = 0$, а производная ds/dv имеет в критической точке два значения, не равные нулю или бесконечности. Поэтому из тождества

$$\frac{dT}{dv} = \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_V \frac{ds}{dv} + \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_S,$$

учитывая, что $dT/dv_к = (dT/ds_к)_V = 0$, вытекает также

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v_к}\right)_S = 0. \qquad (8.28)$$

Этот результат согласуется с первым уравнением (8.16), так как $dT/ds_к$ будет равна нулю, если только $(\partial T/\partial s_к)_V = (\partial T/\partial v_к)_S = 0$.

Из уравнения (8.27), учитывая, что $T(\partial s/\partial T)_V = c_V$, следует

$$c_{V,к} \to \infty.$$

Таким образом, теплоемкость c_V в критической точке обращается в бесконечность.

В двухфазной области теплоемкость c_V в отличие от теплоемкости c_p имеет конечное значение. Действительно, из равенства

$$\left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_T + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_V = 0$$

следует, что так как в двухфазной области производные $(\partial v/\partial s)_T$ и $(\partial v/\partial T)_S$ имеют конечное, не равное нулю значение, то и $(\partial s/\partial T)_V = c_V/T$ не бесконечна.

Из этого видно, что характер изменения c_V, в особенности вблизи критической точки, представляет существенный интерес и может дать ценные сведения о природе вещества.

Так как согласно уравнениям (8.19), (8.24) и (8.25) v и s меняются с температурой на пограничной кривой по параболическому закону, то из разложения $(\partial T/\partial s)_V$ в ряд по степеням $v - v_к$ и $s - s_к$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_V = \frac{\partial^2 T}{\partial s_к \partial v_к}(v - v_к) + \left(\frac{\partial^2 T}{\partial s_к^2}\right)_V (s - s_к)$$

следует, что на пограничной кривой вблизи критической точки

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_V \infty \sqrt{T_к - T}$$

и, следовательно,

$$c_V \infty \frac{1}{\sqrt{T_к - T}}.$$

Аналогичным образом меняется теплоемкость c_V и вдоль критической изохоры в сверхкритической области, т. е. при $T > T_к$. Действительно, из разложения T и $(\partial T/\partial s)_V$ в ряд по степеням $s - s_к$ и $v - v_к$ при $v = v_к$ имеем

$$T = T_к + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 T}{\partial s_к^2}\right)_V (s - s_к)^2;$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_V = \left(\frac{\partial^2 T}{\partial s_к^2}\right)_V (s - s_к).$$

Подставив значение $s - s_к$ из второго в первое уравнение и учитывая, что $(\partial T/\partial s)_V = T/c_V$, после очевидных преобразований получим

$$c_V \infty \frac{1}{\sqrt{|T_к - T|}}.$$

Воспользовавшись полученными данными о пропорциональности c_V величине $1/\sqrt{|T_к - T|}$, с помощью соотношения

$$c_p - c_V = -T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2 \Big/ \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$$

легко установить зависимость c_p от $T_к - T$.

Так как согласно разложению $(\partial p/\partial v)_T$ в ряд по степеням $v - v_к$ и $T - T_к$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = \frac{\partial^2 p}{\partial v \partial T}(T - T_к) + \ldots,$$

а производная $(\partial p/\partial T_к)_V$ имеет постоянное значение, то

$$c_p - c_V \infty \frac{1}{T_к - T}. \qquad (8.29)$$

Из этого следует, что c_p изменяется с подходом к критической точке по пограничной кривой или по критической изохоре (при $T > T_к$) быстрее, чем c_V, которая пропорциональна $1/\sqrt{|T_к - T|}$, и, следовательно,

$$c_p \infty \frac{1}{|T_к - T|}.$$

Каждое из приведенных выше выражений для c_V и c_p в случае, когда c_V и c_p рассматриваются вдоль критической изохоры, будет вообще содержать в правой части некоторую постоянную величину, равную значениям c_V или c_p на достаточно большом (в пределе бесконечном) удалении от критической точки; эта константа выпала в предшествующих выкладках, так как

всеми величинами, малыми по сравнению с $1/\sqrt{|T_к - T|}$ или $1/|T_к - T|$, пренебрегалось.

Таким образом, на критической изохоре значения c_V и c_p определяются выражением:

при $T > T_к$

$$c_V = \frac{a_V T}{\sqrt{|T_к - T|}} + b_V;$$

$$c_p = \frac{a_p T}{|T_к - T|} + b_p; \qquad (8.30)$$

при $T < T_к$

$$c_V = \frac{a_V T}{\sqrt{T_к - T}} + b'_V; \quad c_p = \infty. \qquad (8.31)$$

Здесь a_V, a_p, b_V, b'_V, b_p — константы, причем $b'_V > b_V$ (более подробно это соотношение обсуждается ниже).

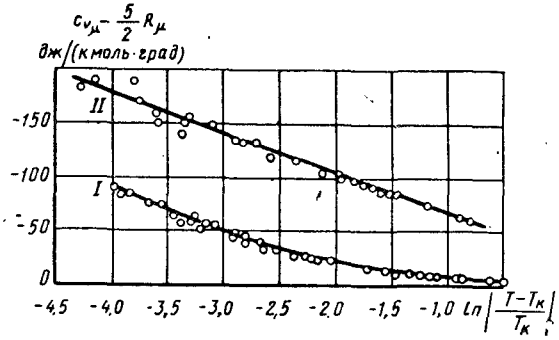


Рис. 8.16. Теплоемкость $C_{V\mu}$ азота:
I — при $T \geqslant T_к$; *II* — при $T \leqslant T_к$ (по данным опытов А. В. Воронеля, М. И. Багацкого и др.)

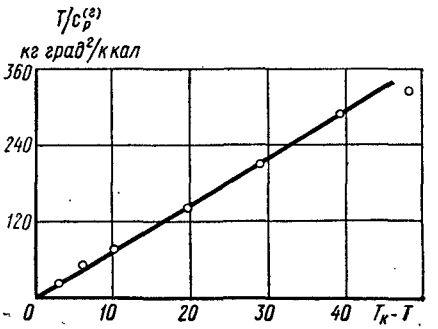


Рис. 8.17. Величина $T/c_p^{(\varepsilon)}$ водяного пара на пограничной кривой (по данным опытов А. М. Сироты)

Эксперименты последнего времени достаточно убедительно свидетельствуют о том, что теплоемкость c_V в критической точке обращается в бесконечность [1] (рис. 8.16). В прежних опытах обычно получалось конечное значение c_V в критической точке из-за искажающего действия силы тяжести, и только учет последнего позволил установить действительное значение $c_{V,к}$. Кроме того, при экспериментальном определении c_V в критической области надо учитывать, что зависимость c_V от параметров состояния проявляется в узком интервале состояний, вследствие чего экспериментальные точки необходимо брать очень близко одна от другой (например, по температуре через каждые 10^{-3}—10^{-4} градуса); это условие не всегда выполнялось, что и приводило к неверным выводам.

Опытные данные отчетливо подтверждают зависимости (8.30) и (8.31) (см. рис. 8.17, 8.18 и 8.19), но только на некотором удалении от критической точки, составляющем для разных веществ от долей градуса до нескольких градусов (иногда даже нескольких десятков градусов) [2].

В непосредственной близости к критической точке (начиная с сотых долей градуса) температурная зависимость c_V на критической изохоре оказывается по-видимому иной, чем это вытекает из уравнений (8.30) и (8.31); причины этого будут рассмотрены ниже.

---

[1] М. И. Багацкий, А. В. Воронель, Б. Г. Гусак. ЖЭТФ, 1962, № 43; А. В. Воронель, В. Г. Горбунова, Ю. Р. Чашкин, ЖЭТФ, 1966, № 50.

[2] Браут отмечает, что в опытах Фиксмана с критическими смесями было обнаружено хорошее соответствие экспериментальных данных и зависимости (8.30) для теплоемкости (см. Р. Браут. Фазовые переходы. М., «Мир», 1967).

Сжимаемость вещества в критической точке. Изотермическая сжимаемость $\frac{1}{v}(\partial v/\partial p)_T$ вблизи критической точки может быть определена из разложения p в ряд по степеням $v - v_к$ и $T - T_к$. Учитывая, что

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v_к}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v_к^2}\right)_T = 0,$$

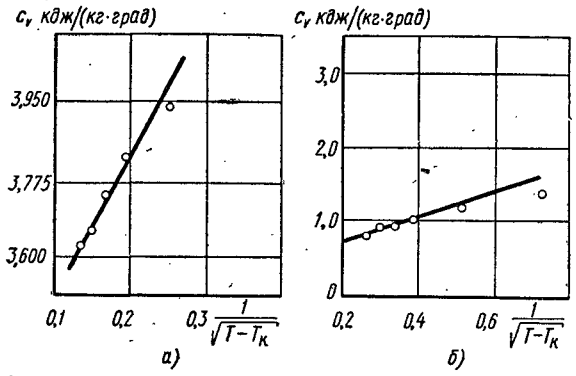


Рис. 8.18. Теплоемкость c_V при $v = v_к$, $T > T_к$; *а* — воды; *б* — углекислого газа (по данным опытов А. М. Керимова, Х. И. Амирханова, Б. Г. Алибекова)

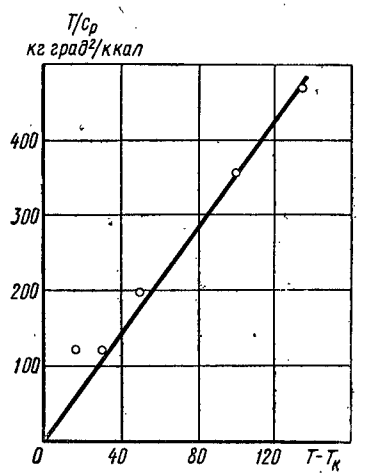


Рис. 8.19. Величина T/c_p воды при $v = v_{кр}$ и $T > T_к$ (по данным опытов А. М. Сироты)

будем иметь

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = \frac{\partial^2 p}{\partial v_к \partial T_к}(T - T_к) + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^3 p}{\partial v_к^3}\right)_T (v - v_к)^2.$$

На пограничной кривой $v - v_к \approx \sqrt{T_к - T}$, поэтому

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \approx T - T_к, \tag{8.32}$$

т. е. вблизи критической точки изотермическая сжимаемость на пограничной кривой обратно пропорциональна $T - T_к$. Эта же формула справедлива и для критической изохоры $v = v_к$ в сверхкритической области.

На рис. 8.20 приведена экспериментальная кривая для $v(\partial p/\partial v)_T$, которая очень хорошо согласуется с полученной теоретической зависимостью. Отклонения наблюдаются только при температурах, отличающихся от критической температуры не более чем на 4%; в этой области экспериментальные точки ложатся на кривую $(T_к - T)^{5/4}$.

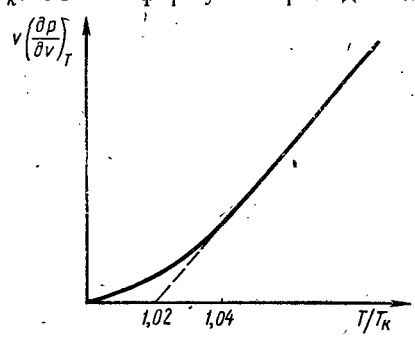


Рис. 8.20. Зависимость $v(\partial p/\partial v)_T$ на пограничной кривой от температуры

Определим изоэнтропическую сжимаемость вещества $\frac{1}{v}(\partial v/\partial p)_S$ в критической точке. Так как теплоемкость c_V в критической точке обращается в бесконечность, то изоэнтропическая сжимаемость будет равна бесконечности.

Чтобы показать это, воспользуемся известным соотношением для $(\partial p/\partial v)_S$:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_S = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T - \frac{T}{c_V}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2.$$

В критической точке $(\partial p/\partial v)_T = 0$, $c_{V,\kappa} \to \infty$, $(\partial p/\partial T)_V$ имеет конечное значение, поэтому

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v_\kappa}\right)_S = 0. \tag{8.33}$$

Из этого, далее, учитывая, что согласно выражениям (8.14) $dp/dv_\kappa = 0$, а ds/dv_κ имеет конечное значение, находим

$$\left(\frac{\partial p}{\partial s_\kappa}\right)_V = 0. \tag{8.34}$$

Выясним, как быстро убывает величина $(\partial p/\partial v)_S$ при подходе к критической точке вдоль пограничной кривой. Выше было показано, что на пограничной кривой вблизи критической точки производная $(\partial p/\partial v)_T$ пропорциональна $T_\kappa - T$. Теплоемкость c_V возрастает при подходе к критической точке, как $1/\sqrt{T_\kappa - T}$, поэтому на пограничной кривой вблизи критической точки $(\partial p/\partial v)_S$ будет пропорциональна $\sqrt{T_\kappa - T}$.

При подходе к критической точке по критической изохоре при $T > T_\kappa$ изменение $(\partial p/\partial v)_s$ с изменением T может быть найдено из соотношения

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_S = \frac{c_p}{c_V}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T.$$

Так как согласно предыдущему при $v = v_\kappa$, $c_p \sim 1/(T - T_\kappa)$, $c_V \sim 1/\sqrt{T - T_\kappa}$, $(\partial p/\partial v)_T = \partial^2 p/\partial v_\kappa \partial T_\kappa (T - T_\kappa)$, то

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_S \infty \sqrt{|T_\kappa - T|}. \tag{8.35}$$

Следовательно, изоэнтропическая сжимаемость при подходе к критической точке вдоль пограничной кривой или по критической изохоре обращается в бесконечность, как $1/\sqrt{|T_\kappa - T|}$.

Из равенства $(\partial p/\partial v_\kappa)_S = 0$ и условия (3.43) устойчивости вытекает следующее заключение, касающееся значения второй производной $(\partial^2 p/\partial v_\kappa^2)_S$. Так как знаки изменений Δp и Δv в любом из устойчивых состояний вещества при изоэнтропическом изменении состояния его должны быть противоположны, то в точке, где $(\partial p/\partial v)_S = 0$, должна обращаться в нуль и вторая производная $(\partial^2 p/\partial v^2)_S$, а третья производная должна быть отрицательна. Следовательно, в критической точке наряду с условием (8.12) имеет место также условие

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v_\kappa}\right)_S = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v_\kappa^2}\right)_S = 0, \left(\frac{\partial^3 p}{\partial v_\kappa^3}\right)_S < 0,$$

т. е. проходящая через критическую точку изоэнтропа, так же как и критическая изотерма, имеет в критической точке перегиб [1].

Изоэнтропическая сжимаемость связана со скоростью звука в веществе соотношением (9.36), согласно которому

$$c = \sqrt{-v^2\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_S}.$$

Исходя из этого соотношения можно сделать вывод о том, что при подходе к критической точке по пограничной кривой или вдоль критической изохоры при $T > T_\kappa$ скорость звука будет убывать как $\sqrt{(\partial p/\partial v)_S}$. Надо, однако, иметь в виду, что формула (9.36) выведена (как это видно из § 9.3) для случая $(\partial p/\partial v)_S \neq 0$, поэтому, строго говоря, пользоваться ею в критической точке нельзя. Следовательно, делать вывод о том, что в критической

[1] См. И. И. Новиков. О значении теплоемкости в критической точке. «Измерительная техника», 1966, № 12.

точке скорость звука должна обращаться в нуль, вообще неправомерно. Однако на некотором удалении от критической точки эта формула дает правильные результаты.

Экспериментальные данные указывают, что скорость звука на пограничной кривой при приближении ее к критической точке быстро уменьшается, однако не до нуля (рис. 8.21). При этом в области критической точки, где еще можно пользоваться обычной формулой для определения скорости звука, последняя на пограничной кривой с учетом выражения (8.35) изменяется, как

$$c \sim \sqrt[4]{T_к - T}. \qquad (8.36)$$

Эта зависимость удовлетворительно подтверждается опытом (рис. 8.22).

Следует заметить, что измерения скорости звука на пограничной кривой при малых частотах отсутствуют, а так как с увеличением частоты скорость

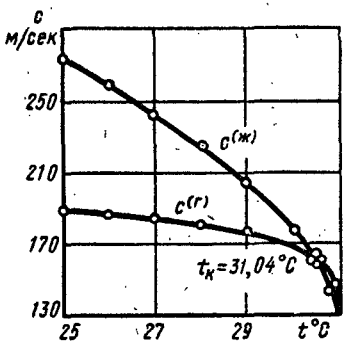


Рис. 8.21. Скорость звука углекислого газа на кривой фазового равновесия (по данным опытов И. И. Новикова и Ю. С. Трелина)

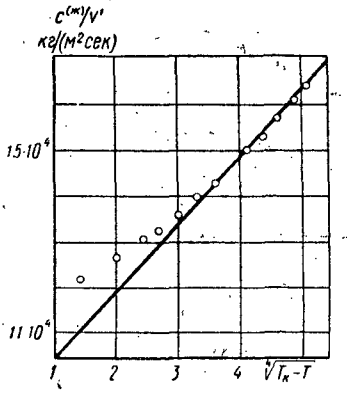


Рис. 8.22. Величина $c^{(ж)}/v'$ в жидкой фазе на пограничной кривой (по данным опытов И. И. Новикова и Ю. С. Трелина)

звука несколько возрастает, то экспериментальные данные по скорости звука должны, строго говоря, сопоставляться не с формулой

$$c = \sqrt{-v^2\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_S},$$

относящейся к звуковым волнам очень малой (в пределе нулевой) частоты, а с формулой

$$c = c_0 + \Delta c\,(\omega),$$

учитывающей влияние частоты [1].

Общие особенности поведения веществ вблизи критической точки. Отметим прежде всего, что согласно уравнениям (8.27), (8.28), (8.33) и (8.34) в критической точке

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S_к}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial V_к}\right)_S = \left(\frac{\partial p}{\partial S_к}\right)_V = \left(\frac{\partial p}{\partial V_к}\right)_S = 0.$$

Это означает, что все члены основного соотношения (8.13)

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V_к^2}\right)_S \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S_к^2}\right)_V - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V_к \partial S_к}\right)^2 = 0,$$

характеризующего устойчивость вещества в критическом состоянии, равняются нулю.

[1] О виде величины Δc, представляющей собой положительную возрастающую функцию ω, см. Ландау Л. Д. и Лифшиц Е. М. Механика сплошных сред. М., Гостехтеориздат, 1954. § 78.

В критической точке помимо основных соотношений (8.12), которые следует рассматривать как определение критического состояния, справедливы, кроме того, еще и уравнения (8.14)—(8.18), (8.27), (8.28), (8.33), (8.34) и т. д. Другими словами, для определения параметров критической точки кроме соотношений (8.12) и уравнения состояния имеются еще дополнительные уравнения. Так как число уравнений оказывается бо́льшим того, которое нужно для определения трех параметров критической точки, возникает вопрос о совместности этих уравнений. По-видимому, следует ожидать, что эти дополнительные уравнения зависимы одно от другого, в чем мы имели уже возможность убедиться на примере некоторых из них.

В табл. 8.3 приводятся значения некоторых производных термодинамических функций, характеризующих свойства вещества в критической тояке.

Таблица 8.3

Значения некоторых производных в критнческой точке

Пронзводная	Численное значенне пронзводной	Пронзводная	Численное значение производной
	I. Частные производные		
$(\partial p/\partial v)_T$	0	$(\partial T/\partial v)_p = (\partial p/\partial s)_T$	0
$(\partial^2 p/\partial v^2)_T$	0	$(\partial T/\partial s)_p$	0
$(\partial^3 p/\partial v^3)_T$	< 0	$(\partial T/\partial s)_V$	0
$\partial^2 p/\partial v\,\partial T$	< 0	$(\partial T/\partial v)_S$	0
$dp_s/dT = (\partial p/\partial T)_V =$	> 0	$(\partial p/\partial v)_S$	0
$= (\partial s/\partial v)_T$			0
$(\partial^2 p/\partial T^2)_V$	∞; обращается в нуль вблизи критической точки (?)	$(\partial^2 p/\partial v^2)_S$	
	II. Производные по кривой фазового равновесия		
dp/dT	> 0	dv/dT	$\pm\infty$
dp/dv	0	$ds^{(')}/dv + ds^{(")}/dv\,dp/dT$	> 0
d^2p/dT^2	≈ 0	ds/dT	$\pm\infty$

При переходе через критическую точку из области двухфазного состояния вещества в область однофазных состояний или обратно некоторые частные производные термодинамических функций, в частности производная $(\partial s/\partial T)_V$, претерпевают разрыв или скачок. Подробно эти скачки будут рассмотрены в § 8.4.

Сами термодинамические функции в силу идентичности жидкой и газообразной фаз в критической точке претерпевать в ней разрыва не будут.

Из непрерывности термодинамических функций при переходе через критическую точку можно сделать следующие важные выводы.

В двухфазной области свободная энергия F и энтропия S согласно общим формулам (4.19) и (4.20) равны соответственно $F(T, V) + \sigma\Omega$ и $S(T, V) - \Omega(d\sigma/dT)$, а в однофазной области $F(T, V)$ и $S(T, V)$. Так как в критической точке значения F и S при подходе из двухфазной и однофазной областей должны совпадать, то

$$\sigma_к = 0; \quad \frac{d\sigma}{dT_к} = 0, \tag{8.37}$$

т. е. при $T = T_к$ коэффициент поверхностного натяжения σ и его производная по температуре $d\sigma/dT$ обращаются в нуль. Из этого следует, что зависимость σ от T в области критической точки может быть приближенно описана формулой

$$\sigma = (T_к - T)^n,$$

где $n > 1$ (согласно опытным данным $n = 11/9$).

Что касается других свойств вещества в критической точке, в частности вязкости и теплопроводности, то экспериментальные данные довольно противоречивы. Можно, однако, с известным основанием считать, что обычная вязкость (т. е. сдвиговый коэффициент вязкости) не претерпевает существенного изменения при переходе через критическую точку (рис. 8.23). Теплопроводность по одним данным не имеет аномалий в критической точке, по другим принимает аномально большие значения (рис. 8.24).

Параметры критической точки, т. е. значения критического давления $p_к$, критической температуры $T_к$ и критического объема $v_к$ находятся из опыта. Критическую температуру $T_к$ находят по температуре исчезновения мениска между жидкой и паровой фазой, а критическое давление — по величине давления в этот момент. Точное определение критического объема представляет собой достаточно сложную задачу. Для определения $v_к$ можно использовать, например, отмеченный выше факт

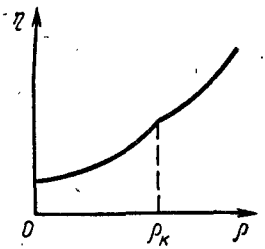


Рис. 8.23. Зависимость коэффициента вязкости от плотности при $T = T_к$

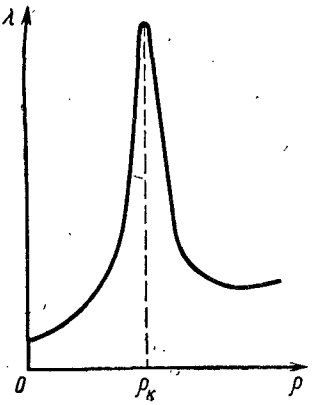


Рис. 8.24. Зависимость коэффициента теплопроводности от плотности при $T = T_к$

наличия в критической точке общей касательной к кривой, выражающей зависимость давления насыщенного пара от температуры, и критической изохоры. Кроме того, $v_к$ может быть определена из кривой фазового равновесия на плоскости $v - T$.

Из рассмотрения экспериментальных данных, относящихся к удельным объемам насыщенного пара и находящейся с ним в равновесии жидкости, теплоемкостям c_p и c_V, изотермической сжимаемости $\frac{1}{v}(\partial v/\partial p)_T$, изоэнтропической сжимаемости $\frac{1}{v}(\partial v/\partial p)_S$, видно, что вблизи критической точки их зависимость от параметров состояния согласуется с тем, что дает приведенный выше простой термодинамический анализ.

Однако в непосредственной близости от критической точки (т. е. при температурах, отличающихся от критической температуры для большинства веществ на доли градуса, а для некоторых веществ — на несколько градусов или даже более десятка градусов) эти зависимости несколько изменяются; характерно, что в математическом отношении наблюдающиеся сингулярности (стремление некоторых производных термодинамических величин к бесконечности) становятся более «слабыми» по сравнению с тем, что имеет место на несколько большем удалении от критической точки.

В частности, в непосредственной близости от критической точки разность объемов $v'' - v'$ убывает с ростом температуры пропорционально $(T_к - T)^{1/3}$, а не $(T_к - T)^{1/2}$, а изотермическая сжимаемость оказывается обратно пропорциональной не $|T_к - T|$, а, как уже отмечалось, $|T_к - T|^{5/4}$.

Дело обстоит так, как будто при приближении к критической точке в веществе возникают новые явления, или, что то же самое, проявляется не наблюдавшийся до этого механизм взаимодействия частиц вещества, который,

налагаясь на ранее действующий, приводит к изменениям в поведении вещества. Этим новым механизмом являются флуктуации параметров вещества (прежде всего плотности), величина которых очень быстро растет в непосредственной близости к критической точке, устремляясь к бесконечности в самой критической точке. Так как большинство производных в критической точке обращаются в нуль $[(\partial p/\partial v)_T, (\partial p/\partial v)_S, {}^1/c_V, {}^1/c_p]$, а при термодинамическом рассмотрении (например, при представлении термодинамических функций в виде рядов) оперируют со средними значениями термодинамических величин, то ясно, что критические флуктуации будут вызывать достаточно большое отклонение в свойствах вещества от того, что дает пренебрегающее флуктуациями или не полностью учитывающее их термодинамическое рассмотрение.

Из этого очевидно, что рассмотрение критического состояния на основе разложения термодинамических функций применимо лишь в той области, где флуктуации сравнительно невелики, и не может претендовать на описание свойства вещества в самой критической точке и в непосредственной близости от нее.

Особые свойства вещества в критическом состоянии обусловлены как математическими особенностями термодинамических функций в критической точке, так и резким возрастанием флуктуаций характерного параметра при подходе к критической точке; этим ответственным за фазовый переход параметром, являющимся носителем нового свойства, служит плотность в случае чистых жидкостей и концентрация в случае бинарных растворов.

Критическая точка, как уже отмечалось, представляет собой фазовый переход второго рода, который характеризуется появлением нового свойства сразу во всем объеме, занимаемом веществом; применительно к критической точке это означает, что химический потенциал во всем объеме должен перейти от того вида, который он имеет в одной из фаз (например, жидкой), в форму, характерную для другой фазы (т. е. газообразной). Этот переход осуществляется путем флуктуационного образования новой фазы, охватывающего весь объем, занятый веществом; соответственно этому при приближении к критической точке радиус флуктуации параметра, обусловливающего фазовый переход, стремится к бесконечности.

Из сказанного следует, что теория критического состояния должна исходить из определяющей роли флуктуации. В настоящее время такая микроскопическая теория отсутствует; пока удалось построить лишь теорию двумерного решеточного газа (модель Изинга).

Фазовый переход второго рода не сопряжен с наличием поверхностной энергии, поэтому явления перегрева или переохлаждения здесь невозможны.

Гидростатический эффект. Экспериментальное изучение свойств вещества в критической точке осложняется действием силы тяжести, результатом чего является неоднородность распределения плотности в сосуде с исследуемым веществом. Этот гидростатический эффект ярко выражен в распределении плотности и практически не сказывается на величине градиента температуры.

Чтобы определить распределение плотности, воспользуемся условием равновесия жидкости в поле силы тяжести; согласно уравнению Эйлера оно имеет вид

$$\operatorname{grad} p = -\rho g.$$

Пусть ось сосуда направлена по оси OZ, т. е. по вертикали; тогда

$$\frac{\partial p}{\partial \rho} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial z} = -\rho g.$$

В окрестностях критической точки

$$\frac{\partial p}{\partial \rho} = \alpha (T - T_к) + \alpha' (\rho - \rho_к)^2,$$

где

$$\alpha = \frac{\partial^2 p}{\partial \rho_к \partial T_к}; \quad \alpha' = \frac{1}{2} \cdot \frac{\partial^3 p}{\partial \rho_к^3}.$$

Подставив значение $\partial p/\partial \rho$ в условие равновесия, получим

$$[\alpha (T - T_к) + \alpha' (\rho - \rho_к)^2] d\rho = -\rho_к g dz.$$

Если температура в сосуде равна критической, т. е. $T - T_к = 0$, то

$$\alpha' (\rho - \rho_к)^2 d\rho = -\rho_к g dz.$$

Проинтегрировав это уравнение, получим

$$\frac{\alpha'}{3} (\rho - \rho_к)^3 = \rho_к g z + C$$

или

$$\rho = \rho_к - \beta (h - h_к)^{1/3},$$

где $h_к$ — высота, на которой плотность жидкости равна критической плотности $\rho_к$, а $\beta = \sqrt[3]{3\rho_к g/\alpha'}$. Вследствие малой величины α' коэффициент β будет сравнительно велик, поэтому отклонение плотности вверху и внизу сосуда от критической будет значительно (при высоте сосуда 10 *см* $(\rho - \rho_к)/\rho$ составит 10^{-1}).

Легко показать, что при экспериментальном определении неоднородность плотности по высоте приводит к искажению формы кривой равновесия вблизи критической точки по сравнению с действительной кривой.

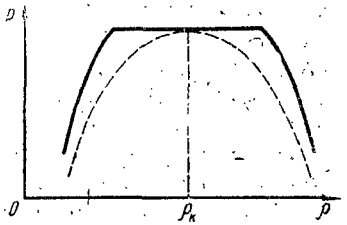


Рис. 8.25. Изменение формы кривой фазового равновесия из-за гидростатического эффекта (пунктиром показана действительная кривая фазового равновесия)

В экспериментах подобного рода изменяется средняя плотность:

$$\bar{\rho} = \frac{1}{H} \int_0^H \rho dz,$$

где H — высота экспериментального сосуда; подставив сюда найденное ранее значение ρ и произведя интегрирование, получим

$$\bar{\rho} = \rho_к - \frac{3\beta}{4H} \left[(H - h_к)^{4/3} - h_к^{4/3} \right],$$

где $h_к$ — высота от основания сосуда, на которой плотность жидкости имеет критическое значение $\rho_к$.

Из выражения для ρ видно, что разность $\bar{\rho} - \rho_к$ будет наибольшей при $h_к = 0$, а наименьшей при $h_к = H$. Это означает, что в критической точке за плотность жидкой фазы согласно эксперименту будет принята плотность $\bar{\rho}$ при $h_к = H$:

$$\rho_к^{(ж)} = \rho_к + \frac{3\beta}{4} H^{1/3},$$

а за плотность сосуществующей паровой фазы — плотность $\bar{\rho}$ при $H_к = 0$;

$$\rho_к^{(г)} = \rho_к - \frac{3\beta}{4} H^{1/3}.$$

Определенная таким образом кривая фазового равновесия будет иметь практически прямолинейный участок (рис. 8.25), ширина которого

$$\rho_к^{(ж)} - \rho_к^{(г)} = \frac{3}{2} \beta H^{1/3}.$$

На самом деле кривая фазового равновесия вблизи критической точки является почти параболой и не имеет прямолинейного участка. Появление этого участка обусловлено гидростатическим эффектом и представляет собой искажающее действие последнего. Гидростатический эффект, т. е. неоднородность плотности, а соответственно и внутренней энергии, сказывается также на определении теплоемкости c_V при эксперименте. Этот эффект может исказить действительный ход зависимости c_V от $T - T_к$ или $\rho - \rho_к$; именно этим объясняется, что в некоторых опытах были получены данные о конечной величине c_V в критической точке, отсутствии скачка теплоемкости в критической точке и т. д.

Из сказанного следует, что для получения истинных зависимостей для свойств вещества вблизи критической точки надо учитывать влияние неоднородности плотности, обусловленное действием силы тяжести, и вводить соответствующую поправку.

Перемешивание вещества при проведении экспериментов вблизи критической точки ослабляет гидростатический эффект, однако приводит к возникновению некоторого (вообще незначительного) перепада температур по высоте (перепад температур может быть оценен из сопоставления работы подъема массы жидкости на данную высоту и количества теплоты, выделенной этой массой жидкости). Так как нарушение температуры при перемешивании в силу своей малости не является, по-видимому, существенным, следует при экспериментах в критической области осуществлять перемешивание вещества с тем, чтобы по возможности исключить или во всяком случае ослабить искажающее действие силы тяжести.

Пример. Показать, что в критической точке

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T_к}\right)_S \neq \left(\frac{\partial p}{\partial T_к}\right)_V.$$

Будем рассматривать однофазное состояние вещества и воспользуемся для доказательства известными термодинамическими соотношениями:

$$c_p - c_V = -\frac{T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T}.$$

$$c_p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p.$$

Так как

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Big/ \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T, \text{ то}$$

$$c_p = -\frac{T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T}.$$

Подставив сюда вместо $(\partial p/\partial T)_S$ равную ей по предположению величину $(\partial p/\partial T)_V$, получим окончательно

$$c_p = -\frac{T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T}.$$

Сравнивая полученное выражение для c_p с соотношением для $c_p - c_V$, приходим к выводу, что $c_V = 0$ (если только $(\partial p/\partial T)_S = (\partial p/\partial T)_V$).

Но теплоемкость c_V при отличных от абсолютного нуля температурах не может равняться нулю; следовательно, равенство $(\partial p/\partial T)_S = (\partial p/\partial T)_V$ в критической точке невозможно.

Можно привести еще и геометрическое доказательство невозможности рассматриваемого равенства. Действительно, так как $(\partial p/\partial T_к)_V = dp/dT_к$, то при выполнении равенства $(\partial p/\partial T_к)_S = (\partial p/\partial T_к)_V$ критическая изохора и критическая изоэнтропа имеют общую касательную с кривой упругости насыщенного пара, т. е. вблизи критической точки критическая изоэнтропа и критическая изохора совпадают и, следовательно, величина теплоемкости c_V в критической точке должна обращаться в нуль, что невозможно.

Пример. Вывести уравнение распространения плоской звуковой волны в находящемся в критическом состоянии веществе.

Как будет показано в § 9.3, при распространении звука вследствие малости колебаний

$$\frac{\partial \rho'}{\partial \tau} + \rho \operatorname{div} \vec{w} = 0; \qquad \frac{\partial \vec{w}}{\partial \tau} + \frac{\nabla p'}{\rho} = 0,$$

где ρ — равновесное значение плотности; p', ρ' — изменения давления и плотности в звуковой волне; τ — время; w — скорость.

Разлагая p' в ряд по степеням ρ' и учитывая, что процесс распространения звука является изоэнтропическим, а в критической точке $(\partial p/\partial \rho_к)_S = (\partial^2 p/\partial \rho_к^2)_S = 0$, получим

$$p' = \frac{1}{6}\left(\frac{\partial^3 p}{\partial \rho_к^3}\right)_S \rho'^3 .$$

Подставим это значение p' в уравнение движения, которое будем предполагать одиомерным. Имея в виду, что $\vec{w} = \nabla\psi$ (где ψ потенциал скорости), получим

$$-\rho \frac{\partial^2 \psi}{\partial \tau \partial x} + \frac{1}{6}\left(\frac{\partial^3 p}{\partial \rho_к^3}\right)_S \frac{\partial \rho'^3}{\partial x} = 0.$$

После интегрирования по x имеем отсюда

$$\rho' = \sqrt[3]{6\rho \Big/ \left(\frac{\partial^3 p}{\partial \rho_к^3}\right)_S} \left(\frac{\partial \psi}{\partial \tau}\right)^{1/3}.$$

После подстановки этого значения ρ' в уравнение неразрывности будем иметь

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial \tau}\right)^{-2/3} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \tau^2} - 3\sqrt[3]{\left(\frac{\partial^3 p}{\partial \rho_к^3}\right)_S \frac{\rho^2}{6}} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = 0.$$

Решение этого уравнения представляет собой сложную задачу. Однако из уравнения видно, что распространение звуковой волны в окрестностях критической точки будет определяться только двумя физическими величинами, а именно ρ и $(\partial^3 p/\partial \rho_к^3)_S$.

По соображениям размерности можно ожидать, что скорость звука в критической точке

$$c_к = c_1 \rho_к \sqrt{\left(\frac{\partial^3 p}{\partial \rho_к^3}\right)_S},$$

где c_1 — численная константа, одинаковая для всех веществ.

8.3. НАСЫЩЕННЫЙ ПАР

Насыщенным паром, как уже известно из предыдущего, называется пар, равновесно сосуществующий с жидкой фазой при плоской поверхности раздела между обеими фазами.

Пограничная кривая. На диаграммах $p—v'$, $T—v$ и $T—s$ область однородных состояний вещества отделена от двухфазных состояний пограничной кривой, являющейся линией фазового равновесия жидкой и газообразной фаз (см. рис. 8.10).

Пограничная кривая в координатах $T—v$ вблизи критической точки является параболой.

В координатах $T—s$ пограничная кривая не симметрична относительно вертикальной прямой, проходящей через критическую точку, т. е. $s'' - s_к \neq s_к - s'$. Так как на линии $x = 1/2$ объем двухфазной системы постоянен

и равен $v_к$, а $(\partial s/\partial T)_V > 0$, то линия $x = {}^1/_2$ подходит к критической точке слева. Соответственно этому $s_к$ больше значения s при $x = {}^1/_2$, т. е.

$$s_к - s' > s'' - s_к.$$

Другими словами, вертикальная линия, проведенная через критическую точку, делит двухфазную область на две неравные части: вблизи $T_к$ левая часть шире правой (рис. 8.26).

Из несимметричности кривой s (T) относительно оси, параллельной оси OT, вытекает, что несимметричными будут и кривые T (i) и T (u). При

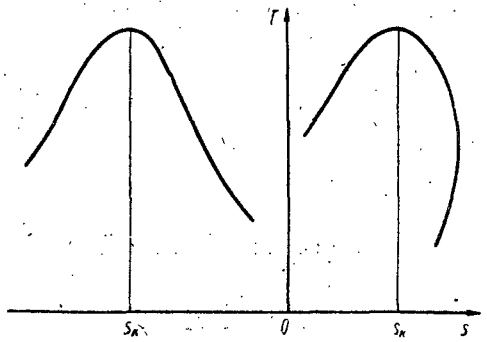


Рис. 8.26. Кривая фазового равновесия (пограничная кривая) в координатах $T - s$

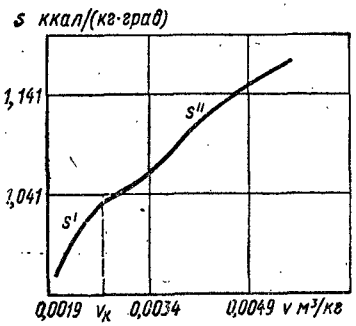


Рис. 8.27. Зависимость энтропии от объема на кривой фазового равновесия для воды

этом, как это видно, например, из формулы Клапейрона—Клаузиуса, разность энтропии, энтальпии и внутренней энергии обеих равновесно сосуществующих фаз в области критической точки пропорциональна разности объемов этих фаз, а следовательно, корню квадратному из разности температур $T_к - T$.

С несимметричностью кривой T (s) связана и двузначность (т. е. разрыв) производной ds/dv в критической точке.

Из разложения s в ряд по степеням:

$$s' = s_к + \frac{ds^{(')}}{dv_к}(v' - v_к);$$

$$s'' = s_к + \frac{ds^{(')}}{dv_к}(v'' - v_к)$$

и условия $s'' - s_к < s_к - s'$ следует, что

$$\frac{ds''}{dv_к} < \frac{ds^{(')}}{dv_к}.$$

Рис. 8.27 дает представление о характере зависимости s от v на кривой фазового равновесия.

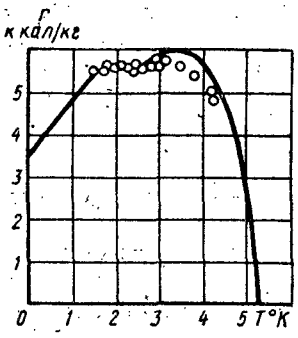


Рис. 8.28. Зависимость теплоты парообразования от температуры для He

Теплота парообразования, плотность и давление насыщенного пара. Теплота парообразования представляет собой, как уже указывалось в § 4.4, существенно положительную функцию температуры (рис. 8.28).

В критической точке, где все различия между жидкостью и газом исчезают, теплота испарения r обращается в нуль.

Равенство нулю теплоты парообразования в критической точке непосредственно вытекает из формулы Клапейрона—Клаузиуса

$$\frac{dp}{dT} = \frac{r}{T(v'' - v')}.$$

Действительно, так как $dp/dT_к$ имеет конечное положительное значение, а $v'' - v'$ стремится по мере приближения к критической точке к нулю, то и $r \to 0$.

Из этого следует также, что поскольку разность $v'' - v'$ в области критической точки прямо пропорциональна $\sqrt{T_к - T}$, то и r изменяется с температурой пропорционально $\sqrt{T_к - T}$, т. е. с уменьшением температуры величина r возрастает.

Зависимость r от T при температурах, не очень низких по сравнению с $T_к$, достаточно точно передается следующей формулой (которая легко получается из уравнения Клапейрона—Клаузиуса с помощью разложения p_s в ряд по степеням $T_к - T$):

$$r = T\,[A_{1r} + A_{2r}(T_к - T)]\sqrt{T_к - T}, \qquad (8.38)$$

где A_{1r} и A_{2r} — некоторые постоянные величины.

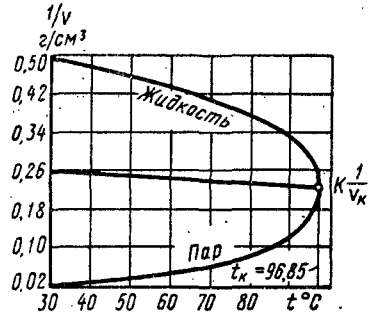


Рис. 8.29. Зависимость плотности $\rho = 1/v$ на кривой фазового равновесия от температуры для C_3H_8 (правило прямолинейного диаметра)

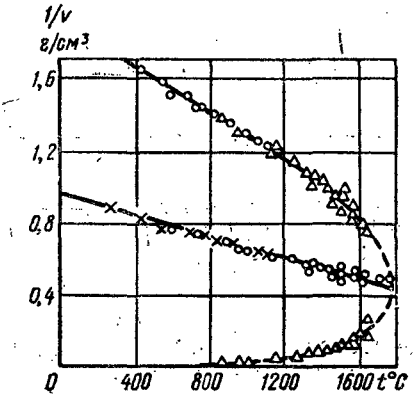


Рис. 8.30. Зависимость плотности $\rho = 1/v$ на кривой фазового равновесия для Cs

Удельный объем насыщенного пара и равновесно сосуществующей с ним жидкости в области критической точки определяется уравнениями (8.21).

Известна также следующая эмпирическая зависимость:

$$\frac{1}{v'} + \frac{1}{v''} = \frac{2}{v_к} + \lambda\,(T_к - T). \qquad (8.39)$$

Коэффициент λ различен для различных веществ и имеет положительное значение, близкое к единице.

Уравнение (8.39) выражает собой так называемое правило *прямолинейного диаметра*. Это название станет понятно, если принять во внимание, что в координатах T—$1/v$ диаметр кривой $1/v_s\,(T)$ является прямой линией (рис. 8.29 и 8.30).

Легко убедиться, что правило прямолинейного диаметра является следствием общего соотношения (8.20), выражающего симметричность пограничной кривой на плоскости T—v вблизи критической точки.

Действительно, заменив v' и v'' на $1/\rho'$ и $1/\rho''$ и учитывая, что согласно соотношениям (8.21) $v'' - v_к = \alpha\sqrt{T_к - T}$, а $v_к - v' = \alpha\sqrt{T_к - T}$ будем иметь

$$\rho' + \rho'' = \frac{2v_к}{v'v''} = \frac{2}{v_к\left[1 - \dfrac{\alpha^2}{v_к^2}(T_к - T)\right]}.$$

Вблизи критической точки $\frac{a^2}{v_к^2}(T_к - T) \ll 1$, поэтому

$$\frac{1}{v'} + \frac{1}{v''} = \frac{2}{v_к} + \frac{2a^2}{v_к^2}(T_к - T),$$

что совпадает с выражением (8.39).

Отметим, что аналогичная выражению (8.39) зависимость на пограничной кривой имеет место для значений коэффициентов вязкости и теплопроводности [1]. Это объясняется тем, что функции $1/\eta$ и $1/\lambda$, будучи разложены в ряд по степеням $v - v_к$ и $T - T_к$, приводятся на пограничной кривой к виду $\varepsilon_к + \varepsilon'(v - v_к)$, откуда и вытекает указанное соотношение.

При температурах, значительно меньших критической температуры, объем v' жидкости, находящейся под давлением ее насыщенных паров, настолько мало меняется с температурой, что может считаться постоянной величиной. Соответственно этому левая пограничная кривая проходит при малых значениях отношения $T/T_к$ на p—v-диаграмме почти вертикально. Объем v'' насыщенного пара, наоборот, меняется с температурой тем сильнее, чем меньше температура.

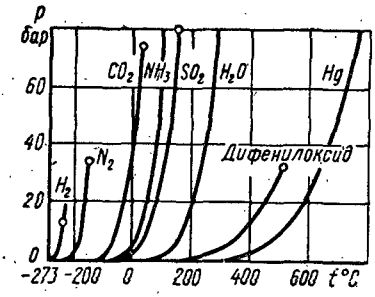


Рис. 8.31. Зависимость давления насыщенного пара от температуры

Зависимость давления насыщенного пара от температуры определяется формулой Клапейрона—Клаузиуса, из которой следует, что поскольку $v'' > v'$, то давление насыщенного пара возрастает с увеличением температуры (рис. 8.31).

Если r, v', v'', известные функции температуры, то путем интегрирования формулы Клапейрона—Клаузиуса можно установить зависимость p_s от v в явном виде. Однако чаще по найденным из опыта зависимости p_s от T и значению v' определяют с помощью этой формулы величину r или v''. При достаточно низких температурах, когда объемом жидкости v' по сравнению с объемом насыщенного пара v'' можно пренебречь, а объем v'' на основании уравнения Клапейрона—Менделеева приближенно считать равным RT/p_s,

$$\frac{dp_s}{dT} = \frac{rp_s}{RT^2}.$$

Если интервал температур, в котором изучается зависимость p_s от T, сравнительно узок, то r можно с достаточной степенью приближения считать линейной функцией температуры. В этом случае для p_s получается, как в этом легко убедиться, следующее приближенное уравнение:

$$\ln p_s = \frac{B}{T} + CT + D, \qquad (8.40)$$

где B, C, D — постоянные величины.

Вблизи критической точки выражение для давления насыщенного пара может быть получено из разложения значения p на кривой фазового равновесия в ряд по степеням $T - T_к$. Так как $d^2p/dT_к^2 \approx 0$, то

$$p_s = p_к + A_{1p}(T_к - T) - A_{3p}(T_к - T)^3,$$

где

$$A_{1p} = -\frac{dp_s}{dT_к}; \quad A_{3p} = \frac{1}{6} \cdot \frac{d^3p_s}{dT_к^3}.$$

[1] И. И. Новиков. «Атомная энергия», 1957, № 5.

Теплоемкость насыщенного пара. В § 2.5 было дано общее определение теплоемкости процесса, характеризующегося постоянством параметра X:

$$c_X = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_X.$$

Приняв в качестве параметра X относительное массовое содержание паровой фазы в равновесной смеси жидкости и насыщенного пара

$$x = \frac{G''}{G' + G''},$$

находим следующее выражение для теплоемкости c'' насыщеннго пара (т. е. теплоемкости вдоль правой ветви пограничной кривой):

$$c' = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{x=1} \tag{8.41}$$

и теплоемкости c', находящейся в равновесии со своим паром жидкости (т. е. теплоемкости вдоль левой пограничной кривой):

$$c' = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{x=0}. \tag{8.42}$$

Удельная теплоемкость насыщенного пара представляет собой количество теплоты, необходимое для того, чтобы повысить температуру 1 *кг* насыщенного пара на 1° и притом так, чтобы пар в процессе нагревания оставался все время насыщенным.

В уравнениях (8.41) и (8.42) $(\partial s/\partial T)_{x=1}$ и $(\partial s/\partial T)_{x=0}$ представляют собой производные от удельной энтропии s по T соответственно вдоль правой и левой ветвей пограничной кривой. Так как на пограничной кривой s зависит лишь от одной температуры, то эти производные будут равны ds''/dT и ds'/dT

Вычитая уравнение (8.42) из (8.41), получим

$$c'' - c' = T\frac{d}{dT}(s'' - s')$$

или так как $s'' - s' = r/T$, то

$$c'' - c' = \frac{dr}{dT} - \frac{r}{T}. \tag{8.43}$$

Поделив обе части этого уравнения на c', приведем уравнение (8.43) к безразмерному виду

$$\frac{c''}{c'} - 1 = \frac{1}{c'}\cdot\frac{dr}{dT} - \frac{r}{c'T}. \tag{8.44}$$

Безразмерную величину $c'T/r$, являющуюся одной из термодинамических характеристик вещества, целесообразно назвать числом (критерием) Клаузиуса Kl, который впервые вывел формулу (8.43).

При небольших давлениях или, точнее, при температурах, достаточно малых по сравнению с критической температурой, значение теплоемкости c' приближенно равняется теплоемкости $c_p^{ж}$ жидкости в той же точке. Чтобы убедиться в этом, воспользуемся очевидным соотношением

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_X = \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_X,$$

из которого, учитывая, что согласно выражению (3.60)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{T}{c_p}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

и замечая, что в жидком состоянии коэффициент теплового расширения $\frac{1}{v}(\partial v/\partial T)_p$ близок к нулю, а $(\partial p/\partial s)_{x=0} = dp_s/ds'$ имеет конечное значение, находим, что производная $(\partial T/\partial s)_{x=0}$ с достаточной степенью точности равна $(\partial T/\partial s)_p$, и, следовательно,

$$c' \approx c_p^{(ж)}.$$

Для c'' с помощью уравнения (3.54) и тождества

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_x = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_x$$

находим

$$c'' = c_p^{(э)} - T\frac{dp_s}{dT}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^{(э)}. \qquad (8.45)$$

Если давление настолько мало, что справедливо уравнение Клапейрона, то, заменив производную $(\partial v/\partial T)_p$ через R/p_s, а производную dp_s/dT согласно формуле Клапейрона—Клаузиуса через r/Tv'', получим окончательно

$$c'' = c_p^{(э)} - \frac{r}{T}. \qquad (8.46)$$

Индексы «*э*» и «*ж*» в уравнениях для c' и c'' означают, что значения соответствующих величин берутся на пограничной кривой при подходе к ней со стороны однородных состояний (газа и жидкости).

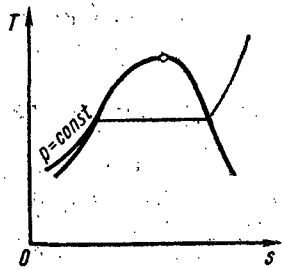


Рис. 8.32. Вид изобары в координатах T—s

На рис. 8.32 показан действительный ход изобары при сравнительно невысоких давлениях. Изобара дана в сильно искаженном по сравнению с левой пограничной кривой виде. На самом деле изобары, проведенные из точек нижнего участка левой пограничной кривой, т. е. при сравнительно малых давлениях, согласно условию $(\partial T/\partial s)_{x=0} \approx (\partial T/\partial s)_p$ проходят незначительно выше этой кривой и практически сливаются с ней.

Определим знак теплоемкостей c' и c''. Для этого подставим в уравнения (8.41) и (8.42) значение производной:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_x = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_x.$$

Учитывая, что

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_V = \frac{c_V}{T}; \quad \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{x=1} = \frac{dv''}{dT}; \quad \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{x=0} = \frac{dv'}{dT},$$

а согласно уравнению (3.45)

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V,$$

получим

$$\left.\begin{aligned} c' &= c_V^{(ж)} + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^{(ж)}\frac{dv'}{dT}; \\ c'' &= c_V^{(э)} + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^{(э)}\frac{dv''}{dT}. \end{aligned}\right\} \qquad (8.47)$$

При переменных p и T, учитывая, что $(\partial s/\partial p)_T = -(\partial v/\partial T)_p$,

$$\left.\begin{aligned} c' &= c_p^{(ж)} - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^{(ж)}\frac{dp_s}{dT}; \\ c'' &= c_p^{(э)} - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^{(э)}\frac{dp_s}{dT}. \end{aligned}\right\} \qquad (8.48)$$

Найдем значение c' в критической точке. Из первого уравнения (8.47) следует, что в критической точке (где $(\partial p/\partial T_к)_V^{(ж)} = dp_s/dT_к$, производная $dv'/dT = +\infty$, теплоемкость $c_{V,\,к} = +\infty$), теплоемкость $c'_к$ равновесно сосуществующей с насыщенным паром жидкости принимает бесконечно большое положительное значение: $c'_к \to \infty$.

Этот результат очевиден, так как по определению $c' = Tds'/dT$, а вблизи критической точки согласно предыдущему $s' = s_к - \alpha' \sqrt{T_к - T}$; поэтому

$$c' = \frac{\alpha' T}{2\sqrt{T_к - T}}.$$

Теплоемкость насыщенного пара в окрестностях критической точки может быть найдена аналогичным образом. Действительно,

$$s'' = s_к + \alpha'' \sqrt{T_к - T}$$

и, следовательно, $c'' = Tds''/dT$

$$c'' = -\frac{\alpha'' T}{2\sqrt{T_к - T}}.$$

Так как $\alpha'' < \alpha'$, то $c'' > c'$. Теплоемкость c'' насыщенного пара противоположна по знаку теплоемкости c' находящейся в равновесии с насыщенным паром жидкости, т. е. отрицательна и по абсолютной величине меньше c'; с приближением к критической точке теплоемкости c' и c'' изменяются[1], как $1/\sqrt{T_к - T}$.

Таким образом, у всех веществ теплоемкость насыщенного пара в критической точке отрицательна и бесконечно велика.

Так как c'' — непрерывная функция температуры, то отсюда следует, что и вблизи критической точки, т. е. при $T \leqslant T_к$, теплоемкость насыщенного пара любого вещества будет иметь отрицательное значение.

Отрицательный знак теплоемкости насыщенного пара означает, что при нагревании пара, т. е. при повышении его температуры, теплота будет не поглощаться, а выделяться. Причина этого будет ясна, если учесть, что для того, чтобы пар при нагревании остался насыщенным, объем его должен уменьшаться, т. е. пар при нагревании должен быть подвергнут сжатию, что сопряжено с затратой внешней работы. Если работа сжатия пара, производимая внешним источником работы при нагревании, будет больше возрастания внутренней энергии пара, то для нагревания пара затраты теплоты извне не только не потребуется, но, напротив, некоторая часть работы сжатия сама выделится в виде теплоты.

Так как нагревание жидкости, находящейся в равновесии со своим паром, сопровождается увеличением объема и, следовательно, совершением работы над внешним объектом, то теплоемкость c' всегда положительна.

Из уравнений (8.47) легко найти значение суммы теплоемкостей $c' + c''$ в окрестностях критической точки. Действительно, вблизи критической точки производная $(\partial p/\partial T)_V$, на пограничной кривой с достаточной степенью точности равняется $\left(\frac{\partial p_к}{\partial T}\right)_V + \frac{\partial^2 p}{\partial v_к \partial T_к}(v - v_к)$. Подставив это значение в уравнения (8.47) и воспользовавшись выражением (8.21), получим после сложения обоих уравнений

$$c' + c'' = c_V^{(ж)} + c_V^{(г)} - 6T \frac{(\partial^2 p/\partial v_к \partial T_к)^2}{(\partial^3 p/\partial v_к^3)_T}. \qquad (8.49)$$

Так как $(\partial^3 p/\partial v_к^3)_T < 0$, $c_V > 0$, то правая часть уравнения (8.49) и, следовательно, сумма $c' + c''$ имеют вблизи критической точки положительное значение.

В самой критической точке сумма теплоемкостей насыщенного пара и находящейся с ним в равновесии жидкости равна бесконечности (если только $c_{V,к} = \infty$):

$$c_к' + c_к'' \to 2c_{Vк}.$$

[1] Заметим, что приведенные выводы о величине c' и c'' в критической точке остаются справедливыми и в том случае, если теплоемкость c_V в критической точке конечна.

Из этого также видно, что на T—s-диаграмме правая ветвь пограничной кривой, т. е. линия насыщенного пара, с удалением от критической точки проходит более круто чем левая ее ветвь.

С уменьшением температуры от $T = T_к$ теплоемкость насыщенного пара c'', оставаясь отрицательной, уменьшается по абсолютной величине. При некоторой температуре c'' может достичь значения, равного нулю, а затем стать положительной. Такое изменение теплоемкости c'' обнаруживается, например, у дифенилоксида (рис. 8.33) и некоторых углеводородов. У воды и ряда других жидкостей c'' вплоть до крайнего состояния равновесия жидкой и паровой фаз (определяемого температурой $T_{тр}$ тройной точки) имеет отрицательное значение.

Энтропия, внутренняя энергия и энтальпия насыщенного пара. Зная теплоемкости c'' и c' насыщенного пара и находящейся с ним в равновесии жидкости, легко получить общие выражения для энтропии, внутренней энергии и энтальпии их.

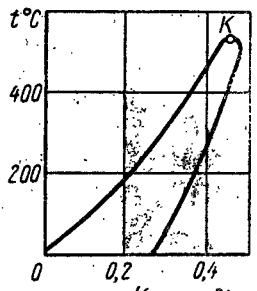


Рис. 8.33. Кривая фазового равновесия дифенилоксида

Так как приращение энтропии ds' вдоль левой пограничной кривой равно $\frac{c'}{T}\,dT$, то значение энтропии жидкой фазы на левой пограничной кривой составит

$$s' = \int_{T_0}^{T} \frac{c'}{T}\,dT + s_0', \qquad (8.50)$$

где s_0' — значение энтропии на левой пограничной кривой при температуре T_0, принятой нами за начальную температуру.

При температуре T энтропия насыщенного пара

$$s'' = \int_{T_0}^{T} \frac{c'}{T}\,dT + \frac{r}{T} + s_0'. \qquad (8.51)$$

При малых по сравнению с критической $T_к$ температурах, когда c' приближенно можно считать равной $c_p^{(ж)}$ (причем $c_p^{(ж)}$ практически является постоянной величиной), из уравнений (8.50) и (8.51) вытекает

$$s' = c_p^{(ж)} \ln \frac{T}{T_0} + s_0'; \quad s'' = c_p^{(ж)} \ln \frac{T}{T_0} + \frac{r}{T} + s_0'.$$

Эти уравнения могут быть применены для приближенного вычисления s', s''.

Удельная внутренняя энергия u' и энтальпия i' жидкой фазы:

$$u' = \int_{T_0}^{T} c'dt - \int_{T_0}^{T} p_s \frac{dv'}{dT}\,dT + u_0'; \qquad i' = \int_{T_0}^{T} c'dT + \int_{T_0}^{T} v' \frac{dp_s}{dT} + i_0'. \qquad (8.52)$$

Значения u'' и i'' можно получить из уравнений (8.52) на основании равенств

$$u'' = i'' - pv''; \; i'' = i' + r.$$

При относительно низких по сравнению с $T_к$ температурах, когда величинами объема жидкости v' и производной dv'/dT можно пренебречь, а c' считать равной $c_p^{(ж)}$, уравнения для внутренней энергии и энтальпии находящихся в равновесии жидкости и насыщенного пара принимают следующий более простой вид:

$$u' = c_p^{(ж)}(T - T_0) + u_0'; \quad u'' = c_p^{(ж)}(T - T_0) + r - pv'' + u_0';$$

$$i' = c_p^{(ж)}(T - T_0) + i_0'; \quad i'' = c_p^{(ж)}(T - T_0) + r + i_0'.$$

Параметры влажного пара. Относительное содержание паровой фазы в двухфазной системе, состоящей из насыщенного пара и находящейся с ним в равновесии жидкости (равновесную смесь насыщенного пара с жидкостью называют также *влажным паром* [1]), обозначается, как уже отмечалось ранее, через x и называется *степенью сухости влажного пара* [2]:

По свойству аддитивности термодинамических функций

$$\left.\begin{aligned} v &= (1-x)\,v' + xv''; \quad u = (1-x)u' + xu''; \\ i &= (1-x)\,i' + xi''; \quad s = (1-x)\,s' + xs'', \end{aligned}\right\} \tag{8.53}$$

где v'', u'', i'', s'' и v', u', i', s' — удельный объем, внутренняя энергия, энтальпия и энтропия соответственно насыщенного пара и находящейся с ним в равновесии жидкости.

Из уравнений (8.53) следует, что объем, внутренняя энергия, энтальпия и энтропия двухфазной системы зависят от x и T (или p), т. е. являются функциями двух независимых параметров. Вообще состояние равновесия двухфазной системы определяется двумя параметрами, в качестве которых может быть выбрана любая пара переменных p, T, v, x, кроме p, T, которые независимы одна от другой. Из этого, в частности, следует, что все установленные в § 3.5 зависимости между частными производными термодинамических величин для случая независимых переменных v и T (но не p и T) имеют силу и для двухфазных состояний.

Так как давление насыщенного пара — функция температуры, то в двухфазной области любая частная производная от давления по температуре, например $(\partial p/\partial T)_V$, $(\partial p/\partial T)_U$, $(\partial p/\partial T)_S$ и т. д., будет равна dp_s/dT.

Теплоемкость влажного пара. Теплоемкость c_p влажного пара при постоянном давлении, как это видно из уравнения (2.84) или (2.83), имеет [так как $(\partial v/\partial T)_p = \infty$, $(\partial p/\partial v)_T = 0$] бесконечно большое значение.

Теплоемкость c_V влажного пара при постоянном объеме, равная производной $(\partial u/\partial T)_V$, будет согласно свойству аддитивности внутренней энергии аддитивна и равна:

$$c_V^{(\partial\phi)} = (1-x)\,c_V^{(1)} + xc_V^{(2)}, \tag{8.54}$$

где $c_V^{(1)}$ и $c_V^{(2)}$ — изохорные теплоемкости жидкой и газообразной фаз при данной температуре, т. е. значения c_V на левой и правой пограничных кривых со стороны двухфазной области.

Чтобы убедиться в правильности приведенного выражения для $c_V^{(\partial\phi)}$, продифференцируем второе и первое из уравнений (8.53) по температуре при $v = \text{const}$; в результате получим

$$c_V^{(\partial\phi)} = (1-x)\frac{du'}{dT} + x\frac{du''}{dT} + (u''-u')\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_V;$$

$$0 = (1-x)\frac{dv'}{dT} + x\frac{dv''}{dT} + (v''-v')\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_V.$$

Подставив значение $(\partial x/\partial T)_V$ из второго уравнения в первое, будем иметь

$$c_V^{(\partial\phi)} = (1-x)\left(\frac{du'}{dT} + \frac{u''-u'}{v''-v'}\cdot\frac{dv'}{dT}\right) + x\left(\frac{du''}{dT} + \frac{u''-u'}{v''-v'}\cdot\frac{dv''}{dT}\right).$$

---

[1] Обычно считают, что во влажном паре жидкая фаза находится в виде мелких капель жидкости, взвешенных в насыщенном паре. Приводимые ниже выводы относятся как к этому случаю, так и к случаю, когда жидкая фаза является сплошной и занимает определенную часть объема (т. е. жидкие капельки слились одна с другой).

[2] Если $x = 1$, то влажный пар называют иногда сухим паром. Следовательно, сухой пар — это насыщеиный пар, не содержащий капель жидкости.

Положив $x = 0$, находим, что теплоемкость $c_V^{(1)}$ на левой пограничной кривой, т. е. теплоемкость жидкой фазы при подходе к пограничной кривой из двухфазной области,

$$c_V^{(1)} = \frac{du'}{dT} + \frac{u'' - u'}{v'' - v'} \cdot \frac{dv'}{dT}.$$

Аналогично теплоемкость $c_V^{(2)}$ на правой пограничной кривой (т. е. при $x = 1$) или теплоемкость газообразной фазы при подходе к пограничной кривой из двухфазной области

$$c_V^{(2)} = \frac{du''}{dT} + \frac{u'' - u'}{v'' - v'} \cdot \frac{dv''}{dT}.$$

Выразив $c_V^{(\partial\phi)}$ через $c_V^{(1)}$ и $c_V^{(2)}$, приходим к приведенному ранее общему выражению для $c_V^{(\partial\phi)}$ влажного пара при постоянном объеме.

Теплоемкость $c_V^{(\partial\phi)}$ во всех точках двухфазной области имеет конечное положительное значение.

Значение теплоемкости c_V в двухфазной области может быть определено также по значениям теплоемкостей и термических параметров на пограничной кривой с помощью уравнения (4.26)

$$c_V^{(\partial\phi)} = (1-x)\left\{c_p^{(ж)} - 2T\frac{dp^{(ж)}}{dT}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^{(ж)} - T\left(\frac{\partial p_s}{\partial T}\right)^2\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T^{(ж)}\right\} + x\left\{c_p^{(г)} - 2T\frac{dp}{dT}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^{(г)} - T\left(\frac{\partial p_s}{\partial T}\right)^2\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_p^{(г)}\right\}. \quad (8.55)$$

Заменив в этом уравнении c_p согласно (2.83) через разность c_V и $T(\partial p/\partial T)_V^2/(\partial p/\partial v)_T$, а $(\partial v/\partial T)_p$ через $-(\partial p/\partial T)_V/(\partial p/\partial v)_T$, преобразуем его к виду

$$c_V^{(\partial\phi)} = (1-x)\left\{c_V^{(ж)} - \frac{T}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T^{(ж)}}\left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^{(ж)} - \frac{dp_s}{dT}\right]^2\right\} + x\left\{c_V^{(г)} - \frac{T}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T^{(г)}}\left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^{(г)} - \frac{dp}{dT}\right]^2\right\}. \quad (8.56)$$

Так же, как и для насыщенного пара, целесообразно ввести понятие теплоемкости влажного пара, представляющей собой теплоемкость процесса $x = \text{const}$ (или, что то же самое, теплоемкость на линии постоянной степени сухости) и равной по определению $c_x = T(\partial s/\partial T)_x$.

Воспользовавшись уравнением (8.53) для энтропии влажного пара на основании уравнений (8.41) и (8.42), получим

$$c_x = (1-x)c' + xc''. \quad (8.57)$$

Удельная теплоемкость влажного пара численно равна количеству теплоты, необходимой для повышения температуры 1 *кг* влажного пара на 1° при условии неизменности степени сухости пара.

При помощи уравнения (8.43) выражение для c_x может быть приведено к виду

$$c_x = c' + x\left(\frac{dr}{dT} - \frac{r}{T}\right). \quad (8.58)$$

В зависимости от температуры T и степени сухости x пара величина c_x может быть как положительна, так и отрицательна. Так как теплоемкость c' находящейся в равновесии с насыщенным паром жидкости положительна, то при малых степенях сухости c_x будет иметь положительный знак.

При температурах, значительно меньших, чем критическая температура $T_к$, c' приближенно равна $c_p^{(ж)}$, поэтому

$$c_x = c_p^{(ж)} + x\left(\frac{dr}{dT} - \frac{r}{T}\right). \tag{8.59}$$

Дифференциал энтропии влажного пара в том случае, когда в качестве независимых параметров состояния двухфазной системы выбраны x и T,

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_x dT + \left(\frac{\partial s}{\partial x}\right)_T dx.$$

С помощью теплоемкости влажного пара и с учетом того, что

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_x = \frac{c_x}{T}; \quad \left(\frac{\partial s}{\partial x}\right)_T = s'' - s' = \frac{r}{T}$$

выражение для ds может быть представлено в виде

$$ds = \frac{c_x}{T} dT + \frac{r}{T} dx.$$

Это уравнение может быть получено также из рассмотрения обратимого перехода из состояния a в близлежащее состояние b (рис. 8.34).

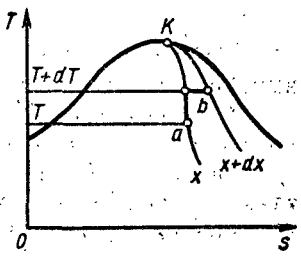


Рис. 8.34. Изменение энтропии ds

Пример. Вычислим изохорную теплоемкость влажного водяного пара, имеющего степень сухости $x = 0{,}575$ при давлении 1 *бар*. По данным опытов А. М. Керимова, теплоемкости $c_V^{(1)}$ и $c_V^{(2)}$ при давлении $p = 1$ *бар* равны соответственно 1,007 и 16,95 *ккал/кг*. Учитывая это, из уравнения (8.54) находим $c_V^{(\partial ф)} = (1-0{,}575)\cdot 1{,}007 + 0{,}575\cdot 16{,}95 = 10{,}15$ *ккал/(кг·град)*.

Непосредственное вычисление по таблицам водяного пара дает значение $c_V = 10{,}1$ *ккал/(кг·град)*, практически не отличающееся от экспериментального.

Скачок теплоемкостей. При переходе через кривую фазового равновесия из двухфазной области в область однородного состояния вещества теплоемкость c_p изменяется от ∞ до значения теплоемкости в однородном (т. е. жидком или газообразном) состоянии. Другими словами, скачок теплоемкости c_p при переходе через кривую фазового равновесия жидкость—газ равняется бесконечности.

Из уравнения (8.56) видно, что при переходе через кривую фазового равновесия «жидкость—газ» изохорная теплоемкость вещества также претерпевает скачок, равный соответственно для жидкой и газообразной фаз:

$$\left.\begin{aligned} c_V^{(ж)} - c_V^{(\partial ф)} &= \frac{T}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T^{(ж)}}\left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^{(ж)} - \frac{dp_s}{dT}\right]^2; \\ c_V^{(г)} - c_V^{(\partial ф)} &= \frac{T}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T^{(г)}}\left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^{(г)} - \frac{dp_s}{dT}\right]^2. \end{aligned}\right\} \tag{8.60}$$

Так как производная $(\partial p/\partial v)_T \leqslant 0$, то

$$c_V^{(ж)} - c_V^{(\partial ф)} < 0 \text{ и } c_V^{(г)} - c_V^{(\partial ф)} < 0.$$

Вычислим, в частности, величину скачка изохорной теплоемкости в критической точке. В окрестностях критической точки при $T < T_к$ разложение величин $(\partial p/\partial v)_T$ и $(\partial p/\partial T)_V$ в ряд дает

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = \frac{\partial^2 p}{\partial T_к \partial v_к}(T - T_к) + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^3 p}{\partial v^3}\right)_T (v - v_к)^2;$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{dp_s}{\partial T_к} + \frac{\partial^2 p}{\partial T_к \partial v_к}(v - v_к),$$

причем согласно уравнениям (8.21)

$$v''-v_к=-(v'-v_к)=\sqrt{\frac{6\partial^2 p_к/\partial T_к\,\partial v_к}{(\partial^3 p/\partial v^3_к)_T}}\sqrt{T_к-T}.$$

Выражение для $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$ на правой пограничной кривой приводится к виду

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T=2\frac{\partial^2 p}{\partial T_к\,\partial v_к}(T_к-T).$$

Подставив значения $(\partial p/\partial v)_T$, $(\partial p/\partial T)_V$ и $v''-v_к$ во второе уравнение (8.60), получим

$$(c_V^{(e)}-c_V^{(\partial\phi)})_к=\frac{3T_к\,(\partial^2 p/\partial T_к\,\partial v_к)^2}{(\partial^3 p/\partial v^3_к)_T}. \qquad (8.61)$$

Так как $(\partial^3 p/\partial v^3_к)_T<0$, то $(c_V^{(e)}-c_V^{(\partial\phi)})_к<0$, т. е. в критической точке изохорная теплоемкость в однородной области меньше, чем в двухфазной, что вполне согласуется с имеющимися экспериментальными данными (см. рис. 8.15).

При выводе формулы (8.61) было использовано разложение $(\partial p/\partial T)_V$ в ряд по степеням $v-v_к$ и $T-T_к$. Против этого можно сделать то возражение, что производная $(\partial^2 p/\partial T^2)_V$ в критической точке, по-видимому, обращается в бесконечность. Поэтому целесообразно привести другое выражение для $(c_V^{(e)}-c_V^{(\partial\phi)})_к$, которое не основывается на указанном разложении. Заменив $(\partial p/\partial T)_V$ — dp_s/dT на $-\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T\Big/\frac{dT}{dv}$ в выражениях (8.60) и воспользовавшись разложением T и dT/dv в ряд по степеням $v-v_к$,

$$T=T_к+\frac{1}{2}\cdot\frac{d^2T}{dv^2_к}(v-v_к)^2;\quad \frac{dT}{dv}=\frac{d^2T}{dv^2_к}(v-v_к),$$

после очевидных преобразований получим

$$(c_V^{(e)}-c_V^{(\partial\phi)})_к=-\frac{T_к}{2}\left[\frac{\frac{\partial^2 p}{\partial T_к\partial v_к}\cdot\frac{d^2T}{dv^2_к}+\left(\frac{\partial^3 p}{\partial v^3_к}\right)_T}{\left(\frac{d^2T}{dv^2_к}\right)^2}\right]. \qquad (8.62)$$

Воспользовавшись величиной $c_V^{(\partial\phi)}$ влажного пара, можно выразить теплоемкость c'' насыщенного пара несколько иначе по сравнению с выражениями (8.47). Действительно, из тождества

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_x=\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_V+\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_x$$

для того случая, когда оно применяется в двухфазной области, следует

$$c''=c_V^{(\partial\phi)}+T\frac{dp}{dT}\cdot\frac{dv''}{dT}, \qquad (8.63)$$

где $c_V^{(\partial\phi)}$ — теплоемкость влажного пара при $x=1$, определяемая уравнением (8.56).

Нетрудно убедиться, что эта формула приводит к тому же результату, что и формула (8.47). Для этого подставим в формулу (8.63) значение $c_V^{(\partial\phi)}$ из уравнения (8.56) при $x=1$ и выразим производную dp_s/dT через сумму

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V+\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T\frac{dv''}{dT};$$

после несложных преобразований придем к формуле (8.47).

Из этого, в частности, следует, что значение теплоемкости c'' (а также и c') будет одно и то же независимо от того, осуществляется ли переход на пограничную кривую из однофазной или двухфазной области. Скачок теплоемкости c_V на пограничной кривой вначале уменьшается с удалением от критической точки пропорционально температуре.

Обратим внимание на соотношение, связывающее значения изохорной теплоемкости c_V на границе двухфазной области.

Согласно общему выражению для теплоемкости $c_V^{(\partial\phi)}$ в двухфазной области имеем:

для левой пограничной кривой ($x = 0$).

$$c_V'^{(\partial\phi)} = c_V^{(ж)} - \frac{T}{\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T^{(ж)}}\left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^{(ж)} + \frac{dp_s}{dT}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T^{(ж)}\right]^2;$$

для правой пограничной кривой ($x = 1$)

$$c_V''^{(\partial\phi)} = c_V^{(г)} - \frac{T}{\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T^{г}}\left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^{(г)} + \frac{dp_s}{dT}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T^{(г)}\right]^2.$$

Учитывая, что

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

уравнения для $c_V'^{(\partial\phi)}$ и $c_V''^{(\partial\phi)}$ можно переписать еще и так:

$$c_V'^{(\partial\phi)} = c_V^{(ж)} - \frac{T}{\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T^{(ж)}}\left(\frac{dv'}{dT}\right)^2;$$

$$c_V''^{(\partial\phi)} = c_V^{(г)} - \frac{T}{\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T^{(г)}}\left(\frac{dv''}{dT}\right)^2.$$

Из этих уравнений следует, что в критической точке, где

$$c_{V,\kappa}^{(ж)} = c_{V,\kappa}^{(г)} = c_{V,\kappa},$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T^{(ж)} = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T^{(г)} \to 2\frac{\partial^2 p}{\partial v_\kappa\, \partial T_\kappa}(T_\kappa - T),$$

$$\left(\frac{dv'}{dT_\kappa}\right)^2 = \left(\frac{dv''}{dT_\kappa}\right)^2 \to \frac{3}{2}\cdot\frac{\frac{\partial^2 p}{\partial v\, \partial T_\kappa}}{\left(\frac{\partial^3 p}{\partial v_\kappa^3}\right)_T(T_\kappa - T)},$$

$$c_V'^{(\partial\phi)} - c_V^{(ж)} = c_V''^{(\partial\phi)} - c_V^{(г)} \to 3\,\frac{T_\kappa\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v_\kappa\, \partial T_\kappa}\right)^2}{\left(\frac{\partial^3 p}{\partial v_\kappa^3}\right)_T}.$$

Отсюда, в частности, вытекает, что при $T \to T_\kappa$

$$c_V'^{(\partial\phi)} - c_V''^{(\partial\phi)} \to 0.$$

Полученное выражение для $c_V'^{(\partial\phi)} - c_V''^{(\partial\phi)}$ можно преобразовать к несколько более удобному виду, если воспользоваться уравнением Клапейрона—Клаузиуса в форме

$$\frac{dp_s}{dT} = \frac{s'' - s'}{v'' - v'}.$$

Продифференцировав это уравнение по T, получим

$$\frac{d^2p_s}{dT^2} = \frac{1}{v'' - v'}\left[\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_V^{''(\partial\phi)} + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T^{''(\partial\phi)}\frac{dv''}{dT} - \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_V^{'(\partial\phi)} - \right.$$
$$\left. - \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T^{'(\partial\phi)}\frac{dv'}{dT}\right] - \frac{s'' - s'}{(v'' - v')^2}\left(\frac{dv''}{dT} - \frac{dv'}{dT}\right).$$

Но в соответствии с уравнением (3.45) в двухфазной области

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T^{(\partial\phi)} = \frac{dp_s}{dT}.$$

Поэтому

$$\frac{d^2p_s}{dT^2} = \frac{1}{v'' - v'}\left\{\frac{c_V''^{(\partial\phi)}}{T} - \frac{c_V'^{(\partial\phi)}}{T} + \frac{dp_s}{dT}\left(\frac{dv''}{dT} - \frac{dv'}{dT}\right)\right\} -$$
$$- \frac{1}{v'' - v'}\cdot\frac{dp_s}{dT}\left(\frac{dv''}{dT} - \frac{dv'}{dT}\right),$$

т.е.

$$c_V''^{(\partial\phi)} - c_V'^{(\partial\phi)} = T(v'' - v')\frac{d^2p_s}{dT^2}. \qquad (8.64)$$

В критической точке производная $d^2p_s/dT_к^2$, как уже отмечалось ранее, равна нулю (или во всяком случае близка к нулю). В этом можно убедиться еще следующим образом. Продифференцируем уравнение Клапейрона—Клаузиуса, причем частные производные по T и v будем брать на пограничной кривой со стороны однородной области. В результате получим

$$\frac{d^2p_s}{dT^2} = \frac{1}{v'' - v'}\left\{\frac{c_V^{(e)}}{T} - \frac{c_V^{(ж)}}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^{(e)}\frac{dv''}{dT} - \left(\frac{dp}{dT}\right)_V^{(ж)}\frac{dv'}{dT}\right\} -$$
$$- \frac{1}{v'' - v'}\cdot\frac{dp_s}{dT}\left(\frac{dv''}{dT} - \frac{dv'}{dT}\right).$$

Вблизи критической точки на пограничной кривой

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial p}{\partial T_к} + \frac{\partial^2 p}{\partial v_к\,\partial T_к}(v - v_к).$$

Следовательно, при $T \to T_к$

$$\frac{d^2p_s}{dT^2} = \frac{\partial^2 p}{\partial v_к \partial T_к}\left(\frac{v'' - v_к}{v'' - v'}\frac{dv''}{dT_к} - \frac{v' - v_к}{v'' - v'}\cdot\frac{dv'}{dT_к}\right)$$

или так как $v'' - v_к = v_к - v' = \frac{1}{2}(v'' - v')$, то

$$\frac{d^2p_s}{dT^2} = \frac{1}{2}\cdot\frac{d^2p}{\partial v_к \partial T_к}\left(\frac{\partial v''}{dT_к} + \frac{dv'}{dT_к}\right) \to 0.$$

Опыты подтверждают, что с приближением к критической точке производная d^2p_s/dT^2 быстро уменьшается, однако обращается ли она точно в нуль или имеет очень малое значение, из опытов пока определить не удалось.

Пример. Вычислить скачок теплоемкости c_V в критической точке для вещества, удовлетворяющего уравнению Ваи-дер-Ваальса.

Воспользовавшись уравнеиием Ваи-дер-Ваальса, находим

$$\frac{\partial^2 p}{\partial T_к \partial v_к} = -\frac{9R}{4b_к^2}; \quad \left(\frac{\partial^3 p}{\partial v_к^3}\right)_T = -\frac{27RT_к}{8b_к^4},$$

причем $b = v_к/3$, а $a = \frac{9}{8}RT_к v_к$.

Подставив найденные значения $\partial^2 p/\partial T_к \partial v_к$ и $(\partial^3 p/\partial v_к^3)_T$ в уравнение (8.61), получим

$$(c_V - c_V^{(\partial\phi)})_к = -\frac{9}{2}R.$$

Показатель адиабаты влажного пара. Показателем адиабаты согласно § 5.5 называют величину

$$k = -\frac{v}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_S.$$

Имея в виду, что

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_V \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_p,$$

причем согласно выражению (3.21)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_V = -\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_S; \quad \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_p = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S,$$

находим

$$k = -\frac{v}{p}\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_S \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S.$$

В двухфазной области производная $(\partial p/\partial T)_S = dp_s/dT$, а производная $(\partial T/\partial v)_S$ согласно уравнению (3.51) равна:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_S = -\frac{T}{c_V^{(\partial\phi)}} \cdot \frac{dp_s}{dT}.$$

Таким образом,

$$k^{(\partial\phi)} = \frac{vT}{pc_V^{(\partial\phi)}}\left(\frac{dp_s}{dT}\right)^2. \tag{8.65}$$

Значение теплоемкости $c_V^{(\partial\phi)}$ в двухфазной области, входящее в выражение для k, определяется уравнением (8.56).

Вблизи правой пограничной кривой, т. е. при x, близких к единице, с достаточной степенью приближения

$$c_V^{(\partial\phi)} = (1-x)\, c_V^{(ж)} + x\left\{c_V^{(э)} - \frac{T}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T^{(э)}}\left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^{(э)} - \frac{dp}{dT}\right]^2\right\},$$

причем согласно уравнениям (8.43) и (8.47)

$$c_V^{(э)} = c' + \frac{dr}{dT} - \frac{r}{T} - T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)^{(э)} \frac{dv''}{dT}.$$

Подставив значение $c_V^{(\partial\phi)}$ в уравнение (8.65) и имея в виду, что при $x \approx 1$ $v \approx xv''$, получим следующее выражение для $k^{(\partial\phi)}$ вблизи правой ветви пограничной кривой [1]:

$$k^{(\partial\phi)} = \frac{v''T\left(\frac{dp_s}{dT}\right)^2}{p\left\{\frac{1-x}{x}c_V^{(ж)} + c' + \frac{dr}{dT} - \frac{r}{T} - T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^{(э)}\frac{dv''}{dT} - \right.} \\ \left. - \frac{T}{(\partial p/\partial v)_T^{(э)}}\left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^{(э)} - \frac{dp_s}{dT}\right]^2\right\}. \tag{8.66}$$

При малых давлениях насыщенного пара, когда $pv'' \approx RT$, а $c' = c_p^{(ж)}$ (причем для жидкости $c_p^{(ж)} \approx c_V^{(ж)}$), учитывая, что на основании формулы Клапейрона—Клаузиуса

$$\frac{dp}{dT} = \frac{r}{Tv''} = \frac{rp}{RT^2}; \quad \frac{dv''}{dT} = \frac{d}{dT}\left(\frac{RT}{p}\right) = \frac{R}{p}\left(1 - \frac{r}{RT}\right),$$

[1] См. И. И. Новиков. Показатель адиабаты насыщенного и влажного пара. ДАН СССР, т. IX, 1948, № 8.

получим

$$k^{(\partial\Phi)} = \frac{1}{1-\frac{RT}{r}\left[2-\frac{T}{rx}\left(c_p^{(ж)}+x\frac{dr}{dT}\right)\right]}. \qquad (8.67)$$

На кривой насыщения, т. е. при $x = 1$,

$$k'' = \frac{1}{1-\frac{RT}{r}\left[2-\frac{T}{r}\left(c_p^{(ж)}+\frac{dr}{dT}\right)\right]}.$$

Если, как это имеет место, например, для водяного пара, величина $\frac{RT^2}{r^2}\left(c_p^{(ж)}+\frac{dr}{dT}\right)$ мала (она составляет всего около 0,02), то, пренебрегая ею, получим из выражения (8.67) следующую простую формулу для вычисления показателя адиабаты насыщенного водяного пара при сравнительно невысоких давлениях:

$$k'' = -\frac{1}{1-\frac{2RT}{r}}. \qquad (8.68)$$

Таблица 8.4

Показатель адиабаты k'' на кривой насыщения воды (со стороны двухфазной области)

Температура t в °С	По формуле (8.68)	По экспериментальным данным
50	1,15	1,15
100	1,18	1,19
150	1,24	1,24

В табл. 8.4 приведены величины k'', вычисленные по формуле (8.68) и по экспериментальным значениям скорости звука на кривой насыщения воды.

Как видно из табл. 8.4, при температурах 50—150° С формула (8.68) для k'' хорошо согласуется с опытом.

Уместно привести также следующий простой вывод формулы (8.68).

Из общих уравнений для s и v и условия $s = \text{const}$ вытекает (при x, близком к единице):

$$dx = -\frac{1}{s''-s'}ds''; \qquad dv = dv'' - x\frac{v''-v'}{s''-s'}ds'' = dv'' - \frac{Tv''}{r}ds''.$$

Так как

$$dp = \frac{r}{T(v''-v')}dT,$$

то

$$k^{(\partial\Phi)} = -\frac{v''}{p}\cdot\frac{r}{Tv''\left(\frac{dv''}{dT}-\frac{RT^2}{rp}\cdot\frac{ds''}{dT}\right)},$$

но

$$\frac{dv''}{dT} = \frac{R}{p}\left(1-\frac{r}{RT}\right); \qquad \frac{ds''}{dT} = \frac{ds'}{dT}+\frac{r}{T^2}-\frac{1}{T}\cdot\frac{dr}{dT}.$$

Подставив значения dv''/dT и ds''/dT в выражение для $k^{(\partial\Phi)}$, получим формулу (8.68), которая определяет значение показателя адиабаты на правой ветви кривой, или, другими словами, показатель адиабаты насыщенного пара при подходе к кривой насыщения из двухфазной области в случае достаточно малых давлений насыщенного пара.

При подходе к той же точке кривой насыщения из области однородных состояний (т. е. со стороны газовой фазы) получится иное значение k, которое может быть вычислено с помощью термодинамического соотношения (3.59):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s = \frac{1}{\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T^{(г)}+\frac{T}{c_p^{(г)}}\left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^{(г)}\right]^2}.$$

Подставив сюда значения $(\partial v/\partial p)_T$ и $(\partial v/\partial T)_p$, равные в случае малых давлений $-RT/p^2$ и R/p, получим

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_S = \frac{c_p^{(e)} p^2}{RT\left(c_p^{(e)} - R\right)} = -\frac{c_p^{(e)}}{c_V^{(e)}} \cdot \frac{p}{v}.$$

Отсюда следует, что

$$k^{(e)} = \frac{c_p^{(e)}}{c_V^{(e)}},$$

как и следовало ожидать.

Таким образом, при переходе через кривую насыщения показатель адиабаты претерпевает скачок, равный в случае малых давлений насыщенного пара [1]

$$k^{(e)} - k^{(\partial\phi)} = \frac{c_p^{(e)}}{c_V^{(e)}} - \frac{1}{1 - \frac{RT}{r}\left[2 - \frac{T}{r}\left(c_p^{(ж)} + \frac{dr}{dT}\right)\right]}. \qquad (8.69)$$

Показатель адиабаты связан со скоростью распространения звука $c = \sqrt{-v^2\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_S}$ простым соотношением: $c = \sqrt{kpv}$.

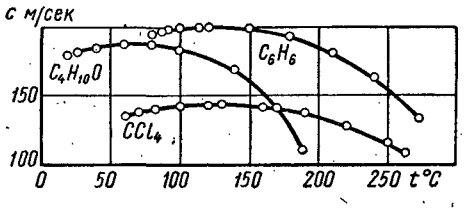


Рис. 8.35. Скорость звука на кривой насыщения (⊙ — по даниым опытов И. И. Новикова и Е. П. Шелудякова); сплошная кривая соответствует формуле (8.70)

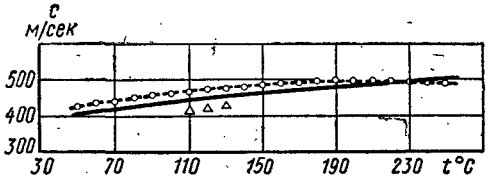


Рис. 8.36. Скорость звука на кривой насыщения воды:
○ — по данным опытов В. И. Авдоиииа и И. И. Новикова; △ — по данным опытов Трейтца

Из этого следует, что наряду со скачком k при переходе через кривую фазового равновесия претерпевает скачок и скорость звука c.

При малых давлениях насыщенного пара скорость звука на кривой насыщения в соответствии с формулой (8.69)

$$c = \frac{RT}{1 - \frac{RT}{r}\left[2 - \frac{T}{r}\left(c_p^{(ж)} + \frac{dr}{dT}\right)\right]}. \qquad (8.70)$$

Эта формула относится как к случаю, когда переход на кривую насыщения производится из двухфазной области, так и к состояниям на кривой насыщения (если только прохождение звуковой волны в насыщенном паре сопровождается фазовыми превращениями, что должно иметь место при сравнительно малом влиянии поверхностного натяжения и отсутствии вследствие этого эффекта пересыщения пара).

На рис. 8.35 и 8.36 даны экспериментальные значения скорости звука в насыщенных парах некоторых жидкостей. Сплошными линиями на рисунках изображены теоретические значения c по формуле (8.70). Как видно из сопоставления экспериментальных и вычисленных значений c, формула (8.70) хорошо согласуется с опытом, особенно для жидкостей с малым поверхностным натяжением (к числу которых принадлежат бензол, четыреххлористый углерод, диэтиловый эфир). Для воды (рис. 8.36) согласование

[1] См. И. И. Новиков. О существовании скачка скорости звука в критической точке. «ПМТФ», 1960, № 1.

несколько хуже (из-за сравнительно большой величины поверхностного натяжения), но все же достаточно удовлетворительное.

Следует отметить, что скачок скорости звука будет отчетливо наблюдаться лишь при переходе через кривую насыщения из двухфазной области в однофазную; при противоположном переходе этот эффект маскируется (во всяком случае при низких давлениях) явлением пересыщения пара.

Основные процессы с влажным паром. В дальнейшем под влажным паром подразумевается смесь насыщенного пара и жидкости, находящихся в равновесии, в том числе и такая смесь, в которой жидкость находится в виде взвешенных в паре мелких капель. Ниже рассматриваются только обратимые процессы изменения состояния влажного пара.

Изотермический процесс: $T = \text{const}$. Если при изменении состояния влажного пара температура остается постоянной, то будет постоянно и давление его (оно будет равно давлению насыщенного пара при данной температуре), т. е. изотермический процесс является в то же время изобарическим процессом.

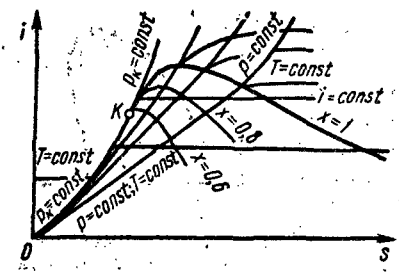


Рис. 8.37. Процесс $T = \text{const}$ в двухфазной области

В координатах $p—v$ и $T—s$ изотермически-изобарический процесс изменения состояния влажного пара изображается горизонтальной прямой линией; в координатах $i—s$, так как $(\partial i/\partial s)_p = T$, этот процесс изображается прямой линией, угловой коэффициент которой равен абсолютной температуре T (рис. 8.37).

Процесс $x = \text{const}$. Этот процесс характеризуется постоянством отношения масс жидкой и газообразной фаз.

Графически процесс $x = \text{const}$ изображается линией, получившей, как уже отмечалось ранее, название *линии постоянной сухости пара*.

Чтобы построить линию постоянной сухости, воспользуемся свойствами аддитивности объема v, энтальпии i и энтропии s. Из уравнений (8.53) следует, что

$$x = \frac{v - v'}{v'' - v'} = \frac{s - s'}{s'' - s'} = \frac{i - i'}{i'' - i'}. \qquad (8.71)$$

Так как в координатах $p—v$, $T—s$, $i—s$ равновесный процесс фазового перехода при $p = \text{const}$ изображается отрезком прямой линии (называемым прямолинейным участком изотермы), длина которого соответственно равна $v''—v'$, $s''—s'$, $i''—i'$, то из выражения для x видно, что кривая $x = \text{const}$ делит прямую фазового перехода на два отрезка таких, что длина первого (или левого) отрезка, равная $v—v'$, $s—s'$, $i—i'$, составляет x-ю часть всей прямой фазового перехода, а длина второго (правого) отрезка $v''—v$, $s''—s$, $i''—i$ составляет $(1—x)$-ю часть всей прямой фазового перехода.

Вдоль линии постоянной степени сухости меняются температура, давление и объем влажного пара.

Изменение давления вдоль линии постоянной степени сухости может быть определено при помощи формулы Клапейрона—Клаузиуса, в которой $v''—v'$ целесообразно заменить через $(v—v')/x$:

$$\left(\frac{\partial p_s}{\partial T}\right)_x = \frac{xr}{T(v - v')}.$$

Изменение энтропии влажного пара вдоль линии определяется уравнением

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_x = \frac{c_x}{T},$$

где c_x — теплоемкость влажного пара на линии $x = \text{const}$, определяемая уравнением (8.57) или (8.58).

Теплоемкоеть влажного пара c_x переменна вдоль линии $x = \text{const}$, и, как уже указывалось, может принимать как положительное, так и отрицательное значение. Если соединить точки всех линий $x = \text{const}$, в которых $c_x = 0$, то получим линию нулевой теплоемкости влажного пара (рис. 8.38).

Эта линия исходит из критической точки и при наличии на правой ветви пограничной кривой участка с положительным значением c'' должна пересекаться с правой пограничной кривой. Выше линии нулевой теплоемкости $c_x < 0$, ниже $c_x > 0$. В точке пересечений линий $x = \text{const}$ и $c_x = 0$ энтропия, рассматриваемая как функция T (т. е. вдоль линии $x = \text{const}$), достигает максимума.

Изохорический процесс: $(1 - x)\, v' + xv'' = \text{const}$. Так как при изохорическом процессе $dv = 0$, а v' и v'' — функции только температуры, то согласно формулам (8.53)

$$\frac{dv'}{dT} + x\frac{d}{dT}(v'' - v') + (v'' - v')\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_V = 0. \qquad (8.72)$$

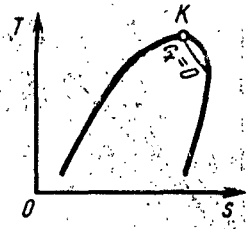


Рис. 8.38. Линия нулевой теплоемкости влажного пара $c_x = 0$

Производная dv''/dT при всех температурах отрицательна, а dv'/dT положительна (у некоторых веществ, например у воды, производная dv'/dT вдали от критической точки может принимать отрицательный знак). Поэтому производная $(\partial x/\partial T)_V$ может иметь как положительный, так и отрицательный знаки. Другими словами, при изохорическом процессе степень сухости может с уменьшением температуры как убывать, так и возрастать. Так, например, если начальное состояние вещества находится вблизи левой пограничной кривой, т. е. $x \approx 0$, то уменьшение температуры при $v = \text{const}$ будет сопровождаться сначала увеличением, а затем уменьшением x. Если вначале $x \approx 1$, то уменьшение температуры при $v = \text{const}$ приводит к уменьшению x.

Величина производной $(\partial x/\partial T)_V$ определяется термодинамическим соотношением (4.24):

$$\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_V = -\frac{1}{v'' - v'}\left\{(1 - x)\left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^{(ж)} + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T^{(ж)}\frac{dp_s}{dT}\right] + \right.$$

$$\left. + x\left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^{(г)} - \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T^{(г)}\frac{dp_s}{dT}\right]\right\}.$$

Изоэнтропический процесс: $(1 - x)\, s' + xs'' = \text{const}$. При изоэнтропическом процессе $ds = 0$ и, следовательно,

$$c_x dT + r dx = 0$$

или

$$\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_S = -\frac{c_x}{T}. \qquad (8.73)$$

Это выражение представляет собой уравнение изоэнтропического процесса. С помощью уравнения (8.58) оно получает вид

$$\frac{c'}{T}dT + d\left(\frac{xr}{T}\right) = 0.$$

При не слишком больших давлениях, когда $c' \approx c_p^{(ж)}$ и постоянна, это уравнение можно проинтегрировать. В результате получим

$$c_p^{(ж)} \ln T + \frac{xr}{T} = \text{const}. \qquad (8.74)$$

Из уравнения (8.73), далее, следует, что при $c_x > 0$ производная $(\partial x/\partial T)_S < 0$, а при $c_x < 0$ производная $(\partial x/\partial T)_S > 0$.

Следовательно, адиабатическое охлаждение влажного пара в области, где теплоемкость c_x положительна, сопровождается испарением, а в области, где c_x отрицательна, — конденсацией пара.

Выражению для $(\partial x/\partial T)_S$ на основании выражения (4.27) можно придать также следующую форму:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_S = -\frac{1}{v''-v'}\left\{\frac{c_V^{(\partial\Phi)}}{T\frac{dp_s}{dT}} + (1-x)\left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^{(ж)} + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T^{(ж)}\frac{dp_s}{dT}\right] + \right.$$

$$\left. + x\left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^{(г)} + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)^{(г)}\frac{dp_s}{dT}\right]\right\}.$$

Изменение давления при изоэнтропическом процессе определяется формулой Клапейрона—Клаузиуса:

$$\left(\frac{\partial p_s}{\partial T}\right)_S = \frac{rx}{T(v-v')}.$$

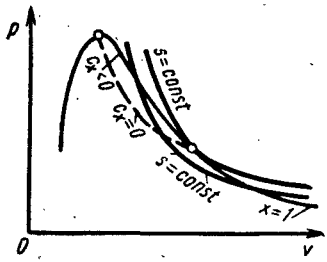


Рис. 8.39. Ход изоэнтроп вблизи точки $c''=0$

Так как правая часть этого уравнения всегда положительна, то дифференциалы dp и dT должны иметь одинаковые знаки, т. е. уменьшение давления сопровождается всегда охлаждением влажного пара, а повышение давления — его нагреванием.

Чтобы выяснить, как изменяется при изоэнтропическом процессе объем влажного пара, воспользуемся уравнением (3.51)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_S = -\frac{T}{c_V}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V.$$

Для влажного пара, как и для других состояний вещества, $c_V > 0$, а производная $(\partial p/\partial T)_V = dp_s/dT$ повсюду положительна, поэтому $(\partial T/\partial v)_S < 0$, т. е. дифференциалы dT и dv при изоэнтропическом процессе изменения состояния влажного пара имеют противоположные знаки.

Согласно выражениям (2.83) и (2.85) для влажного пара вследствие того, что $(\partial p/\partial v)_T = 0$,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_S = -\frac{T}{c_V}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2.$$

Так как изохорная теплоемкость влажного пара c_V — величина положительная, то это значит, что знаки дифференциалов dp и dv противоположны.

Таким образом, изоэнтропическое расширение влажного пара приводит к уменьшению давления и температуры, а изоэнтропическое сжатие влажного пара вызывает возрастание его давления и температуры.

Как видно из уравнения (8.73), изоэнтропическое расширение влажного пара сопровождается испарением жидкой фазы, если теплоемкость влажного пара c_x положительна, и конденсацией пара, если c_x отрицательна.

В частности, вблизи критической точки, где теплоемкость насыщенного пара c'' отрицательна, адиабатическое расширение насыщенного пара приводит к конденсации пара [1], а адиабатическое сжатие переводит насыщенный пар в перегретое состояние.

Адиабатическое расширение жидкости вследствие положительного знака теплоемкости c' жидкой фазы сопровождается всегда испарением жидкости.

Из этого следует, что в той части области двухфазных состояний, где $c_x < 0$, изоэнтропы проходят более круто, чем линии постоянной сухости $x = \text{const}$, и, в частности, круче правой пограничной кривой (рис. 8.39),

[1] Этим свойством паров в соответствии со сказанным в § 8.1 объясняется, почему при адиабатическом расширении насыщенного пара может образоваться пересыщенный пар.

так что изоэнтропа, проведенная из области перегретого пара, может пересекать правую пограничную кривую. Там, где $c_x > 0$, наклон изоэнтроп меньше, чем у линии $x = \text{const}$ и правой пограничной кривой, поэтому любая адиабата, начинающаяся в области перегретого пара, не пересекается с правой пограничной кривой и по мере увеличения объема все более удаляется от нее. В точке правой пограничной кривой, в которой теплоемкость c'' насыщенного пара обращается в нуль, изоэнтропа касается пограничной кривой. Изоэнтропа, проведенная из точки жидкого состояния вещества, по мере увеличения объема приближается к левой пограничной кривой, пересекается с ней и затем удаляется от нее в область двухфазного состояния вещества.

Изоэнтальпический процесс: $(1 - x)\, i' + xi'' = \text{const}$. Из термодинамического тождества и уравнения для ds следует, что

$$di = c_x dT + r dx + v dp.$$

Подставив в выражение для di значение dp из формулы Клапейрона—Клаузиуса и c_x из уравнения (8.58) и имея в виду, что для изоэнтальпического процесса $di = 0$, найдем

$$\left[c' + x\left(\frac{dr}{dT} - \frac{r}{T}\right) + \frac{xvr}{T(v - v')}\right] dT + r\, dx = 0. \qquad (8.75)$$

Это выражение представляет собой искомое уравнение изоэнтальпического изменения состояния влажного пара.

При не слишком больших давлениях и не очень малых значениях x, когда $c' \approx c_p^{(ж)}$ и постоянна, а $v - v' \approx v$, уравнение (8.75) приводится к интегрируемому виду

$$c_p^{(ж)} dT + d(xr) = 0.$$

Из этого следует, что

$$c_p^{(ж)} T + xr = \text{const}. \qquad (8.76)$$

Из уравнения (8.75) видно, что вблизи левой ветви пограничной кривой, т. е. при $x \approx 0$ и $c_x > 0$, $(\partial x/\partial T)_I < 0$. Вблизи правой пограничной кривой, т. е. при $x \approx 1$, при невысоких давлениях согласно выражению (8.75) $(\partial x/\partial T)_I < 0$, а при сравнительно высоких давлениях, когда $c'' < 0$ и по абсолютной величине значительна, согласно выражению (8.75) $(\partial x/\partial T)_I > 0$, т. е. вдоль линии $i = \text{const}$ производная $(\partial x/\partial T)_I$ меняет свой знак.

Уравнение для $(\partial x/\partial T)_I$ на основании термодинамического соотношения (4.30) может быть представлено также в виде

$$\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_I = -\frac{1}{v'' - v'}\left\{(1 - x)\left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^{(ж)} + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T^{(ж)} \frac{dp_s}{dT}\right] + \right.$$

$$\left. + x\left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^{(г)} + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T^{(г)} \frac{dp_s}{dT}\right] + \frac{c_V^{(\partial\phi)} + v\frac{dp_s}{dT}}{T\frac{dp_s}{dT}}\right\}.$$

8.5. ПЕРЕГРЕТЫЙ ПАР

Степень перегрева. Перегретым или ненасыщенным паром называют газообразное состояние вещества при температурах, бо́льших температуры насыщения T_S при данном давлении.

Область перегретого пара заключена между критической изобарой и правой пограничной кривой.

Разность температуры T перегретого пара, давление которого p, и температуры T_S насыщенного пара при том же давлении называется степенью перегрева.

Внутренняя энергия, энтальпия и энтропия перегретого пара:

$$u = u'' + \int_{T_s,\,p}^{T,\,p} c_p(T, p = \text{const})\,dt - p\,(v - v'');$$

$$i = i'' + \int_{T_s,\,p}^{T,\,p} c_p(T, p = \text{const})\,dT;$$

$$s = s'' + \int_{T_s,\,p}^{T,\,p} \frac{c_p\,(T, p = \text{const})}{T}\,dt.$$

Особенностью перегретых паров при небольших степенях перегрева является ассоциация их молекул, т. е. объединение молекул в группы из нескольких (чаще всего из двух) молекул. Присутствие, и притом в заметном количестве, подобных групп в насыщенных и слегка перегретых парах обнаружено экспериментально в парах ряда жидкостей, в первую очередь жидких металлов, которые, как известно, имеют наиболее высокие критические температуры.

Ассоциация молекул в парах объясняется тем, что максимальное значение потенциальной энергии притяжения двух молекул u_0 примерно равно $kT_к$, т. е. при $T < T_к$ имеет тот же порядок величины или даже превышает кинетическую энергию теплового движения молекул (для образования устойчивой группы из двух молекул существенное значение имеет величина кинетической энергии их относительного движения по прямой, проведенной через центры этих молекул) и, следовательно, достаточна для того, чтобы связать две или большее число молекул в устойчивую группу, не распадающуюся в результате любого столкновения с молекулами пара [1].

Эта особенность перегретых паров должна учитываться при составлении уравнения состояния их. Так как энергия связи молекул в группе больше средней кинетической энергии относительного движения молекул, то образовавшиеся в результате ассоциации группы должны быть сравнительно устойчивы и с достаточным основанием могут считаться как независимые частицы или «молекулы» газа, эквивалентные в кинетическом отношении одиночным или свободным молекулам. Рассматривая перегретый пар как совокупность свободных молекул и ассоциированных групп или комплексов, находящихся в термодинамическом равновесии, можно, воспользовавшись законами газовых смесей, компоненты которых взаимодействуют один с другим подобно химическим реагентам, получить уравнение состояния перегретых паров в виде

$$pv = kT \sum_{j=1} N_j,$$

где N_j — число групп, состоящих из j одинаковых молекул.

Теория ассоциации применительно к насыщенным и пересыщенным парам была разработана Я. И. Френкелем; одновременно для перегретых и насыщенных паров аналогичная теория была развита В. Бэндом, а также М. П. Вукаловичем и И. И. Новиковым [2]. В теории Вукаловича—Новикова предполагалось, что составляющие перегретый пар газы (совокупность N_j групп, каждая из которых состоит из j молекул, может рассматриваться как газ) следуют уравнению Ван-дер-Ваальса. Так как это уравнение более удовле-

[1] Молекулы воды, кроме того, способны объединяться в комплексы под действием так называемых водородных связей, которые обусловлены дополнительным взаимодействием атомов водорода, входящих в состав молекулы воды, с кислородом, фтором и некоторыми другими атомами. Энергия водородных связей превосходит энергию вандерваальсовского взаимодействия, но меньше энергии типичной химической связи.

[2] Подробнее см. М. П. Вукаловнч, И. И. Новиков. Уравнение состояния реальных газов. М., Госэнергоиздат, 1948.

творительное, чем уравнение идеальных газов, то уравнение состояния перегретых паров, полученное в указанной теории ассоциации, учитывало как силовое взаимодействие молекул, так и ассоциацию и оказалось поэтому наиболее точным. Оно имеет вид

$$\left(p+\frac{a}{v^2}\right)(v-b)=RT\left(1-\frac{c}{vT^{\frac{3+2m}{2}}}\right),$$

где a, b, c — константы.

Это уравнение с успехом использовалось для расчетов, в частности для составления термодинамических таблиц водяного пара.

Надкритическое состояние. Состояние вещества при температурах и давлениях, бо́льших $T_к$ и $p_к$, называется *сверхкритическим* или *надкритическим*. В сверхкритическом состоянии вещество находится в высокотемпературной фазе, т. е. является газом.

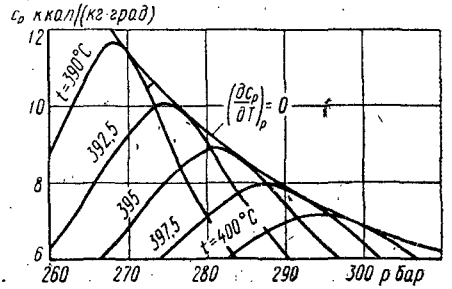


Рис. 8.40. Изотермы и линия максимумов теплоемкости c_p водяного пара

Экспериментальное изучение свойств газов при высоких температурах и давлениях, в особенности водяного пара, весьма интенсивно проводившееся в последние годы, значительно расширило наши сведения о термодинамических свойствах веществ в сверхкритической области.

Одним из наиболее интересных результатов этих исследований является установление точного вида кривых c_p (p, T = const) и c_p (T, p = const), характеризующихся наличием максимума в надкритической области (рис. 8.40, см. также рис. 8.14, 8.15).

Если провести через максимумы кривых c_p (p, T = const) или c_p (T, p = const) общую линию [эту линию называют линией максимумов; ее уравнение есть $(\partial c_p/\partial p)_T = 0$ или $(\partial c_p/\partial T)_p = 0$], то область сверхкритических давлений будет разделена на две подобласти. Часто, хотя и без достаточных оснований полагают, что эти подобласти соответствуют физически различным состояниям вещества или «надкритическим квазифазам» (нижняя — жидкой квазифазе, верхняя — газообразной квазифазе), а разделяющая их линия отвечает фазовым переходам между этими «особыми» состояниями вещества в надкритической области.

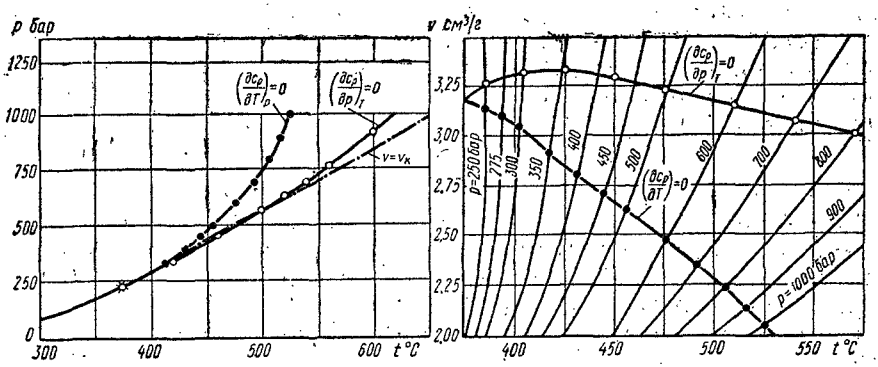


Рис. 8.41. Линии максимумов изобар и изотерм теплоемкости c_p водяного пара (по данным опытов А. М. Сироты)

Ошибочность подобных взглядов становится ясной, если учесть, что максимумы кривых c_p (p, T = const) и c_p (T, p = const) не совпадают между собой (рис. 8.41), поэтому нет оснований для предпочтительного выбора линий максимума c_p (p) или c_p (T) в качестве разграничительной линии между квазифазами. Из приведенных рисунков видно также, что линии максиму-

мов c_p не являются прямыми, как это иногда предполагается, и вообще не совпадают с критической изохорой, хотя и близки к ней.

Сопоставление экспериментальных значений c_p, $(\partial v/\partial T)_p$, dp/dT на линии максимумов теплоемкости показывает также, что уравнение Эренфеста для фазовых переходов второго рода в точках линии максимумов c_p не удовлетворяется; поэтому предполагать, что здесь имеет место фазовый переход второго рода, неправомерно.

Неправомерно также рассматривать линию максимумов c_p как геометрическое место состояний вещества с «пониженной термодинамической устойчивостью» [характеризующейся меньшей по сравнению с соседними состояниями абсолютной величиной детерминанта $\partial\,(p, T)/\partial\,(v, s)$], так как точки

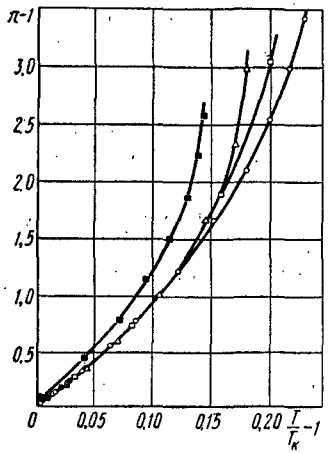


Рис. 8.42. Линии максимумов изобар теплоемкости $c_p(T=\text{const})$ для термодинамически подобных веществ:

○ — H_2O; ● — D_2O; ■ — C_2H_6O; △ — CO_2; □ — $CFCl_3$

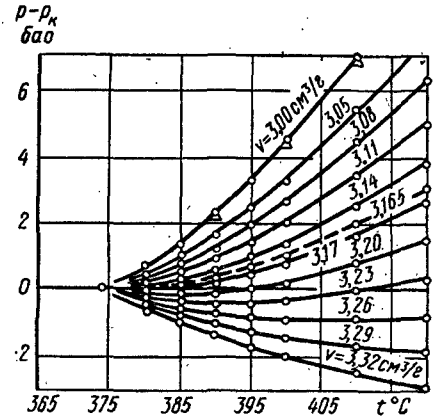


Рис. 8.43. Ход изохор водяного пара в сверхкритической области (по данным опытов С. Л. Ривкина)

экстремума для одинаковых по порядку частных производных термодинамического потенциала не совпадают одна с другой.

Для термодинамически подобных веществ линии максимумов c_p в приведенных координатах должны, как это очевидно, совпадать. Сказанное подтверждается рис. 8.42, на котором построены линии максимумов изобар c_p для нескольких веществ.

На рис. 8.43 показаны изохоры водяного пара при различных давлениях и температурах, по данным опытов последнего времени. Штриховой линией показана критическая изохора; как видно из рисунка, критическая изохора не является прямой линией, хотя вблизи критической точки она мало отличается от прямой. Изохоры при $v > v_к$ имеют заметную точку перегиба; в этой точке производная $(\partial^2 p/\partial T^2)_V$ обращается в нуль. По-видимому, с увеличением v точка перегиба смещается в область более высоких температур. Что касается критической изохоры, то, вероятно, и она имеет точку перегиба, лежащую несколько правее критической точки.

ГЛАВА 9. ИЗОЭНТРОПИЧЕСКОЕ ТЕЧЕНИЕ ГАЗОВ И ЖИДКОСТЕЙ

9.1. ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ ТЕЧЕНИЯ

Вводные замечания. Течение жидкости рассматривается в термодинамике как внутренне равновесный процесс, при котором каждая из макроскопических частей движущейся жидкости находится в термодинамическом равновесии и имеет вполне определенные значения параметров состояния, изменяющихся во времени и пространстве. Другими словами, предполагается, что текущая жидкость находится в локальном термодинамическом равновесии.

Под жидкостью здесь и далее понимаются как собственно капельные жидкости, так и газы или пары жидкости. Жидкость, не обладающая вязкостью, называется часто *идеальной*. В большинстве рассматриваемых случаев параметры движения, т. е. скорость, давление, плотность, температура жидкости, изменяются непрерывно. В некоторых случаях течение носит разрывный характер; при этом в отдельных точках или областях потока возникают разрывы непрерывности или скачки значений скорости и термодинамических параметров.

Описание течения или, другими словами, решение задачи о поведении движущейся жидкости, заключается в определении скорости течения и двух каких-либо термодинамических параметров жидкости как функции пространственных координат и времени; все другие характеристики движения могут быть вычислены по известным значениям этих трех величин.

Уравнение Эйлера. Рассмотрим теплоизолированное течение жидкости, не обладающей вязкостью и теплопроводностью. При таком течении в потоке отсутствуют силы трения и нет обмена теплотой между отдельными частями движущейся жидкости и между жидкостью и ограничивающими поток твердыми стенками (при этом считается, что внутренних источников теплоты в потоке нет). Кроме того, для упрощения предполагается, что на текущую жидкость не действуют массовые силы, в частности сила тяжести.

При течении невесомой и идеальной жидкости (трения нет) и в потоке действуют только силы давления. На элемент движущейся жидкости объема ΔV со стороны окружающих частей жидкости действует сила P, равная произведению градиента давления $\operatorname{grad} p$ на ΔV, взятому со знаком «минус», т. е.

$$\vec{P} = -\operatorname{grad} p\, \Delta V.$$

Поэтому уравнение движения элемента жидкости объема ΔV будет иметь вид

$$\rho \frac{d\vec{w}}{d\tau} = -\operatorname{grad} p. \tag{9.1}$$

Напомним, что $\operatorname{grad} p$ есть вектор с составляющими в прямоугольной системе координат

$$\frac{\partial p}{\partial x};\ \frac{\partial p}{\partial y};\ \frac{\partial p}{\partial z};$$

если ввести символический вектор ∇

$$\nabla = \vec{n}_x \frac{\partial}{\partial x} + \vec{n}_y \frac{\partial}{\partial y} + \vec{n}_z \frac{\partial}{\partial z}$$

(где $\vec{n}_x$, $\vec{n}_y$, $\vec{n}_z$ — единичные координатные векторы), то [1]

$$\operatorname{grad} p = \nabla p.$$

В уравнении (9.1) ρ — плотность жидкости; $\vec{w}$ — скорость жидкости в данной точке; τ — время; $d\vec{w}/d\tau$ — полное ускорение, определяющее изменение скорости рассматриваемого элемента жидкости при его перемещении в пространстве.

При этом

$$\frac{d\vec{w}}{d\tau} = \frac{\partial \vec{w}}{\partial \tau} + (\vec{w}\nabla)\vec{w}. \tag{9.2}$$

Вектор $\partial\vec{w}/\partial\tau$ называется *локальным ускорением*, т. е. ускорением в какой-либо зафиксированной точке; вектор $(\vec{w}\nabla)\vec{w}$ — *конвективным ускорением*, характеризующим изменение скорости при перетекании жидкости от точки к точке; компоненты конвективного ускорения равны:

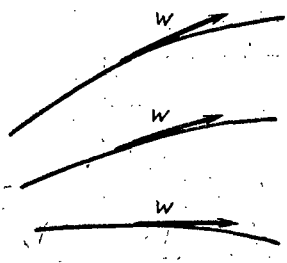


Рис. 9.1. Линии тока

$$\sum_{j=1}^{3} w_j \frac{\partial w_x}{\partial x_j}, \quad \sum_{j=1}^{3} w_j \frac{\partial w_y}{\partial x_j}, \quad \sum_{j=1}^{3} w_j \frac{\partial w_z}{\partial x_j},$$

где $x_1 = x$; $x_2 = y$; $x_3 = z$.

Уравнение (9.1) называется *уравнением Эйлера;* оно относится к движению идеальной жидкости.

В проекциях на оси координат уравнение Эйлера имеет следующий вид:

в прямоугольных координатах x, y, z

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{\partial w_x}{\partial \tau} + w_x\frac{\partial w_x}{\partial x} + w_y\frac{\partial w_x}{\partial y} + w_z\frac{\partial w_x}{\partial z} = -\frac{1}{\rho}\cdot\frac{\partial p}{\partial x};\\
&\frac{\partial w_y}{\partial \tau} + w_x\frac{\partial w_y}{\partial x} + w_y\frac{\partial w_y}{\partial y} + w_z\frac{\partial w_y}{\partial z} = -\frac{1}{\rho}\cdot\frac{\partial p}{\partial y};\\
&\frac{\partial w_z}{\partial \tau} + w_x\frac{\partial w_z}{\partial x} + w_y\frac{\partial w_z}{\partial y} + w_z\frac{\partial w_z}{\partial z} = -\frac{1}{\rho}\cdot\frac{\partial p}{\partial z};
\end{aligned}\right\} \tag{9.3}$$

в цилиндрических координатах r, φ, z

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{\partial w_r}{\partial \tau} + w_r\frac{\partial w_r}{\partial r} + \frac{w_\varphi}{r}\cdot\frac{\partial w_r}{\partial \varphi} + w_z\frac{\partial w_r}{\partial z} - \frac{w_\varphi^2}{r} = -\frac{1}{\rho}\cdot\frac{\partial p}{\partial r};\\
&\frac{\partial w_\varphi}{\partial \tau} + w_r\frac{\partial w_\varphi}{\partial r} + \frac{w_\varphi}{r}\cdot\frac{\partial w_\varphi}{\partial \varphi} + w_z\frac{\partial w_\varphi}{\partial z} + \frac{w_r w_\varphi}{r} = -\frac{1}{\rho}\cdot\frac{\partial p}{\partial \varphi};\\
&\frac{\partial w_z}{\partial \tau} + w_r\frac{\partial w_z}{\partial r} + \frac{w_\varphi}{r}\cdot\frac{\partial w_z}{\partial \varphi} + w_z\frac{\partial w_z}{\partial z} = -\frac{1}{\rho}\cdot\frac{\partial p}{\partial z}.
\end{aligned}\right\} \tag{9.4}$$

Для анализа движения жидкости удобно пользоваться понятием линий тока. *Линией тока* называется линия, касательная к которой в каждой точке совпадает по направлению с вектором скорости (рис. 9.1).

Уравнение неразрывности. Следующим важным уравнением течения является уравнение неразрывности, выражающее собой закон сохранения вещества при течении.

---

[1] Последовательное двойное применение символического вектора $\vec{\nabla}$ к скаляру b, которое обозначают через $\nabla^2 = \Delta$, дает

$$\Delta b = \frac{\partial^2 b}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 b}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 b}{\partial z^2}.$$

Уравнение неразрывности имеет вид

$$\frac{\partial \rho}{\partial \tau} + \operatorname{div}(\rho \vec{w}) = 0. \tag{9.5}$$

Дивергенция вектора равняется скалярному произведению вектора ∇ и рассматриваемого вектора:

$$\operatorname{div} \vec{w} = \nabla \vec{w}.$$

В координатах уравнение (9.5) имеет вид

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\partial \rho}{\partial \tau} + \frac{\partial (\rho w_x)}{\partial x} + \frac{\partial (\rho w_y)}{\partial y} + \frac{\partial (\rho w_z)}{\partial z}; \\ &\frac{\partial \rho}{\partial \tau} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial (\rho w_\varphi)}{\partial \varphi} + \frac{\partial (\rho w_z)}{\partial z} + \frac{\rho w_r}{r} = 0. \end{aligned}\right\} \tag{9.6}$$

Если жидкость несжимаема, то $\rho = \text{const}$, поэтому уравнение неразрывности принимает простой вид:

$$\frac{\partial w_x}{\partial x} + \frac{\partial w_y}{\partial y} + \frac{\partial w_z}{\partial z} = 0. \tag{9.7}$$

Термодинамические уравнения. Кроме уравнений Эйлера и неразрывности при анализе течения используются еще термодинамические уравнения. Первым из них является термодинамическое тождество

$$T\,ds = di - \frac{dp}{\rho}. \tag{9.8}$$

Течение при отсутствии вязкости и теплопроводности характеризуется условием $ds = 0$, т. е. является изоэнтропическим.

Последующими термодинамическими уравнениями служат уравнение состояния движущегося тела

$$p = p(\rho, T) \tag{9.9}$$

и уравнение энтальпии тела

$$i = i(\rho, T). \tag{9.10}$$

Вместо уравнения энтальпии i можно воспользоваться также уравнением энтропии s, рассматриваемой как функции ρ и T.

Граничные условия. Система уравнений движения идеальной жидкости (9.1), (9.5), (9.8), (9.9), (9.10) должна быть дополнена граничными условиями. На движение идеальной жидкости из-за отсутствия сил трения не оказывают влияния твердые стенки, расположенные по направлению течения жидкости. Поэтому на поверхности твердого тела тангенциальная составляющая скорости жидкости может иметь любое значение в отличие от вязкой жидкости, скорость которой на поверхности твердого тела всегда равняется нулю. Нормальная составляющая скорости идеальной жидкости на поверхности твердого тела обращается в нуль, т. е. $w_n = 0$.

Отличие граничных условий для идеальной жидкости ($w_n = 0$) от реальной вязкой жидкости ($\vec{w} = 0$) связано с тем, что уравнение Эйлера является дифференциальным уравнением первого порядка, тогда как действительное уравнение движения вязкой жидкости (уравнение Навье-Стокса) представляет собой дифференциальное уравнение второго порядка.

Уравнение сохранения энергии при течении. Выведем некоторые важные следствия основных уравнений, относящиеся к стационарному движению идеальной жидкости.

При стационарном течении значения скорости и других параметров движения в данной точке пространства не меняются с течением времени; соответственно этому частные производные по времени от всех величин, входя-

щих в уравнение движения, обращаются в нуль и выпадают из уравнений движения. В стационарном потоке линии тока неизменны во времени и совпадают с траекториями движения частиц жидкости.

Предположим далее, что все линии тока представляют собой прямые, параллельные, например, оси OX, причем скорость течения в перпендикулярной к линиям тока плоскости повсюду одинакова (рис. 9.2), т. е. $w_x = w(x)$; такое течение представляет собой один из видов плоскопараллельного течения.

При стационарном плоскопараллельном течении компоненты скорости жидкости $w_x = w(x)$; $w_y = 0$; $w_z = 0$.

Уравнение Эйлера и уравнение неразрывности для стационарного плоскопараллельного течения имеют вид

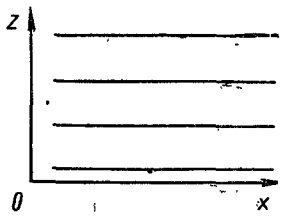


Рис. 9.2. Плоскопараллельное течение жидкости

$$w\frac{dw}{dx} = -\frac{1}{\rho}\cdot\frac{dp}{dx}; \quad \frac{d(\rho w)}{dx} = 0. \tag{9.11}$$

Второе из этих уравнений можно переписать в виде

$$\frac{1}{w}\cdot\frac{dw}{dx} + \frac{1}{\rho}\cdot\frac{d\rho}{dx} = 0.$$

Из уравнения (9.8) следует (если учитывать, что рассматриваемое движение является изоэнтропическим)

$$\frac{1}{\rho}\,dp = di.$$

Подставив это значение $\frac{1}{\rho}\,dp$ в уравнение (9.11), получим после очевидных преобразований

$$\frac{d}{dx}\left(i + \frac{w^2}{2}\right) = 0$$

или

$$i + \frac{w^2}{2} = \text{const}. \tag{9.12}$$

Таким образом, при *изоэнтропическом стационарном течении идеальной жидкости сумма удельной энтальпии и удельной кинетической энергии имеет постоянное значение.*

Уравнение (9.12) справедливо не только для плоскопараллельного, но и для любого, более сложного движения; при этом, однако, значение константы будет различно для разных линий тока.

Уравнение (9.12) представляет собой общий интеграл уравнений движения идеальной жидкости, выражающий закон сохранения энергии. Это ясно из самого вывода этого уравнения; кроме того, в этом можно убедиться и из сопоставления его с уравнением (2.8) первого начала термодинамики. Приращение кинетической энергии жидкости есть располагаемая полезная внешняя работа, которая может быть произведена потоком жидкости над внешним объектом работы; согласно уравнению (2.8) полезная внешняя работа равняется убыли энтальпии, что и заключено в уравнении (9.12). Из этого ясно, что уравнение (9.12) справедливо и для теплоизолированного течения с трением, однако только для средних (например, усредненных по сечению канала) значений удельной кинетической энергии и энтальпии, а не истинных значений $\frac{w^2}{2}$ и i на линии тока при условии, что значение константы одно и то же для всех линий тока (последнее имеет место, если в начальном состоянии скорость и энтальпия всех частей жидкости одни и те же).

Уравнение Бернулли. Если движущаяся жидкость несжимаема, то уравнение (9.11) приводится к виду

$$\frac{d}{dx}\left(\frac{w^2}{2} + \frac{p}{\rho}\right) = 0,$$

откуда следует, что

$$\frac{p}{\rho}+\frac{w^2}{2}=\text{const}. \tag{9.13}$$

Уравнение (9.13) называется *уравнением Бернулли* для несжимаемой и невязкой жидкости.

Если в потоке жидкости действуют массовые силы потенциального характера (например, сила тяжести), равные для элемента жидкости объема ΔV

$$\vec{F}=-\text{grad}\ W\rho\Delta V$$

(где W — функция координат x, y, z, называемая потенциальной функцией или потенциалом), то уравнение Эйлера для стационарного течения также интегрируется. Интеграл уравнения Эйлера имеет в этом случае, как легко убедиться, следующий вид:

$$i+\frac{w^2}{2}+W=\text{const}. \tag{9.14}$$

Для несжимаемой жидкости

$$\frac{p}{\rho}+\frac{w^2}{2}+W=\text{const}. \tag{9.15}$$

Это более общее уравнение также называется *уравнением Бернулли*. Часто уравнением Бернулли называют и уравнение (9.12).

Закон сохранения циркуляции скорости. Из уравнений Эйлера следует, что в идеальной жидкости циркуляция скорости вдоль некоторого замкнутого контура, движущегося вместе с жидкостью, имеет неизменное значение, т. е.

$$\oint \vec{w}\,d\vec{l}=\text{const}, \tag{9.16}$$

где $d\vec{l}=d\vec{r}$ — длина элемента контура; $\vec{r}$ — радиус-вектор точки этого контура.

Для доказательства заменим в уравнении Эйлера $\frac{1}{\rho}\text{grad}\,p$ через $\text{grad}\,i$, что, как было показано выше, имеет место для изоэнтропического течения. Взяв после этого rot [1] от обеих частей полученного уравнения

$$\frac{d\vec{w}}{d\tau}=-\text{grad}\,i,$$

будем иметь $\text{rot}\frac{d\vec{w}}{d\tau}=0$ (так как rot grad $\equiv$ 0).

С другой стороны,

$$\frac{d}{d\tau}\oint \vec{w}\,d\vec{l}=\oint \frac{d\vec{w}}{d\tau}\,d\vec{r}+\oint \vec{w}\,d\frac{d\vec{r}}{d\tau}=\oint \frac{d\vec{w}}{d\tau}\,d\vec{r},$$

так как $\vec{w}d\left(\frac{d\vec{r}}{d\tau}\right)=\vec{w}\,d\vec{w}=d\left(\frac{\vec{w}^2}{2}\right)$, а интеграл по замкнутому контуру от полного дифференциала есть нуль. Воспользуемся теперь теоремой Стокса для вектора $\frac{d\vec{w}}{d\tau}$:

$$\oint \frac{d\vec{w}}{d\tau}\,d\vec{r}=\int \text{rot}\,\frac{d\vec{w}}{d\tau}\,\vec{n}\,d\Omega,$$

где $d\Omega$ — элемент площади поверхности, «натянутой» на контур; $\vec{n}$ — единичный вектор нормали к поверхности.

---

[1] rot от вектора $\vec{w}$ есть вектор, равный векторному произведению векторов ∇ и $\vec{w}$.

Как было показано выше,

$$\operatorname{rot}\frac{d\vec{w}}{d\tau}=0,$$

поэтому $\oint\frac{d\vec{w}}{d\tau}d\vec{r}=0$, а так как $\oint\frac{d\vec{w}}{d\tau}d\vec{r}=\frac{d}{d\tau}\oint\vec{w}d\vec{l}$,

то

$$\frac{d}{d\tau}\oint\vec{w}d\vec{l}=0,$$

что и требовалось доказать.

Уравнение (9.16), учитывая, что согласно теореме Стокса $\oint\vec{w}d\vec{l}=$ $=\int\operatorname{rot}\vec{w}\vec{n}d\Omega$, можно переписать в виде

$$\int\operatorname{rot}\vec{w}\vec{n}\,d\Omega=0.$$

Отсюда следует, что если на данной линии тока в начальный момент времени $\operatorname{rot}\vec{w}=0$, то движение на этой линии тока будет оставаться безвихревым и в дальнейшем. Движение идеальной жидкости, начавшееся из состояния покоя, будет всегда безвихревым.

В случае безвихревого движения постоянная, входящая в уравнение Бернулли, имеет одно и то же значение для всех линий тока.

Энтальпия торможения. Сумму удельной энтальпии i и удельной кинетической энергии $\frac{w^2}{2}$ в данной точке потока называют *энтальпией торможения* $i_{тор}$. Это название станет понятным, если учесть, что $i_{тор}$ представляет собой, как это ясно из уравнения (9.12), значение энтальпии заторможенного потока, т. е. при $w=0$. Согласно уравнению (9.12) энтальпия торможения на линии тока имеет неизменное значение.

Условия несжимаемости. Сопоставление первого и второго уравнений (9.11) дает возможность далее сделать вывод, что любую движущуюся жидкость, в том числе и газ, можно считать несжимаемой, если только скорость движения жидкости мала по сравнению со скоростью звука. Действительно, для того чтобы жидкость можно было считать несжимаемой, второй член $\operatorname{div}(\rho\vec{w})$ должен быть мал по сравнению с первым, т. е.

$$-\frac{d\rho}{\rho}\ll\frac{dw}{w}\quad\text{или}\quad\frac{dv}{v}\ll\frac{dw}{w}.$$

Рассмотрим течение идеального газа, пренебрегая влиянием трения (идеальный газ, подчиняющийся уравнению Клапейрона—Менделеева, обладает, вообще говоря, вязкостью). В этом случае течение будет изоэнтропическим и, следовательно, изменение плотности $d\rho$ будет связано с изменением давления dp уравнением обратимой адиабаты

$$d\rho=\frac{\rho}{kp}dp,$$

где k — показатель адиабаты.

Так как согласно первому уравнению (9.11) $\frac{1}{\rho}dp$ равняется $-w\,dw$, то, подставив значение

$$d\rho=-\frac{\rho^2}{kp}w\,dw$$

в первоначальное неравенство и сократив на dw, получим

$$\frac{\rho w}{kp}\ll\frac{1}{w}.$$

Величина kp/ρ представляет собой, как будет показано ниже, квадрат скорости распространения звука c в газе. Поэтому неравенство принимает вид

$$\frac{w^2}{c^2} \ll 1.$$

Таким образом, в уравнении неразрывности можно отбросить второй член и, следовательно, считать жидкость несжимаемой, если скорость течения w значительно меньше скорости звука c (достаточно, чтобы $w/c < 0{,}6$).

Течение с совершением внешней полезной работы и подводом теплоты. Приращение удельной кинетической энергии жидкости $w_2^2/2 - w_1^2/2$ представляет собой располагаемую полезную внешнюю работу, которая может быть произведена единицей массы движущейся жидкости при переходе из точки 1 в точку 2. Если движущаяся жидкость при течении по каналу непрерывно (т. е. в каждой точке потока) совершает полезную работу $l'_{техн}$ над внешним объектом работы (эту работу называют также *технической* работой), то полная полезная внешняя работа l' 1 *кг* текущей жидкости равняется сумме $l'_{техн}$ и располагаемой удельной полезной внешней работы $w_2^2/2 - w_1^2/2$.

Но по закону сохранения энергии [см. уравнение (2.8)] полезная внешняя работа l' равна разности полученной телом теплоты q_{1-2} и изменения энтальпии $i_2 - i_1$, т. е.

$$\frac{w_2^2}{2} - \frac{w_1^2}{2} + l'_{техн,\ 1-2} = q_{1-2} + i_1 - i_2$$

или

$$i_2 + \frac{w_2^2}{2} = i_1 + \frac{w_1^2}{2} + q_{1-2} - l'_{техн,\ 1-2}, \qquad (9.17)$$

где $l'_{техн,\ 1-2} = L'_{техн,\ 1-2}/G$ — техническая работы 1 *кг* газа на пути *1—2*; $q_{1-2} = Q_{1-2}/G$ — количество теплоты, полученной из 1 *кг* текущего тела на пути *1—2*; $w^2/2$ и i — усредненные по сечению канала значения удельной кинетической энергии и энтальпии.

Под количеством теплоты q_{1-2} в уравнении (9.17) подразумевается как теплота, полученная текущей жидкостью от внешней среды путем теплообмена с ней, так и теплота, выделяемая в потоке внутренними источниками теплоты, например, вследствие сгорания части жидкости, т. е. q_{1-2} — общее или суммарное количество теплоты, полученной текущей жидкостью на пути *1—2*. Теплота трения $q_{тр}$ в величину q_{1-2} не входит. Действительно, в основном уравнении (2.8) q представляет собой количество теплоты, полученной телом от других тел (источников теплоты), а l' — полезную внешнюю работу, отданную внешнему объекту; ни теплота трения $q_{тр}$, ни работа против сил трения $l_{тр}$ в значение q или l' не входят.

Можно было бы, однако, рассматривать трение как некоторый особый источник теплоты и учитывать $q_{тр}$; нетрудно убедиться, что и при этом уравнение (9.17) не изменит своего вида. В самом деле при наличии трения на преодоление сил трения должна затрачиваться работа $l_{тр}$; при этом, так как работа против сил трения полностью переходит в теплоту, внутри данного количества текущей жидкости выделится количество теплоты $q_{тр}$, эквивалентное $l_{тр}$. Чтобы учесть влияние трения на течение жидкости, в правую часть уравнения (9.17) можно было бы, подобно тому, как это было сделано для $l'_{техн}$ и q, подставить значения $l_{тр}$ и $q_{тр}$. Вследствие эквивалентности работы трения $l_{тр}$ и теплоты трения $q_{тр}$ обе эти величины (так как они входят в уравнение с разными знаками) взаимно сокращаются и, таким образом, выпадают из уравнения (9.17). Из этого следует, что уравнение (9.17) справедливо для стационарных как обратимых течений, не сопрово-

ждающихся действием сил трения, так и для необратимых течений с трением и имеет один и тот же вид в обоих этих случаях [1].

Положив в уравнении (9.17) $q = 0$ и $l'_{техн} = 0$, приходим, как и следовало ожидать, к уравнению (9.13) Бернулли. Это еще раз показывает, что уравнение Бернулли является следствием первого начала термодинамики.

При наличии потенциальных массовых сил

$$i + \frac{w^2}{2} + W = i_1 + \frac{w_1^2}{2} + W + q - l'_{техн}. \qquad (9.18)$$

В частности, при действии силы тяжести, когда $W = gh$ (где h — геометрическая высота, а g — ускорение силы тяжести),

$$i + \frac{w^2}{2} + gh = i_1 + \frac{w_1^2}{2} + gh_1 + q - l'_{техн}. \qquad (9.19)$$

Двумерное течение несжимаемой жидкости. Пусть скорость жидкости имеет две составляющие: w_x и w_z. Тогда из уравнения неразрывности следует, что

$$\frac{\partial w_x}{\partial x} + \frac{\partial w_z}{\partial z} = 0.$$

Если течение жидкости безвихревое, то скорость жидкости может быть представлена в виде градиента некоторой величины ψ, называемой *потенциалом скорости*:

$$\vec{w} = \operatorname{grad} \psi.$$

Так как rot grad $= 0$, то во всех точках потока rot $w = 0$, т. е. движение жидкости действительно безвихревое.

Безвихревое движение называют также *потенциальным*.

Заменив в уравнении неразрывности $\partial w_x/\partial x$ и $\partial w_z/\partial z$ соответственно через $\partial^2\psi/\partial x^2$ и $\partial^2\psi/\partial z^2$, получим следующее уравнение для потенциала скорости:

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} = 0. \qquad (9.20)$$

Это уравнение называется *уравнением Лапласа*.

Для потенциального двумерного движения несжимаемой жидкости справедливо, как легко убедиться, уравнение Бернулли

$$\frac{p}{\rho} + \frac{w_x^2 + w_z^2}{2} = \text{const};$$

$$i + \frac{w_x^2 + w_z^2}{2} = \text{const},$$

причем константа одинакова для всех линий тока.

9.2. ПОСТУПАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНОЕ ТЕЧЕНИЕ ИДЕАЛЬНОЙ ЖИДКОСТИ

При поступательно-вращательном течении жидкость одновременно с движением вдоль оси цилиндрической трубы вращается вокруг оси трубы. Такого рода движение жидкости (его называют также закрученным потоком) образуется, например, при вводе потока в трубу через тангенциальные, т. е. касательные к внутренней поверхности трубы, каналы (рис. 9.3) и встречается на практике в различного рода центробежных устройствах — центробежных форсунках, проточных центрифугах, центробежных холодильниках и т. п.

[1] Более строгий вывод уравнения (9.17) будет дан в § 10.

Скорость поступательного движения жидкости вдоль оси трубы (последняя совпадает с осью OX) в дальнейшем обозначается через w, а скорость вращательного движения — через w_φ. Линии тока, как это будет ясно из дальнейшего, имеют форму винтовых линий.

Уравнения стационарного движения. При стационарном поступательно-вращательном течении несжимаемой жидкости по трубе скорость вращательного движения в силу симметрии движения может зависеть лишь от расстояния до оси трубы, т. е. от радиуса r, но не от угла φ, а составляющая скорости w_r вдоль радиуса будет равна нулю. Поэтому из уравнения неразрывности в цилиндрических координатах следует (так как $\partial w_\varphi/\partial\varphi = 0$, $w_r = 0$)

$$\frac{\partial w}{\partial x} = 0, \qquad (9.21)$$

т. е. скорость поступательного движения жидкости вдоль оси трубы постоянна.

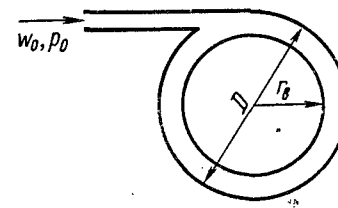


Рис. 9.3. Поступательно-вращательное течение жидкости

Воспользуемся теперь уравнениями (9.4) Эйлера в цилиндрических координатах.

Из первого уравнения имеем

$$\rho\frac{w_\varphi^2}{r} = \frac{dp}{dr}. \qquad (9.22)$$

При $w_r = 0$ все члены левой части второго из уравнений Эйлера обращаются в нуль. Поэтому чтобы получить уравнение для w_φ, поступим следующим образом. Продифференцируем второе из уравнений Эйлера по r с учетом, что $w_\varphi = w_\varphi(r)$, $w = \text{const}$, $p = p(r)$, в результате получим

$$w_r\left(\frac{\partial^2 w_\varphi}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\cdot\frac{\partial w_\varphi}{\partial r} - \frac{w_\varphi}{r^2}\right) + \left(\frac{\partial w_\varphi}{\partial r} + \frac{w_\varphi}{r}\right)\cdot\frac{\partial w_r}{\partial r} = 0.$$

Второй член левой части уравнения равняется нулю, так как $\partial w_r/\partial r = 0$. Что касается первого члена, то он помимо тривиального случая $w_r = 0$ обращается в нуль, когда

$$\frac{\partial^2 w_\varphi}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\cdot\frac{\partial w_\varphi}{\partial r} - \frac{w_\varphi}{r^2} = 0. \qquad (9.23)$$

Это и есть искомое уравнение для составляющей скорости w_φ при стационарном поступательно-вращательном движении несжимаемой жидкости по трубе.

Воспользуемся уравнением (9.22), в результате получим

$$\frac{p}{\rho} + \frac{w^2 + w_\varphi^2}{2} = \text{const}.$$

Так как $w = \text{const}$, то это соотношение может быть записано также в виде

$$\frac{p}{\rho} + \frac{w_\varphi^2}{2} = \text{const}. \qquad (9.24)$$

Это уравнение представляет собой частный интеграл уравнений движения и относится к линии тока. Если начальные скорость и давление одинаковы для всех линий тока, то и константа для всех линий тока одна и та же.

Стационарный «вихрь». Решением уравнения (9.23) будет

$$w_\varphi = ar + \frac{b}{r},$$

где a и b — константы.

Из выражения для w_φ видно, что имеются два вращательных движения жидкости.

Первое из них описывается уравнением

$$w_\varphi = ar$$

и представляет собой так называемое твердое вращение; оно характеризуется линейным изменением скорости с радиусом, как это имеет место при круговом движении твердого тела.

Второе составляющее движение описывается уравнением

$$w_\varphi = \frac{b}{r}$$

и представляет собой потенциальное вращение [1].

Потенциальное вращение имеет место, начиная с некоторого определенного значения радиуса, которое обозначается в дальнейшем через $r_в$, т. е. при $r \geqslant r_в$. Это будет вполне ясно, если учесть, что при $r \to 0$ скорость вращения $w_\varphi \to \infty$, и, следовательно, давление p должно стать бесконечно большим и притом отрицательным, что физически невозможно. Радиус $r_в$, называемый также радиусом вихря, определяется условием равенства давления жидкости на поверхности вихря (т. е. при $r = r_в$) внешнему давлению p'.

Константы интегрирования a и b находят из граничных условий. Так как при тангенциальном вводе жидкости в трубу скорость w_φ у стенки трубы, т. е. на расстоянии $D/2$ от оси, равна w_0, то $b = w_0 D/2$ и, следовательно, во всей области от $r = \frac{D}{2}$ до $r = r_в$

$$w_\varphi = \frac{w_0 D}{2r}. \qquad (9.25)$$

Произведение $w_\varphi r$ представляет собой момент количества движения 1 *кг* жидкости относительно оси трубы; поэтому уравнение (9.25) можно рассматривать как условие сохранения момента количества движения единицы массы жидкости. Следовательно, при потенциальном вращении жидкости сохраняется момент скорости $w_\varphi r$, который обозначается в дальнейшем через M.

Постоянная a определяется из условия равенства при $r = r_в$ скоростей потенциального и твердого вращений:

$$ar_в = \frac{w_0 D}{2r_в},$$

откуда следует

$$a = \frac{w_0 D}{2r_в^2}.$$

При поступательно-вращательном течении жидкости по трубе имеются две области движения. Собственно жидкость течет в кольцевом зазоре, прилегающем к стенкам трубы и заключенном между радиусом трубы и радиусом вихря $r_в$. Внутри этого кольцевого зазора жидкость движется вдоль трубы со скоростью w и вращается со скоростью w_φ, удовлетворяющей условию сохранения момента скорости. На оси трубы образуется цилиндрическая полость радиуса $r_в$. В этой полости жидкости нет; она или пуста, или заполнена воздухом (в том случае, когда труба сообщается с атмосферой); если учесть способность жидкостей испаряться, то будет ясно, что в этой полости будут находиться также пары жидкости. Заполняющие эту полость воздух или пары жидкости вращаются со скоростью, равной ar, т. е. как твердое тело; по этой причине полость называют воздушным или паровым *вихрем*.

---

[1] Это движение называют потенциальным в силу того, что $\operatorname{rot} \vec{w}$, как нетрудно убедиться, равняется нулю.

Распределение давления. Распределение давления в жидкости определяется уравнением (9.24). Подставив в него значение w_φ из уравнения (9.25) и учитывая, что при $r = D/2$ давление жидкости p равно p_0, найдем

$$p_0 - p = \frac{\rho w_0^2}{2}\left(\frac{D^2}{4r^2} - 1\right). \qquad (9.26)$$

Напомним, что при $r = r_в$, т. е. на поверхности вихря, давление жидкости $p = p_в$ равняется или давлению окружающей среды p', или давлению p_s насыщенных паров жидкости.

Из выражения (9.26) вытекает следующее уравнение для определения $r_в$

$$r_в = \frac{D}{2\sqrt{1 + \dfrac{2(p_0 + p_в)}{\rho w_0^2}}}.$$

9.3. СКОРОСТЬ РАСПРОСТРАНЕНИЯ СЛАБЫХ ВОЛН

Слабые волны. В термодинамике потока фундаментальное значение имеет понятие скорости распространения малых возмущений или слабых волн.

Если посредством какого-либо внешнего воздействия жидкость, находившаяся ранее в равновесном состоянии, выводится в каком-нибудь месте из равновесия (или, как говорят, подвергается действию возмущающих факторов), то в жидкости возникает движение, в результате которого возмущение из данного места будет распространяться в другие точки жидкости, т. е. по всей жидкости. Это движение распространяется в виде волн, которые в зависимости от характера действующих сил носят различное название.

Слабыми волнами называют такие волны, в которых скорость движения частиц жидкости настолько мала, что в уравнениях движения можно пренебрегать не только членами, учитывающими вязкость жидкости, но и конвективным ускорением $(\vec{w}\nabla)\,\vec{w}$ по сравнению с локальным ускорением $\partial\vec{w}/\partial\tau$, т. е. считать $d\vec{w}/d\tau$ равным $\partial\vec{w}/\partial\tau$. Таким образом, для слабых волн

$$(\vec{w}\nabla)\,\vec{w} \ll \frac{\partial\vec{w}}{\partial\tau}.$$

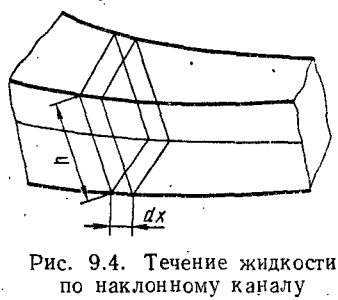


Рис. 9.4. Течение жидкости по наклонному каналу

Длинные гравитационные волны. Рассмотрим вначале продольные волны, распространяющиеся в заполняющей канал несжимаемой жидкости под действием силы тяжести.

Если длина волн велика по сравнению с глубиной жидкости в канале, то такие волны называют *длинными гравитационными волнами*.

Предположим, что ось канала направлена по оси OX; длина его считается неограниченной, а сечение имеет произвольную форму и меняется вдоль канала; глубина и ширина канала предполагаются малыми по сравнению с длиной волны (рис. 9.4).

В продольных волнах жидкость движется в направлении распространения волны. Если волна распространяется вдоль канала, то составляющая скорости жидкости в волне $w_x = w$ велика по сравнению с w_y и w_z.

Обозначим превышение высоты точек свободной поверхности жидкости в канале над равновесной высотой через ξ. При прохождении волны ξ изменяется в зависимости от времени τ и координаты x, т. е. является функцией x и τ. Соответственно и площадь поперечного сечения жидкости в канале Ω будет являться функцией x и τ.

Из уравнения Эйлера, пренебрегая членом $(\vec{w}\nabla)\,\vec{w}$, как это имеет место для слабых волн, получаем

$$\frac{\partial w}{\partial \tau} = -\frac{1}{\rho}\cdot\frac{\partial p}{\partial x}; \qquad g + \frac{1}{\rho}\cdot\frac{\partial p}{\partial z} = 0,$$

где g — ускорение силы тяжести.

Так как на свободной поверхности жидкости, т. е. при $z_0 + \xi$, давление p равняется давлению атмосферы p', то из второго уравнения следует

$$p = p' + \rho g\,\xi.$$

Подставив найденное значение p в первое уравнение, получим

$$\frac{\partial w}{\partial \tau} = -g\,\frac{\partial \xi}{\partial x}.$$

Чтобы получить еще одно уравнение для определения двух неизвестных w и ξ, воспользуемся законом сохранения количества вещества, т. е. уравнением неразрывности. Рассмотрим для этого объем жидкости, заключенный между двумя плоскостями поперечного сечения канала, отстоящими одна от другой на расстоянии dx. За единицу времени через левое сечение в рассматриваемый объем втечет количество жидкости, равное $\rho\,(w\Omega)_+$, а через правое сечение вытечет количество жидкости $\rho\,(w\Omega)_-$.

Следовательно, количество жидкости в рассматриваемом объеме изменится на

$$\rho\,[(w\Omega)_- - (w\Omega)_+] = \rho\,\frac{\partial\,(w\Omega)}{\partial x}\,dx.$$

Так как жидкость несжимаема, то это изменение приведет к изменению объема жидкости между рассматриваемыми сечениями за единицу времени на величину $\frac{\partial \Omega}{\partial \tau}\,dx$. Таким образом,

$$\frac{\partial \Omega}{\partial \tau}\,dx = -\frac{\partial\,(w\Omega)}{\partial x}\,dx$$

или

$$\frac{\partial \Omega}{\partial \tau} + \frac{\partial\,(w\Omega)}{\partial x} = 0.$$

Но изменение площади поперечного сечения жидкости в канале при прохождении волны равняется произведению ширины канала у самой поверхности жидкости, которую мы обозначим через b, на ξ. Поэтому

$$\Omega = \Omega_0 + b\xi,$$

где Ω_0 — площадь поперечного сечения жидкости в канале при равновесии.

Подставив полученное выражение для Ω в предшествующее уравнение, получим

$$b\,\frac{\partial \xi}{\partial \tau} + \frac{\partial\,(w\Omega_0)}{\partial x} = 0.$$

Продифференцировав это уравнение по τ и воспользовавшись найденным ранее значением $\partial w/\partial \tau$, получим окончательно

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial \tau^2} - \frac{g}{b}\cdot\frac{\partial}{\partial x}\left(\Omega_0\,\frac{\partial \xi}{\partial x}\right) = 0. \tag{9.27}$$

Если сечение канала не меняется по длине, то поперечное сечение жидкости при равновесии Ω_0 будет постоянно вдоль канала, поэтому

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial \tau^2} - \frac{g\Omega_0}{b}\cdot\frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} = 0. \tag{9.28}$$

Уравнение типа (9.27) или (9.28) называют *волновым уравнением*; оно описывает волну, распространяющуюся в жидкости вдоль канала с не зависящей от длины волны скоростью c, равной квадратному корню из коэффициента при производной $\partial^2\xi/\partial x^2$.

Чтобы убедиться в этом, введем переменные

$$\eta = x - c\tau; \quad \zeta = x + c\tau; \quad c = \sqrt{\frac{g\Omega_0}{b}}.$$

В этих переменных волновое уравнение [например, (9.28)] примет вид

$$\frac{\partial^2\xi}{\partial\eta\,\partial\zeta} = 0.$$

Интегрируя это уравнение по ζ, получим

$$\frac{\partial\xi}{\partial\eta} = \varphi(\eta),$$

где $\varphi(\eta)$ — произвольная функция от η.

После второго интегрирования будем иметь

$$\xi = f_1(\eta) + f_2(\zeta)$$

или

$$\xi = f_1(x - c\tau) + f_2(x + c\tau),$$

где f_1 и f_2 — произвольные функции.

Из полученного выражения для ξ видно, что при $f_2 = 0$ ξ имеет одинаковое значение для координаты x и момента времени, удовлетворяющих соотношению $x - c\tau = \text{const}$. Другими словами, изменение состояния жидкости распространяется вдоль оси OX со скоростью c.

Таким образом, функция $f_1(x - c\tau)$ представляет собой плоскую бегущую волну (в рассматриваемом случае — гравитационную волну), распространяющуюся в положительном направлении оси OX, а $f_2(x + c\tau)$ — бегущую волну в противоположном, т. е. отрицательном, направлении оси OX.

Из сказанного следует, что длинные гравитационные волны распространяются вдоль канала постоянного сечения со скоростью

$$c = \sqrt{\frac{g\Omega_0}{b}}. \tag{9.29}$$

Если канал прямоугольный, то $\Omega_0 = bh$, где h — глубина жидкости в канале при равновесии, поэтому

$$c = \sqrt{gh}. \tag{9.30}$$

Длинные центробежные волны. При стационарном потенциальном вращении жидкости, а также при поступательно-вращательном течении жидкость по трубе на свободной поверхности жидкости (которая, как было показано в предыдущем параграфе, представляет собой цилиндрическую поверхность радиуса $r_в$, т. е. поверхность расположенного на оси газового вихря) могут под действием центробежных сил возникать и распространяться так называемые центробежные волны; если длина этих волн велика по сравнению с радиусом трубы, их называют *длинными центробежными волнами* [1].

Скорость распространения длинных центробежных волн в трубе постоянного радиуса может быть определена тем же путем, каким была получена формула (9.30) для длинных гравитационных волн в канале. При этом можно не выполнять все относящиеся к ней выкладки, а воспользоваться формальной аналогией между длинными гравитационными и центробежными волнами.

[1] На существование длинных центробежных волн при поступательно-вращательном движении жидкости было впервые указано И. И. Новиковым в 1945 г. (подробнее о центробежных волнах см. В. А. Бородин и др. Распыливание жидкостей. М., «Машиностроение», 1967).

Эта аналогия вполне очевидна: если в первом случае действует сила тяжести, то во втором — центробежная сила (действием силы тяжести при поступательно-вращательном движении можно пренебречь уже при перепадах давления по диаметру трубы около 1 *бар*). Следовательно, для того чтобы получить значение скорости распространения длинных центробежных волн, достаточно в формулу (9.30) подставить вместо ускорения силы тяжести g величину центробежного ускорения на свободной поверхности жидкости, т. е. при $r = r_в$, равную $w_{\varphi в}^2/r_в$ (в дальнейшем $w_{\varphi в}$ обозначается $w_в$), а вместо поперечного сечения жидкости в состоянии равновесия Ω_0 — величину $\pi\left(\frac{D^2}{4} - r_в^2\right)$ и, наконец, вместо ширины b канала у свободной поверхности жидкости — величину $2\pi r_в$. В результате найдем

$$c = \frac{w_в}{r_в}\sqrt{\frac{\frac{D^2}{4} - r_в^2}{2}}. \tag{9.31}$$

При этом согласно уравнению (9.24) $w_в r_в = w_0 D/2$, где w_0 — скорость жидкости на входе в трубу (при тангенциальном вводе жидкости).

Звуковые волны. Звуковыми волнами называют упругие волны малой амплитуды распространяющиеся в жидкости; эти волны возникают под действием сил упругости самой жидкости.

В звуковой волне скорость жидкости w, а также изменения давления и плотности

$$p - p_0 = p^*; \quad \rho - \rho_0 = \rho^*$$

будут малы, т. е. $p^* \ll p_0$, $\rho^* \ll \rho_0$ (здесь, как и ранее, индекс «0» означает, что рассматриваемая величина относится к равновесному, т. е. невозмущенному состоянию жидкости). Распространение звуковой волны вследствие малости колебаний представляет собой изоэнтропический процесс, т. е. энтропия s жидкости при прохождении звуковой волны не меняется.

Чтобы найти волновое уравнение, воспользуемся уравнением Эйлера и уравнением неразрывности.

Из уравнения Эйлера с учетом малости колебаний в звуковой волне имеем

$$\frac{\partial \vec{w}}{\partial \tau} + \frac{1}{\rho_0}\operatorname{grad} p^* = 0. \tag{9.32}$$

Уравнение неразрывности в том же приближении приводится к виду

$$\frac{\partial \rho^*}{\partial \tau} + \rho_0 \operatorname{div} \vec{w} = 0. \tag{9.33}$$

Вследствие изоэнтропического характера изменения состояния жидкости при прохождении звуковой волны

$$p^* = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho_0}\right)_S \rho^*.$$

Подставив значение ρ^* в предыдущее уравнение, получим

$$\frac{\partial p^*}{\partial \tau} + \rho_0 \left(\frac{\partial p}{\partial \rho_0}\right)_S \operatorname{div} \vec{w} = 0. \tag{9.34}$$

Для четырех неизвестных (p^* и $\vec{w}$) имеются, таким образом, четыре уравнения, т. е. последние вполне описывают звуковую волну.

Если ввести потенциал скорости ψ, определяемый условием $\vec{w} = \operatorname{grad} \psi$, то все неизвестные величины можно выразить через ψ. Действительно в этом случае из уравнения (9.32) следует

$$p^* = -\rho_0 \frac{\partial \psi}{\partial \tau}.$$

Подставив это значение p^* в уравнение (9.34), получим

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial\tau} - \left(\frac{\partial p}{\partial\rho_0}\right)_S \left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right) = 0. \qquad (9.35)$$

Уравнение (9.35) есть волновое уравнение для звуковой волны. Из него следует, что скорость звуковой волны или, короче, скорость звука в упругой жидкости,

$$c = \sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial\rho}\right)_S}. \qquad (9.36)$$

(здесь индекс «0» опущен, так как ясно, что p и ρ относятся к равновесному состоянию жидкости).

Для идеального газа

$$\left(\frac{\partial p}{\partial\rho}\right)_S = k\frac{p}{\rho},$$

поэтому

$$c = \sqrt{k\frac{p}{\rho}} = \sqrt{kRT}.$$

9.4. «КРИЗИС» ТЕЧЕНИЯ И КРИТИЧЕСКАЯ СКОРОСТЬ

Влияние скорости распространения слабых волн на течение жидкости. Конечная величина скорости распространения малых возмущений (т. е. слабых волн) обусловливает невозможность непрерывного перехода потоком жидкости через скорость распространения слабых волн без создания особых условий течения. Причина этого физически очевидна. В самом деле, так как движущей силой в потоке жидкости является давление, то для увеличения скорости жидкости нужно уменьшить (при заданном начальном давлении на входе в канал) давление на выходе из канала (т. е. в пространстве, куда вытекает из канала жидкость). Но уменьшение давления передается по текущей жидкости со скоростью распространения слабых волн. При малых скоростях жидкости уменьшение давления на выходе из канала передается по текущей жидкости внутрь канала и приводит к перераспределению давления внутри канала, а именно, к увеличению градиента давления, в результате чего скорость жидкости в каждом сечении канала увеличивается. Однако, если скорость жидкости во входном сечении канала достигла значения скорости распространения слабых волн, то уменьшение давления вследствие того, что оно распространяется с той же скоростью, с какой вытекает жидкость, не будет больше передаваться внутрь канала и вызывать увеличение скорости; после этого как бы ни изменялось давление на выходе из канала, оно не приведет к изменению давления в потоке жидкости и к увеличению скорости истечения.

Это явление, заключающееся в невозможности воздействия на поток жидкости путем уменьшения давления среды, в которую происходит истечение жидкости, т. е. в «запирании» потока от внешнего воздействия, называют *«кризисом течения»*, а скорость истечения жидкости в момент кризиса — *критической скоростью* течения. Последняя, как ясно из сказанного выше, равняется скорости распространения слабых волн в жидкости. В дальнейшем критической скоростью будем называть (независимо от того, имеет место кризис течения или нет) скорость течения, равную местной скорости распространения слабых волн.

Параметры жидкости в точке кризиса. Рассмотрим для определенности течение несжимаемой жидкости в наклонном канале, когда жидкость совершает полезную внешнюю (т. е. техническую) работу $L_{техн}$.

Если h — высота уровня жидкости в канале, а b — ширина канала, то согласно уравнению неразрывности

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

Возьмем два поперечных сечения канала, отстоящих одно от другого на расстоянии dx. Сила, действующая на массу находящейся между этими сечениями жидкости слева направо, равна произведению разности гидростатических давлений $g\rho h$ на площадь поперечного сечения bh и составит $-g\rho bh\,dh$.

Потоком жидкости производится полезная внешняя работа $L'_{техн}$, которая эквивалентна преодолению текущей жидкостью некоторой силы $\vec{P}'$, исходящей от объекта работы:

$$dL'_{техн} = P'\,dx.$$

Разность количеств движения вытекающей и втекающей в выделенный объем жидкости за единицу времени равняется

$$\rho\,[(w^2bh)_+ - (w^2bh)_-].$$

Учитывая, что $(wbh)_- = (wbh)_+$, после очевидных преобразований получим

$$\rho\,[(w^2bh)_+ - (w^2bh)_-] = \frac{\rho}{b}(wbh)^2\left(\frac{1}{h_+} - \frac{1}{h_-}\right) = -\frac{\rho}{bh^2}(wbh)^2\,dh.$$

Но приращение количества движения за единицу времени равняется действующей силе, т. е.

$$-\frac{\rho}{bh^2}(wbh)^2\,dh = -g\rho bh\,dh - P'\,dx.$$

После очевидных преобразований находим отсюда

$$(w^2 - gh)\,dh = \frac{P'}{\rho b}\,dx. \tag{9.37}$$

Согласно уравнению неразрывности $dh = -\frac{h}{w}\,dw$, поэтому

$$(w^2 - gh)\,dw = -\frac{P'w}{\rho bh}\,dx. \tag{9.38}$$

Так как $P'\,dx$ представляет собой работу $L'_{техн}$, производимую потоком на пути dx, причем $L'_{техн} = l'_{техн}\rho bhw$, то уравнение (9.38) можно переписать в виде

$$\frac{1}{w}(w^2 - gh)\frac{dw}{dx} = -\frac{w^2\,dl'_{техн}}{dx}. \tag{9.39}$$

Из уравнений (9.37) и (9.39) видно, что если скорость жидкости во входном сечении канала меньше $\sqrt{gh_{вх}}$, то h будет убывать, а скорость течения возрастать вдоль канала в том случае, если поток производит полезную внешнюю работу, т. е. $dl_{техн}/dx > 0$, и наоборот h будет возрастать, а w,— убывать при $dl_{техн}/dx < 0$. Допустим, что $dl_{техн}/dx > 0$, а $w_{вх} < \sqrt{gh_{вх}}$, тогда скорость жидкости будет возрастать вдоль канала до тех пор, пока в каком-то сечении не будет достигнута скорость, равная $\sqrt{gh}$. При $w = \sqrt{gh}$ производная dw/dx, а соответственно и производная dh/dx обращаются в бесконечность (если, как это предполагается, $l'_{техн} \neq 0$). Это означает, что дальнейшее возрастание скорости жидкости в канале становится невозможным, т. е. непрерывным образом перейти через значение скорости $w = \sqrt{gh}$ нельзя. Это видно из того, что при таком переходе должно быть $\partial w/\partial x > 0$, тогда как согласно уравнению (9.39) при $w > \sqrt{gh}$ производная $\partial w/\partial x$ отрицательна. Другими словами, при $w = \sqrt{gh}$ имеет место кризис течения: скорость жидкости в точке кризиса, т. е. критическая скорость, согласно уравнению (9.30) равна скорости распространения гравитационных волн на поверхности жидкости в канале. В том сечении канала, где наступает

кризис течения, уровень жидкости в канале вследствие обращения производной dh/dx в бесконечность меняется скачком, или, как говорят, происходит «прыжок» жидкости. За точкой кризиса, т. е. после «прыжка», движение жидкости переходит из стационарного в неустановившееся или пульсирующее [1] [так как в этой области течения уравнение (9.39), описывающее стационарное движение, выполняться не может].

Из анализа уравнений (9.38) и (9.39) становится далее ясным, какие условия должны быть соблюдены, чтобы стал возможен непрерывный переход через «критическое» значение скорости $w = \sqrt{gh}$. Если $l'_{техн}$ меняется таким образом, что на начальном участке канала, где $w < \sqrt{gh}$, $l'_{техн} > 0$, т. е. поток производит полезную внешнюю работу; в сечении, где $w = \sqrt{gh}$, $l'_{техн}$ обращается в нуль, а затем меняет знак на противоположный, т. е. $l'_{техн}$ становится отрицательной, то уравнения (9.37) и (9.39) сохраняют свою силу как при $w < \sqrt{gh}$, так и при $w > \sqrt{gh}$, что и означает непрерывный переход через значение скорости $w = \sqrt{gh}$.

9.5. ИЗОЭНТРОПИЧЕСКОЕ ТЕЧЕНИЕ ГАЗОВ И ПАРОВ В КАНАЛАХ

Уравнения стационарного изоэнтропического течения газа по каналу. Изоэнтропическое течение газа имеет место в том случае, если газ невязкий, а обмена теплотой между потоком газа и окружающей средой не происходит.

Течение газа по каналу рассматривают обычно в одномерном приближении, т. е. считают, что скорость направлена по оси канала и имеет во всех точках поперечного сечения одно и то же значение, равное среднему значению скорости действительного движения; это же относится и ко всем другим параметрам движения. Пределы применимости одномерного и квазиодномерного приближений детально не исследованы; тем не менее они с достаточной точностью описывают действительное течение в каналах.

Для описания стационарного изоэнтропического течения газа в канале обычно используют уравнение (9.19), выражающее сохранение энергии при течении, уравнение неразрывности, термодинамическое тождество, условие постоянства энтропии и уравнение состояния:

$$\left.\begin{aligned} i + \frac{w^2}{2} + gh &= i_1 + \frac{w_1^2}{2} + gh_1 - l'_{техн}; \\ \frac{w\Omega}{v} &= \frac{w_1\Omega_1}{v_1}; \\ T\frac{ds}{dx} &= \frac{di}{dx} - v\frac{dp}{dx}; \\ s = \text{const}; \qquad p &= p(v, T). \end{aligned}\right\} \tag{9.40}$$

Индекс «1» относится к начальному состоянию газа, т. е. к входному сечению канала; h — геометрическая высота центра тяжести сечения канала; $l'_{техн}$ — полезная внешняя или техническая работа, произведенная 1 *кг* газа на пути от входного сечения до заданного сечения канала.

Для идеального газа $p = \frac{RT}{v}$, а условие $s = \text{const}$ означает, что состояние движущегося газа меняется по обратимой адиабате Пуассона, и может быть записано в виде $pv^k = \text{const}$.

---

[1] На возникновение «прыжка» в текущей по каналу жидкости при $w = \sqrt{gh}$ было указано Н. Е. Жуковским (см. Н. Е. Жуковский. Об аналогии между движением несжимаемой жидкости в канале и течением газа по трубе. Собрание сочинений. Т. V, Москва, 1945). Мы придерживались изложения Н. Е. Жуковского, с той лишь разницей, что вместо течения с трением рассматривалось течение без трения, но с $l'_{техн} \neq 0$.

Поэтому уравнения течения идеального невязкого газа, записанные в дифференциальной форме, принимают следующий вид:

$$\left.\begin{aligned} di + w\,dw + g\,dh + dl'_{техн} &= 0;\\ \frac{dw}{w} + \frac{d\Omega}{\Omega} - \frac{dv}{v} &= 0;\\ di - v\,dp &= 0;\\ v\,dp + kp\,dv &= 0;\\ v\,dp + p\,dv - R\,dT &= 0. \end{aligned}\right\} \qquad (9.41)$$

Для идеального газа с постоянной теплоемкостью

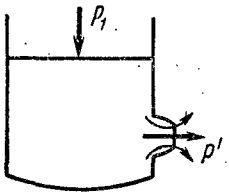


Рис. 9.5. Истечение газа через насадку

$$i = c_p T + i_0, \quad c_p = \frac{k}{k-1} R,$$

поэтому первое из уравнений (9.40) при $l'_{техн} = 0$; $q = 0$; $h = h_1$ может быть переписано в виде

$$\frac{k}{k-1} RT + \frac{w^2}{2} = \frac{k}{k-1} RT_1 + \frac{w_1^2}{2}. \qquad (9.42)$$

Пусть поток идеального газа, имевший в данном сечении скорость течения w, полностью заторможен. Если обозначить абсолютную температуру заторможенного потока через $T_{тор}$, то из предыдущего уравнения следует

$$T_{тор} = T + \frac{k-1}{kR} \cdot \frac{w^2}{2},$$

где $T_{тор}$ — температура торможения.

Давление заторможенного потока $p_{тор}$ будет, как это видно из уравнения адиабаты,

$$p_{тор} = p\left(1 + \frac{k-1}{k} \cdot \frac{w^2}{2RT}\right)^{\frac{k}{k-1}}. \qquad (9.43)$$

Скорость истечения. Рассмотрим стационарное изоэнтропическое истечение находящегося в сосуде газа через канал (насадку) переменного сечения в предположении, что «технической» работы движущийся газ не совершает, а изменение геометрической высоты столь незначительно, что его можно не принимать во внимание (рис. 9.5).

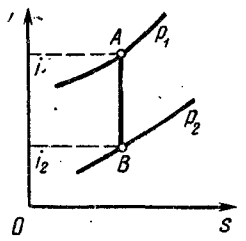


Рис. 9.6. Изоэнтропический процесс течения

Обозначим начальные параметры газа, т. е. его давление, температуру и удельный объем во входном сечении сопла, через p_1, T_1, v_1 (значения их по условию стационарности поддерживаются постоянными); начальную скорость газа в сосуде — через w_1; давление внешней среды, в которую происходит истечение, — через p'; давление, температуру, удельный объем и скорость газа на выходе из сопла (в выходном сечении) — через p_2, T_2, v_2, w_2. Так как истечение газа по предположению является адиабатическим, а $l'_{техн} = 0$ и $h_1 = h_2$, то из первого уравнения (9.40) следует,

$$w_2 = \sqrt{2\,(i_1 - i_2) + w_1^2}.$$

Разность энтальпий в начальном и конечном состояниях может быть определена из i—s-диаграммы данного газа (рис. 9.6), если только известно значение давления газа p_2 в выходном сечении сопла (которое, как мы убедимся ниже, не всегда равняется внешнему давлению p' и может быть

больше p'). Так как рассматриваемое течение является изоэнтропическим, то, проведя из начальной точки A (p_1, T_1) вертикальную линию до пересечения с изобарой $p = p_2$, получим точку B (p_2, T_2), изображающую состояние газа на выходе из сопла. Вертикальная линия AB графически изображает процесс изоэнтропического течения газа, а длина отрезка AB численно равняется разности энтальпий во входном и выходном сечении сопла.

Располагаемая полезная внешняя работа в рассматриваемом случае согласно уравнению (9.40) равна

$$\frac{w^2}{2} - \frac{w_1^2}{2} = i_1 - i_2$$

или, так как $di = v\,dp$,

$$\frac{w_2^2}{2} - \frac{w_1^2}{2} = -\int_{p_1}^{p_2} v\,dp. \qquad (9.44)$$

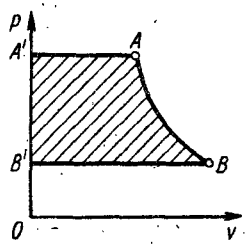


Рис. 9.7. Располагаемая полезная внешняя работа изоэнтропического потока газа

На p—v-диаграмме (рис. 9.7) интеграл $-\int_{p_1}^{p_2} v\,dp$, а следовательно, и располагаемая работа изображаются заштрихованной площадью $A'ABB'$.

Изменение скорости течения вдоль канала. Проанализируем изменение состояния газа при изоэнтропическом течении по каналу, поперечное сечение которого меняется с расстоянием x от входного сечения по закону $\Omega = \Omega(x)$ (рис. 9.8). Для простоты рассуждений предположим, что газ подчиняется уравнению Клапейрона, причем показатель адиабаты k имеет постоянное значение. Для анализа воспользуемся системой уравнений (9.41).

Заметим, что уравнения (9.41) справедливы не только для течения идеальных газов, но также и для насыщенных и пересыщенных паров, которые при сравнительно малых давлениях удовлетворяют уравнению Клапейрона и имеют показатель адиабаты k, мало меняющийся с изменением состояния пара (напомним, что в отличие от идеальных газов у паров k не равняется отношению теплоемкостей c_p/c_V). Заменив в первом уравнении di через $v\,dp = -kp\,dv$, получим

$$w\,dw - \frac{kRT}{v}\,dv = 0.$$

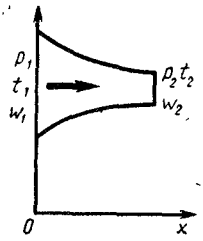


Рис. 9.8. Течение газа по каналу переменного сечения

Из этого уравнения, в частности, следует, что увеличение скорости при изоэнтропическом течении сопровождается расширением газа и соответственно уменьшением температуры и давления, а уменьшение скорости — сжатием газа и возрастанием p и T.

Из уравнения неразрывности далее видно, что при течении через суживающиеся каналы (их называют также соплами или конфузорами), когда $\partial\Omega/\partial x < 0$,

$$\frac{dw}{w} > \frac{dv}{v},$$

т. е. относительное изменение скорости больше относительного изменения объема, а при течении через расширяющиеся каналы (расширяющиеся каналы называют также диффузорами), наоборот,

$$\frac{dw}{w} < \frac{dv}{v},$$

т. е. относительное изменение скорости меньше относительного изменения объема.

Скорость течения будет возрастать вдоль канала, если относительное увеличение объема газа будет больше относительного изменения поперечного сечения сопла.

Это условие выполняется в суживающихся каналах при дозвуковых скоростях течения и в расширяющихся каналах при сверхзвуковых скоростях течения. Чтобы убедиться в этом, заменим $-dv/v$ в приведенном выше уравнении через $dw/w + d\Omega/\Omega$ и, разделив все члены на dx, в результате получим

$$\frac{1}{w}(w^2 - kRT)\frac{dw}{dx} = \frac{kRT}{\Omega}\cdot\frac{d\Omega}{dx}$$

или так как $kRT = c^2$, то

$$\frac{1}{w}(w^2 - c^2)\frac{dw}{dx} = \frac{c^2}{\Omega}\cdot\frac{d\Omega}{dx}. \qquad (9.45)$$

Уравнение (9.45) определяет скорость w течения газа в сечении Ω, отстоящем на расстоянии x от входа в канал. Величина c в этом уравнении представляет собой скорость звука в данном сечении или, как говорят еще, *местную скорость звука.*

В суживающемся канале $d\Omega/dx < 0$, вследствие чего правая часть уравнения (9.45) имеет отрицательный знак. Если на входе в сопло скорость газа меньше скорости звука, то в начальной части сопла $w^2 - c^2 < 0$ и dw/dx будет иметь положительный знак.

Следовательно, *если скорость течения газа во входном сечении суживающегося канала меньше местной скорости звука, то скорость течения вдоль канала возрастает, т. е. течение газа вдоль канала является ускоренным* (местная скорость звука вдоль канала при этом убывает).

Если скорость газа на входе в суживающийся канал больше местной скорости звука, то $w^2 - c^2 > 0$ и $dw/dx < 0$, т. е. течение газа вдоль канала происходит с замедлением; газ при этом сжимается.

В дальнейшем мы будем употреблять для канала название «сопло».

Критическая скорость истечения. Из уравнения (9.45) следует, что в суживающемся сопле *невозможно непрерывным образом перейти через значение скорости течения, равной местной скорости звука*, т. е. достичь, например, при дозвуковой скорости на входе в сопло сверхзвуковой скорости на выходе из сопла.

Действительно, допустим, что подобный непрерывный переход через скорость звука внутри сопла, т. е. в каком-либо промежуточном сечении его, имеет место. Тогда движение газа до точки перехода и после нее должно быть ускоренным и, следовательно, производная dw/dx должна иметь до точки перехода и после нее одинаковый знак. Согласно уравнению (9.45) слева от точки перехода $dw/dx > 0$ (так как $w < c$), а справа от точки перехода, где w должна быть по предположению больше c, $dw/dx < 0$, откуда следует, что вопреки сделанному допущению ускоренное движение по обе стороны точки перехода не может иметь места. Перемена знака dw/dx в точке, где $w = c$ [в этой точке производная $d\dot{w}/dx$ обращается, как это видно из уравнения (9.45), в бесконечность], означает, что как только будет достигнута скорость течения, равная местной скорости звука, течение из ускоренного должно превратиться в замедленное; вследствие этого превысить скорость звука, т. е. перейти через нее, в суживающемся сопле невозможно. Из этого следует также, что если при стационарном истечении газа через суживающееся сопло достигается скорость звука, то это может иметь место только в выходном, наиболее узком, сечении сопла.

Таким образом, *при истечении газа через суживающееся сопло скорость течения газа w нигде не может превысить местной скорости звука c*; в предельном случае скорость газа на выходе из суживающегося сопла равняется значению скорости звука в выходном сечении сопла.

Другими словами, при истечении газа через суживающиеся сопла существует *критическая скорость истечения* $w_{кр}$; численное значение $w_{кр}$ равно местной скорости звука. Критическая скорость представляет собой макси-

мальную скорость истечения, которая может быть достигнута на выходе из суживающегося сопла при данном начальном состоянии газа.

Этот вывод имеет силу для любых начальных давлений газа; как бы ни было велико по сравнению с внешним давлением p' (т. е. давлением среды, в которую происходит истечение) начальное давление p_1, скорость газа на выходе из суживающегося сопла никогда не может стать больше критической скорости истечения, равной скорости звука в выходном сечении сопла.

Но из этого следует, что давление в выходном сечении сопла равняется внешнему давлению только при малых скоростях истечения, меньших скорости звука. При истечении газа из сопла со звуковой скоростью давление в выходном сечении сопла в зависимости от начального давления газа может быть как равным внешнему давлению p', так и бо́льшим. Чтобы убедиться в этом, рассмотрим истечение газа, находящегося в сосуде под постоянным давлением p', через суживающееся сопло во внешнюю среду, давление которой может меняться.

При $p' = p_1$ скорость $w_2 = 0$, т. е. истечения газа не происходит. При $p' < p_1$ начинается истечение газа, причем с уменьшением давления p', т. е. с увеличением перепада давлений $p_1 - p'$, под действием которого происходит истечение газа, скорость истечения непрерывно возрастает, пока, наконец, не достигнет при некотором значении внешнего давления (назовем его *критическим давлением* истечения $p_{кр}$) критической скорости истечения $w_{кр} = c_2$. В этот момент, так же как и ранее при $w_2 < w_{кр}$, давление в выходном сечении сопла равняется внешнему давлению, т. е. p'. Дальнейшее уменьшение давления среды p' не приводит к увеличению скорости истечения, а следовательно, и к изменению давления в выходном сечении сопла, которое остается все время равным $p_{кр}$.

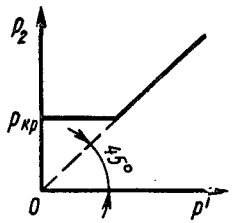


Рис. 9.9. Зависимость давления p_2 в выходном сечении сопла от внешнего давления p'

Другими словами, при критическом режиме истечения полного расширения газа в сопле до давления внешней среды в общем случае не происходит. Зависимость давления p_2 в выходном сечении сопла от внешнего давления p' графически показана на рис. 9.9.

Тот факт, что уменьшение внешнего давления при значениях $p' < p_{кр}$ не приводит к изменению давления газа во входном сечении и внутри сопла, имеет согласно § 9.4 следующее физическое объяснение. Уменьшение давления распространяется в среде, в том числе и по струе газа, со скоростью, равной скорости звука. При малых скоростях истечения уменьшение внешнего давления передается по струе газа внутрь сопла и приводит к перераспределению давления в сопле. В результате этого давление в выходном сечении сопла уменьшается до значения внешнего давления, а скорость истечения соответственно возрастает.

Но как только скорость газа на выходе из сопла достигает скорости звука, никакое уменьшение давления окружающей среды внутрь сопла не передается (возмущение сносится потоком газа, вытекающим из сопла с той же скоростью, с какой распространяется изменение давления). Поэтому распределение давления внутри сопла, а следовательно, и давление газа в выходном сечении сопла и скорость истечения газа остаются теми же независимо от величины внешнего давления.

Значение критического давления истечения $p_{кр}$, равного давлению газа p_2 в выходном сечении сопла при истечении газа с критической скоростью $w_{кр} = c_2$, можно определить из уравнения (9.42), которое примет в рассматриваемом случае вид

$$\frac{k}{k-1} RT_{кр} + \frac{w_{кр}^2}{2} = \frac{k}{k-1} RT_1 + \frac{w_1^2}{2}.$$

Так как

$$w_{кр}^2 = kRT_{кр},$$

то в случае, когда начальная скорость w_1 равна нулю,

$$T_{кр} = \frac{2}{k+1} T_1. \qquad (9.46)$$

Формула (9.46), а также последующие формулы (9.47) и (9.48) справедливы и для течения насыщенных и пересыщенных паров при сравнительно малых давлениях последних; при этом k представляет собой показатель адиабаты насыщенного пара при температуре $T_{кр}$.

Чтобы убедиться в этом, представим зависимость показателя адиабаты насыщенного и пересыщенного пара от температуры в виде $k = k_{кр} + \alpha (T - T_{кр})$, где $\alpha (T - T_{кр})$ мало по сравнению с $k_{кр} - 1$. Тогда из второго, третьего и четвертого уравнений (9.41) находим, что

$$di = R \frac{k}{k-1} dT;$$

подставив это значение di в первое из уравнений (9.41), получим

$$RT_{кр} + \frac{R}{\alpha} \ln (k_{кр} - 1) + \frac{w_{кр}^2}{2} = RT_1 + \frac{R}{\alpha} \ln [k_{кр} - 1 + \alpha (T - T_{кр})] + \frac{w_1^2}{2}$$

или, учитывая, что

$$\ln [k_{кр} - 1 + \alpha (T - T_{кр})] = \ln (k_{кр} - 1) + \frac{\alpha (T_1 - T_{кр})}{k_{кр} - 1},$$

получим

$$\frac{k_{кр}}{k_{кр} - 1} RT_{кр} + \frac{w_{кр}^2}{2} = \frac{k_{кр}}{k_{кр} - 1} RT_1 + \frac{w_1^2}{2}.$$

Но это и есть формула (9.42), в которой k взят равным $k_{кр}$.

При изоэнтропическом течении идеального газа

$$\frac{v_{кр}}{v_1} = \left(\frac{T_1}{T_{кр}}\right)^{\frac{1}{k-1}}; \quad \frac{p_{кр}}{p_1} = \left(\frac{T_1}{T_{кр}}\right)^{-\frac{k}{k-1}}.$$

Подставив сюда значение $T_{кр}$ из формулы (9.46), получим

$$\frac{v_{кр}}{v_1} = \left(\frac{2}{k+1}\right)^{-\frac{1}{k-1}}; \qquad (9.47)$$

$$\frac{p_{кр}}{p_1} = \left(\frac{2}{k+1}\right)^{\frac{k}{k-1}}. \qquad (9.48)$$

Из формулы (9.48) видно, что отношение критического давления истечения $p_{кр}$ к начальному давлению газа p_1 не зависит от начального давления газа, а также от давления окружающей среды и является только функцией показателя адиабаты k. Величину $\left(\frac{2}{k+1}\right)^{\frac{k}{k-1}}$, равную отношению $p_{кр}/p_1$ при $w_1 = 0$, обозначают обычной буквой β.

Значения $p_{кр}/p_1 = \beta$ для разных газов и водяного пара приведены в табл. 9.1.

Если начальная скорость w_1 газа не равна нулю, то можно показать, что

$$\frac{p_{кр}}{p_1} = \left(\frac{2}{k+1}\right)^{\frac{k}{k-1}} \left(1 + \frac{k-1}{k} \cdot \frac{w_1^2}{2RT_1}\right)^{\frac{k}{k-1}},$$

Таблица 9.1

Значения $p_{кр}/p_1$ для газов и паров

Газы и пары	k	$\beta = p_{кр}/p_1$
Одноатомные	1,67	0,484
Двухатомные	1,40	0,528
Многоатомные, а также перегретый водяной пар при незначительных давлениях	1,30	0,546
Насыщенный и пересыщенный водяной пар:		
при $t = 100°$ С	1,18	0,568
при $t = 150°$ С	1,24	0,556

т. е.

$$\frac{p_{кр}}{p_1} > \left(\frac{2}{k+1}\right)^{\frac{k}{k-1}}.$$

Выражению для $p_{кр}/p_1$ при $w_1 \neq 0$ можно придать более удобную форму, если воспользоваться температурой $T_{тор.\,1}$ и давлением $p_{тор.\,1}$ торможения в начальном состоянии.

Из уравнения (9.42), которое может быть переписано в виде

$$\frac{k}{k-1} RT + \frac{w^2}{2} = \frac{k}{k-1} RT_{тор.\,1},$$

следует, что

$$T_{кр} = \frac{2}{k+1} T_{тор.\,1}.$$

С другой стороны, из уравнения адиабаты

$$\frac{p_1}{T_1^{\frac{k}{k-1}}} = \frac{p_{тор.\,1}}{T_{тор.\,1}^{\frac{k}{k-1}}} = \frac{p_{кр}}{T_{кр}^{\frac{k}{k-1}}}$$

имеем

$$\frac{p_{кр}}{p_{тор.\,1}} = \left(\frac{2}{k+1}\right)^{\frac{k}{k-1}}. \qquad (9.49)$$

Основные расчетные формулы. Выведем основные расчетные формулы для скорости и количества протекающего через сопло газа в предположении, что газ является идеальным, а течение — изоэнтропическим. Обозначим, как и ранее, начальные значения давления, температуры, удельного объема и скорости течения газа на входе в сопло (во входном сечении его) через p_1, T_1, v_1, w_1, значения давления, температуры, удельного объема и скорости истечения газа на выходе из сопла (в выходном сечении его) — через p_2, v_2, T_2, w_2.

Скорость истечения газа из сопла определяется уравнением (9.44):

$$w_2^2 = w_1^2 - 2\int_{p_1}^{p_2} v\,dp.$$

Так как давление и удельный объем при изоэнтропическом течении связаны уравнением адиабаты $pv^k = \text{const}$, то

$$-\int_{p_1}^{p_2} v\,dp = \frac{k}{k-1} p_1 v_1 \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}\right].$$

Подставив найденное значение $-\int_{p_1}^{p_2} v\,dp$ в предыдущее уравнение, получим

$$w_2 = \sqrt{\frac{2k}{k-1} p_1 v_1 \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}\right] + w_1^2}. \qquad (9.50)$$

Количество газа, вытекающего через сопло в единицу времени, или секундный расход газа G, составит

$$G = \frac{w_2 \Omega_2}{v_2}.$$

Подставив сюда значение скорости истечения w_2 и заменив v_2 через $v_1 (p_1/p_2)^{1/k}$, получим

$$G = \Omega_2 \sqrt{\frac{2k}{k-1} \cdot \frac{p_1}{v_1} \left[\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{2/k} - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k+1}{k}}\right] + \frac{w_1^2}{v_1^2}\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{2/k}}. \qquad (9.51)$$

Истечение через суживающиеся сопла. Рассмотрим сначала *докритический режим* течения, при котором скорость w_2 истечения газа из сопла меньше критической скорости $w_{кр} = c_2$, а давление газа p_2 в выходном сечении сопла больше критического давления истечения $p_{кр}$ и равно давлению внешней среды p', в которую происходит истечение, т. е. $p_2 = p' > p_{кр}$. Так как $p_{кр} = \beta p_1$, то отсюда получаем следующее условие существования докритического режима истечения для случая $w_1 = 0$:

$$p_1 < \frac{p'}{\beta}.$$

Это значит, что докритический режим истечения имеет место при начальных давлениях газа, не превышающих давления среды, в которую происходит истечение, более чем в $1/\beta$ раз (т. е. примерно в 2 раза).

При докритическом режиме истечения происходит полное расширение газа от начального p_1 до внешнего p' давления. Поэтому, чтобы получить формулы для скорости истечения и секундного расхода газа, в уравнения (9.50) и (9.51) нужно подставить вместо давления p_2 в выходном сечении сопла равное ему давление p' внешней среды. Соответственно этому скорость истечения газа из сопла w и секундный расход газа G при докритическом режиме течения при $w_1 = 0$:

$$\left.\begin{aligned} w_{докр} &= \sqrt{\frac{2k}{k-1} p_1 v_1 \left[1 - \left(\frac{p'}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}\right]}; \\ G_{докр} &= \Omega_2 \sqrt{\frac{2k}{k-1} \cdot \frac{p_1}{v_1}\left[\left(\frac{p'}{p_1}\right)^{2/k} - \left(\frac{p'}{p_1}\right)^{\frac{k+1}{k}}\right]}. \end{aligned}\right\} \qquad (9.52)$$

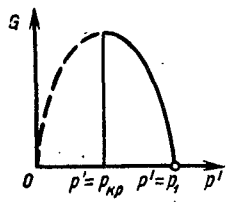


Рис. 9.10. Зависимость расхода газа от внешнего давления

Из уравнения (9.52) для G видно, что количество газа, вытекающего через сопло в единицу времени при данном начальном давлении газа, зависит от давления p' среды, в которую происходит истечение. Эта зависимость изображена на рис. 9.10. При $p' = p_1$ секундный расход G равняется нулю; с уменьшением p секундный расход G увеличивается, достигает максимума, а затем уменьшается до значения $G = 0$ при $p' = 0$. В точке максимума кривой $G(p')$ производная dG/dp' обращается в нуль, что приводит к следующему уравнению для p'_{max}:

$$\frac{2}{k}\left(\frac{p'_{max}}{p_1}\right)^{\frac{2-k}{k}} - \frac{k+1}{k}\left(\frac{p'_{max}}{p_1}\right)^{1/k} = 0,$$

откуда следует, что

$$\frac{p'_{\max}}{p_1} = \left(\frac{2}{k+1}\right)^{\frac{k}{k-1}},$$

т. е. $p'_{\max} = p_{кр}$.

В точке максимума кривой $G(p')$ внешнее давление равняется критическому и, следовательно, скорость истечения должна быть равна критической скорости течения. Соответственно этому для случая течения через суживающиеся сопла с начальной скоростью, меньшей скорости звука, левая ветвь кривой $G(p')$ физического смысла не имеет, так как в действительности при давлениях $p' < p'_{\max} = p_{кр}$ режим истечения является не докритическим, как это предполагается указанной кривой (так как при ее построении принимается $p_2 = p'$), а критическим (при котором $p_2 > p'$).

При *критическом режиме* истечения, когда скорость газа на выходе из сопла равна критической скорости $w_{кр} = c_2$, а давление p_2 газа в выходном сечении сопла больше внешнего давления p' и равняется критическому давлению $p_{кр}$, между внешним давлением среды и начальным давлением газа существует следующее соотношение:

$$p_1 \geqslant p'/\beta.$$

Выражение для скорости истечения в зависимости от начального давления при критическом режиме можно получить непосредственно из условия $w_{кр} = c_2$. Но скорость звука в выходном сечении сопла $c_2 = \sqrt{kRT_2}$ и, следовательно, при изоэнтропическом течении, когда

$$T_2 = T_1\left(\frac{p_{кр}}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}},$$

критическая скорость истечения

$$w_{кр} = \sqrt{kRT_1\left(\frac{p_{кр}}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}}. \qquad (9.53)$$

Из этой формулы видно, что критическая скорость истечения увеличивается с ростом начальной температуры газа.

Секундный расход газа при критическом режиме истечения

$$G_{кр} = \Omega_2\sqrt{k\frac{p_1}{v_1}\left(\frac{p_{кр}}{p_1}\right)^{\frac{k+1}{k}}}. \qquad (9.54)$$

Уравнения (9.53) и (9.54) могут быть получены также из общих уравнений (9.51) и (9.50) при подстановке в них значения $p_2 = p_{кр}$ из уравнения (9.49). В случае, когда входная скорость w_1 пренебрежимо мала, уравнения (9.53) и (9.54) принимают наиболее простой вид; после подстановки значения $\beta = p_{кр}/p_1$ из уравнения (9.48) получим

$$\left.\begin{aligned} w_{кр} &= \sqrt{\frac{2k}{k+1}p_1v_1}; \\ G &= \Omega_2\sqrt{k\left(\frac{2}{k+1}\right)^{\frac{k+1}{k-1}}\frac{p_1}{v_1}}. \end{aligned}\right\} \qquad (9.55)$$

Из этих уравнений следует:

для одноатомных идеальных газов ($k = 1{,}67$)

$$w_{2кр} = 1{,}118\sqrt{p_1v_1};\quad G_{кр} = 0{,}726\,\Omega_2\sqrt{\frac{p_1}{v_1}};$$

для двухатомных газов ($k = 1{,}40$)

$$w_{2кр} = 1{,}080\sqrt{p_1 v_1};\quad G_{кр} = 0{,}685\Omega_2\sqrt{\frac{p_1}{v_1}};$$

для многоатомных газов и перегретого водяного пара при небольших давлениях последнего ($k = 1{,}30$)

$$w_{2кр} = 1{,}063\sqrt{p_1 v_1};\quad G_{кр} = 0{,}666\,\Omega_2\sqrt{\frac{p_1}{v_1}}.$$

Истечение через расширяющиеся сопла. Из уравнения (9.45) следует, что в расширяющемся сопле (когда $d\Omega/dx > 0$) при $w_1 < c_1$ $dw/dx < 0$, т. е. течение газа является замедленным. Следовательно, в отличие от течения газа в суживающемся сопле, где при $w_1 < c_1$ происходит расширение газа и соответственно увеличение скорости течения, в расширяющемся сопле газ сжимается, давление его возрастает, а скорость убывает, т. е. кинетическая энергия газа преобразуется в потенциальную энергию давления [1].

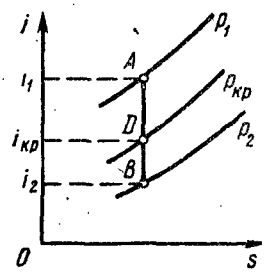


Рис. 9.11. Графический способ расчета истечения газа через сопло

Максимальная степень сжатия газа в расширяющемся сопле достигается при начальной скорости газа на входе в него, незначительно меньшей (в пределе равной) скорости звука, и согласно уравнению (9.48)

$$\left(\frac{p_2}{p_1}\right)_{max} = \left(\frac{k+1}{2}\right)^{\frac{k}{k-1}}.$$

При сверхзвуковых начальных скоростях, т. е. при $w_1 > c_1$, скорость течения газа вдоль сопла возрастает, объем газа увеличивается, а давление и температура уменьшаются.

Расчет истечения с помощью i—s-диаграммы. Приведенные выше уравнения (9.50)—(9.55) для w_2 и G относятся к идеальным газам, теплоемкости которых не зависят от температуры.

Для реальных газов и паров расчет скорости истечения и секундного расхода производится при помощи i — s-диаграммы данного вещества.

Рассмотрим кратко последовательность расчета истечения газа через суживающееся сопло с помощью i—s-диаграммы. Предположим, что начальное состояние газа изображается на i—s-диаграмме (рис. 9.11) точкой A (p_1, T_1). Считая течение изоэнтропическим, проводим из точки A вертикальную линию до пересечения ее с изобарой, соответствующей давлению p' внешней среды, в которую происходит истечение газа [точка B (p_2, T_2)].

Если режим истечения докритический, то точка B представляет собой конечное состояние газа на выходе из сопла, поэтому

$$w_2 = \sqrt{2(i_1 - i_2) + w_1^2};\quad G = \frac{\Omega}{v_2}\sqrt{2(i_1 - i_2) + w_1^2}. \qquad (9.56)$$

Возникает, однако, вопрос, является ли режим течения в точке B докритическим или критическим. Для идеального газа мы получим ответ, если воспользуемся уравнением (9.48) или (9.49) и сравним вычисленное значение $p_{кр}$ с внешним давлением p': если $p_{кр} < p'$, то режим истечения докритический, а если $p_{кр} > p'$ — режим истечения критический.

При реальном газе следует воспользоваться другим, более общим приемом. Этот прием состоит в сравнении вычисленной по уравнению (9.56) скорости течения газа в данном состоянии со скоростью звука в том же его

[1] В аэродинамике насадки, в которых осуществляется преобразование кинетической энергии в энергию давления, получили название *диффузоров*.

состоянии. Скорость звука вычисляется с помощью термодинамических таблиц по формуле

$$c = \sqrt{-v^2\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s}, \tag{9.57}$$

где значения приращений объема dv и давления dp берутся в рассматриваемом состоянии газа при $s = \text{const}$, т. е. вдоль вертикальной прямой AB. При этом dv и dp заменяются на конечные приращения Δp и Δv, которые берутся из таблиц при использовании минимальных табличных интервалов. Если окажется, что значение скорости звука в точке B больше вычисленного по уравнению (9.56) значения скорости течения, то режим истечения докритический и значение скорости истечения определено правильно. Если же оно будет меньше w_B, то режим истечения критический и w рассчитана неправильно. В этом случае путем сопоставления значения скорости звука c со скоростью течения w в нескольких промежуточных точках прямой AB находят точку D, в которой $w_D = c_D$. Изобара, проходящая через точку D, определит величину давления $p_2 = p_{кр}$ в выходном сечении сопла, а $\sqrt{2(i - i_{кр}) + w_1^2}$ даст действительную величину скорости истечения.

9.6. НЕПРЕРЫВНЫЙ ПЕРЕХОД ЧЕРЕЗ СКОРОСТЬ ЗВУКА

Условия непрерывного перехода от дозвуковых к сверхзвуковым скоростям. Из рассмотрения общего уравнения (9.45) для изоэнтропического течения газа по каналу переменного сечения

$$\frac{1}{w}(w^2 - c^2)\frac{dw}{dx} = \frac{c^2}{\Omega}\cdot\frac{d\Omega}{dx} \tag{9.58}$$

становится понятным, каким образом может быть осуществлено течение газа с возрастающей вдоль канала скоростью (т. е. при $dw/dx > 0$) и непрерывным переходом от дозвуковых скоростей течения к сверхзвуковым.

Пусть начальная часть канала (сопла) выполнена суживающейся, а конечная часть расширяющейся (рис. 9.12). Если скорость течения газа на входе в сопло меньше скорости звука во входном сечении сопла, то в суживающейся части сопла течение газа происходит с ускорением. Для наиболее узкой части (горловины) сопла, где $d\Omega/dx$ равняется нулю, левая часть уравнения (9.45) обращается в нуль:



Рис. 9.12. Сопло Лаваля

$$\frac{1}{w_г}(w_г^2 - c_г^2)\frac{dw}{dx_г} = 0,$$

что может иметь место или при $dw/dx_г = 0$ и $w_г < c_г$, или при $dw/dx_г > 0$ и $w = c_г$. Рассмотрим вначале первый случай.

Так как w изменяется непрерывно, то если в горловине сопла $w < c$, скорость w вблизи горловины (справа от нее) в начале расширяющейся части будет также меньше c. Поэтому и производная dw/dx справа от горловины сопла (учитывая, что там $d\Omega/dx > 0$) будет иметь отрицательный знак, т. е. течение газа в расширяющейся части сопла в отличие от течения в суживающейся части является замедленным и, следовательно, в любом сечении сопла $w < c$. Этот случай реализуется при сравнительно малых значениях перепада давлений $p_1 - p'$, при котором происходит истечение газа через сопло.

Если перепад давлений $p_1 - p'$ значителен, как это имеет место во втором случае, то в наименьшем сечении сопла скорость течения достигает скорости звука и дальнейшее течение газа в расширяющейся части сопла происходит с ускорением, т. е. скорость течения непрерывным образом переходит от дозвуковых к сверхзвуковым значениям.

В самом деле, так как в наименьшем сечении (горловине сопла) $w = c$, а $dw/dx > 0$, то в начальном участке расширяющейся части сопла скорость течения будет больше местной скорости звука, т. е. $w > c$. Но тогда, как это следует из уравнения (9.45) и условия $d\Omega/dx > 0$, скорость течения будет возрастать и далее, превышая во всей расширяющейся части сопла скорости звука.

Сопло Лаваля. Как было показано выше, заставив газ протекать под действием достаточно большого перепада давлений сначала через суживающееся, а затем через расширяющееся сопло, можно осуществить течение с непрерывно возрастающей скоростью и достигнуть на выходе из сопла скорости истечения, большей скорости звука. Сопло, состоящее из комбинации суживающихся и расширяющихся насадок, называют по имени его изобретателя *соплом Лаваля.*

Сопла Лаваля находят широкое применение для получения сверхзвуковых потоков газов и паров в паровых и газовых турбинах, в реактивных двигателях и т. д.

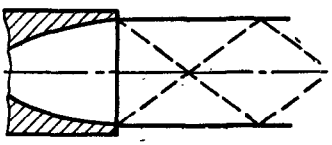


Рис. 9.13. Истечение газа из сопла Лаваля при расчетном режиме истечения

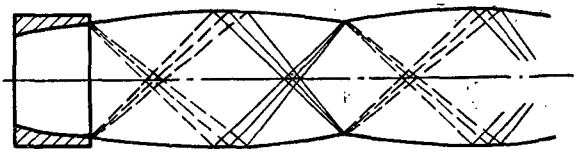


Рис. 9.14. Истечение газа из сопла Лаваля при внешнем давлении, меньшем, чем при расчетном режиме

В зависимости от соотношения между начальным давлением газа p_1 и давлением p' внешней среды, в которую происходит истечение, т. е. от величины перепада давлений $p_1 - p'$, в сопле возможны различные режимы течения.

Предположим сначала, что внешнее давление p' настолько велико, что скорость течения не достигает в самом узком сечении сопла скорости звука, т. е. $w_г < c_г$. Как было показано выше, в этом случае в самом узком сечении сопла $dw/dx_г = 0$, т. е. скорость течения газа достигает в горловине сопла максимума. Но так как слева от горловины, т. е. в суживающейся части сопла, скорость течения возрастает, оставаясь дозвуковой, то и после наиболее узкого сечения, т. е. в расширяющейся части сопла, скорость течения также является дозвуковой, причем с удалением от наиболее узкого сечения скорость будет убывать, а давление газа возрастать.

Будем уменьшать теперь внешнее давление p'. В результате этого скорость течения внутри сопла будет возрастать, и при некотором значении давления p', которое мы обозначим через $p'_г$, скорость газа в наиболее узком сечении сопла достигнет скорости звука; в расширяющейся части сопла скорость течения при $p' = p'_г$ будет иметь дозвуковое, а при $p' < p'_г$ сверхзвуковое значение (по крайней мере на начальном участке).

Режим непрерывного течения, характеризующийся сверхзвуковой скоростью истечения и равенством внешнего давления p' и давления p_2 в выходном сечении сопла, называется *расчетным.* В этом случае из сопла вытекает газовая струя постоянного сечения, во всех точках которой давление равно p' (рис. 9.13).

Если уменьшить внешнее давление p' по сравнению с расчетным давлением p_2, то характер движения газа внутри сопла не изменится, однако выходящая из сопла струя газа сразу же по выходе расширится. По мере удаления от сопла струя начнет сжиматься, затем снова расширяться и т. д. Форма струи показана на рис. 9.14. Штриховыми линиями обозначены линии расширения, а сплошными — линии сжатия. В отличие от всех других случаев давление газа в выходном сечении сопла при этом больше внешнего

давления, а не равно ему, и имеет независимо от внешнего давления постоянное значение p_2.

Режим течения при внешнем давлении, заключенном между p'_c и p_2, называется *нерасчетным режимом*. Различают два типа нерасчетного режима. При первом из них струя газа в том месте, где давление газа становится равным внешнему давлению p', отрывается от стенок сопла и выходит из сопла, не касаясь стенок его, в виде цилиндрической струи. Течение газа в этом

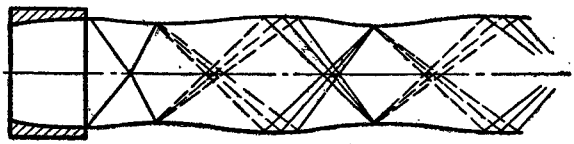


Рис. 9.15. Нерасчетный режим истечения из сопла Лаваля

случае происходит так, как будто сечение, в котором происходит отрыв струи, является выходным расчетным сечением. При втором режиме, который наблюдается в соплах с небольшим углом раствора расширяющейся части (9—12°), отрыва струи от стенок сопла не происходит, однако струя по выходе из сопла сжимается (рис. 9.15). При дальнейшем повышении внешнего давления в вытекающей струе возникают вследствие газового удара *косые скачки уплотнения*, а затем мостообразные скачки уплотнения. При еще более высоком внешнем давлении происходит *прямой скачок уплотнения* внутри расширяющейся части сопла (рис. 9.16). В сечении, где возникает этот скачок, давление и плотность газа возрастают на конечную величину, а скорость газа скачкообразно уменьшается, переходя из сверхзвуковой в дозвуковую. После прямого скачка уплот-

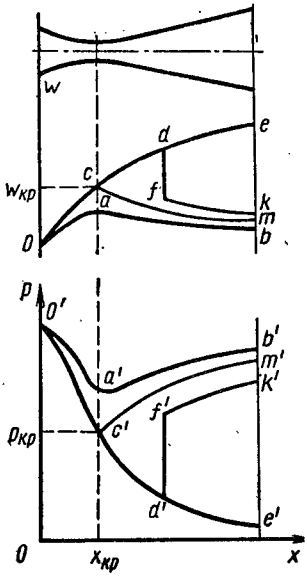


Рис. 9.16. Распределение давления и скорости в сопле Лаваля

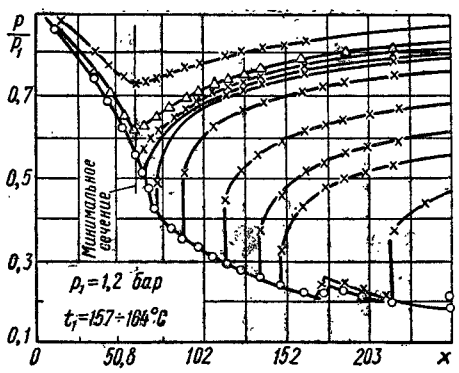


Рис. 9.17. Распределение давления в сопле Лаваля при истечении водяного пара

нения скорость течения вдоль сопла убывает, а давление газа возрастает, принимая в выходном сечении сопла значение, равное внешнему давлению.

Распределение давления и скорости при различных режимах течения в сопле Лаваля для случая $w_1 = 0$ изображено на рис. 9.16 и 9.17. Кривая *Oab* (или *O'a'b'*, рис. 9.16) соответствует течению при больших внешних давлениях (называемых часто противодавлением) $p' > \beta p_1$, когда скорость течения в минимальном сечении сопла не достигает скорости звука; кривая *Ост* или *O'c'm'* описывает течение газа при противодавлении p', когда в минималь-

ном сечении сопла скорость течения достигает значения скорости звука. Кривая *Ocde* или *O′c′d′e′* соответствует расчетному режиму течения. Кривая *Ocdfk* или *O′c′d′f′k′* отвечает нерасчетному режиму течения с образованием скачка уплотнения *d′f′*, в результате которого давление газа возрастает на величину $p_{f'}-p_{d'}$, а скорость течения уменьшается на w_d-w_f.

Рис. 9.17 построен по экспериментальным данным истечения водяного пара.

Прямой скачок уплотнения. Скачок уплотнения означает разрыв непрерывности в движении газа при протекании его через некоторое сечение сопла; поверхность разрыва и составляет, собственно, скачок уплотнения.

На поверхности разрыва должны выполняться определенные граничные условия, сводящиеся к требованиям непрерывности потока вещества w/v, непрерывности потока энергии $i+w^2/2$ и непрерывности потока импульса $p+w^2/v$ (если бы последнее не имело место, то силы, с которыми действуют один на другой газы, находящиеся по обеим сторонам поверхности разрыва, не были бы равны).

Таким образом, значения скорости течения и термодинамических параметров газа до прямого скачка и после него должны удовлетворять следующим условиям:

$$\frac{w_1}{v_1}=\frac{w_2}{v_2}; \qquad i_1+\frac{w_1^2}{2}=i_2+\frac{w_2^2}{2}; \qquad p_1+\frac{w_1^2}{v_1}=p_2+\frac{w_2^2}{v_2}. \tag{9.59}$$

Скачки уплотнения, удовлетворяющие условиям (9.59), называют также *ударными волнами*.

Из первого и третьего условий (9.59) следует, что

$$w_1=v_1\sqrt{\frac{p_2-p_1}{v_1-v_2}}; \qquad w_2=v_2\sqrt{\frac{p_2-p_1}{v_1-v_2}}. \tag{9.60}$$

Подставив эти значения w_1 и w_2 в третье условие, получим после очевидных преобразований

$$i_2-i_1=\frac{1}{2}(v_1+v_2)(p_2-p_1). \tag{9.61}$$

Прямые скачки уплотнения образуются при течении газа со скоростью, большей местной скорости звука. В результате прямого скачка уплотнения скорость газа скачкообразно уменьшается от сверхзвукового значения перед скачком до дозвукового значения после скачка.

Так как у идеального газа $i=\frac{kR}{k-1}T+i_0$, а сумма $i+\frac{w^2}{2}$, будучи постоянной, равняется, в частности, значению ее в критическом сечении, где $w_{кр}=c_{кр}$, то

$$\frac{kRT}{k-1}+\frac{w^2}{2}=\frac{kRT_{кр}}{k-1}+\frac{c_{кр}^2}{2}.$$

Но kRT равняется квадрату местной скорости звука c, поэтому исходное уравнение может быть записано еще и так:

$$c^2=\frac{k+1}{2}c_{кр}^2-\frac{k-1}{2}w^2.$$

С другой стороны, $c^2=kpv$, вследствие чего

$$p_2=\frac{1}{v_2}\left(\frac{k+1}{2}c_{кр}^2-\frac{k-1}{2}w_2^2\right);$$

$$p_1=\frac{1}{v_1}\left(\frac{k+1}{2}c_{кр}^2-\frac{k-1}{2}w_1^2\right).$$

Вычтя второе уравнение из первого и имея в виду, что $w_2/v_2 = w_1/v_1$, получим

$$p_2 - p_1 = \left(\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_1}\right)\left(\frac{k+1}{2} c_{кр}^2 - \frac{k-1}{2} w_1 w_2\right).$$

Из уравнений (9.60) следует, что

$$\frac{p_2 - p_1}{v_1 - v_2} v_1 v_2 = w_1 w_2.$$

Подставив значение $p_2 - p_1$ отсюда в предыдущее уравнение, получим

$$w_1 w_2 = \frac{k+1}{2} c_{кр}^2 - \frac{k-1}{2} w_1 w_2$$

или окончательно

$$w_1 w_2 = c_{кр}^2. \tag{9.62}$$

Из этого и следует, что так как $w_1 > c_{кр}$, то $w_2 < c_{кр}$ и подавно $w_2 < c_2$, т. е. скорость газа за скачком уплотнения меньше скорости звука. Скачок уплотнения, образовавшийся в данном сечении сопла, не меняет своего положения относительно сопла, а следовательно, и относительно неподвижного наблюдателя. Это означает, что скорость c, с какой распространяется разрыв непрерывности (т. е. скачок уплотнения или ударная волна сгущения), равна по абсолютной величине скорости газа w_1 в сечении, где образовался разрыв. Таким образом, скорость распространения разрыва или ударной волны

$$c_{уд} = w_1 = \frac{p_2 - p_1}{v_1 - v_2} \cdot \frac{v_1 v_2}{w_2}.$$

Так как $v_2/w_2 = v_1/w_1$, то

$$c_{уд}^2 = v_1^2 \frac{p_2 - p_1}{v_1 - v_2}. \tag{9.63}$$

Из формулы (9.61) путем предельного перехода $p_2 \to p_1$ можно получить выражение для скорости звука. Рассматривая звуковую волну как бесконечно слабую ударную волну, не приводящую к изменению энтропии, находим

$$c^2 = -v^2 \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s.$$

Уравнение (9.61) определяет зависимость между значениями p и v до скачка уплотнения и после него. Учитывая, что $i_2 - i_1 = \frac{k}{k-1}(p_2 v_2 - p_1 v_1)$ из уравнения (9.61), в результате несложных преобразований находим, что для идеального газа

$$\left.\begin{aligned} \frac{v_1}{v_2} &= \frac{\frac{k+1}{k-1} + \frac{p_1}{p_2}}{1 + \frac{k+1}{k-1} \cdot \frac{p_1}{p_2}}; \\ \frac{T_1}{T_2} &= \frac{p_1}{p_2} \cdot \frac{\frac{k+1}{k-1} + \frac{p_1}{p_2}}{1 + \frac{k+1}{k-1} \cdot \frac{p_1}{p_2}}. \end{aligned}\right\} \tag{9.64}$$

Любое из уравнений (9.64) называется уравнением *ударной адиабаты* (или уравнением Гюгонио). Согласно этому уравнению при $p_2 \to \infty$ $v_{2\infty} \to \frac{k-1}{k+1} v_1$, т. е. удельный объем газа уменьшается после скачка уплотнения не более чем в $k + 1/k - 1$ раз.

Энтропия газа в результате прямого скачка уплотнения увеличивается от значения

$$s_1 = \frac{kR}{k-1} \ln T_1 - R \ln p_1$$

до значения

$$s_2 = \frac{kR}{k-1} \ln T_2 - R \ln p_2.$$

На плоскости T—s ударная адиабата проходит, как показано на рис. 9.18. Начальный участок ударной адиабаты отвечает очень слабым (в пределе бесконечно слабым) ударным волнам; соответственно этому ударная адиабата имеет в начальной точке общую с изоэнтропой касательную. С увеличением силы ударной волны ударная адиабата отходит от изоэнтропы и по мере увеличения давления p_2 за ударной волной приближается к изохоре $v = v_{2\infty}$. Таким образом, ударная адиабата заключена между изохорами $v = v_1$ и $v = v_{2\infty}$, с которыми она пересекается в точке T_1, v_1 и бесконечности.

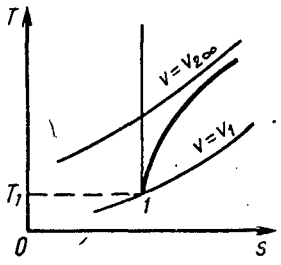


Рис. 9.18. Ударная адиабата

Уместно отметить, что уравнение ударной адиабаты Гюгонио в отличие от уравнения адиабаты Пуассона не выражает термодинамического процесса; ударную адиабату нужно рассматривать лишь как геометрическое место точек, изображающих состояние газа за различными скачками уплотнения от бесконечно слабых до бесконечно сильных.

Скачок уплотнения представляет собой необратимый процесс, сопровождающийся увеличением энтропии и вызывающий поэтому дополнительную потерю располагаемой полезной работы.

Приращение энтропии в результате скачка можно определить, если воспользоваться разложением $i_2 - i_1$ в ряд по степеням $s_2 - s_1$ и $p_2 - p_1$ в предположении, что изменения параметров состояния в результате скачка невелики (напомним, что индекс «1» относится к состоянию газа перед скачком, а индекс «2» — к состоянию его после скачка).

Имея в виду, что $(\partial i/\partial s)_p = T$, а $(\partial i/\partial p)_S = v$, получаем

$$i_2 - i_1 = T_1 (s_2 - s_1) + v_1 (p_2 - p_1) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v}{\partial p_1}\right)_S (p_2 - p_1)^2 +$$

$$+ \left(\frac{\partial v}{\partial s_1}\right)_p (s_2 - s_1)(p_2 - p_1) + \frac{1}{6} \left(\frac{\partial^2 v}{\partial p_1^2}\right)_S (p_2 - p_1)^3 + \cdots$$

С другой стороны, как было показано выше,

$$i_2 - i_1 = \frac{1}{2} (v_1 + v_2)(p_2 - p_1).$$

Заменив в правой части этого выражения объем v_2 через разложение его в ряд по степеням $s_2 - s_1$ и $p_2 - p_1$, получим

$$i_2 - i_1 = v_1 (p_2 - p_1) + 2 \left(\frac{\partial v}{\partial p_1}\right)_S (p_2 - p_1)^2 +$$

$$+ \left(\frac{\partial v}{\partial s_1}\right)_p (s_2 - s_1)(p_2 - p_1) + 4 \left(\frac{\partial^2 v}{\partial p_1^2}\right)_S (p_2 - p_1)^3 + \cdots$$

Из сравнения обоих выражений для $i_2 - i_1$ находим

$$s_2 - s_1 = \frac{1}{12 T_1} \left(\frac{\partial^2 v}{\partial p_1^2}\right)_S (p_2 - p_1)^3. \qquad (9.65)$$

Отметим, что это соотношение справедливо только для слабых скачков.

Увеличение энтропии является совершенно обязательным термодинамическим условием возникновения скачка. Для разреженных газов $(\partial v^2/\partial p^2)_S < 0$; поэтому согласно выражению (9.65) приращение энтропии $s_2 - s_1$ положительно только при $p_2 > p_1$. Из этого следует, в частности, что в теплоизолированном потоке идеальных газов возможны только скачки уплотнения; скачки разрежения должны приводить к уменьшению энтропии и поэтому при течении газа возникать не могут.

При течении насыщенного водяного пара в соплах кроме скачков уплотнения, определяемых условиями (9.59), могут образовываться еще так называемые конденсационные скачки (см. рис. 9.17). Эти скачки связаны с возможностью пересыщения водяного пара при расширении его в сопле (которое с большой степенью приближения может считаться адиабатическим) и возникают в результате конденсации пересыщенного пара.

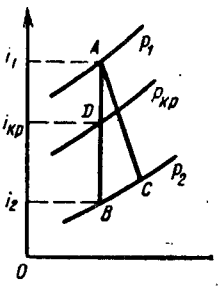


Рис. 9.19. К расчету сопла Лаваля

Для конденсационных скачков второе из уравнений (9.59) примет вид:

$$i_1 + \frac{w_1^2}{2} + r' = i_2 + \frac{w_2^2}{2}, \qquad (9.66)$$

где r' — теплота, выделяющаяся при конденсации пересыщенного пара, отнесенная к 1 *кг*. Остальные уравнения остаются без изменения.

Особенность конденсационных скачков заключается в том, что в отличие от прямых скачков уплотнения, в которых скорость течения за скачком всегда меньше скорости звука, за конденсационным скачком скорость может иметь сверхзвуковое значение.

Расчет сопла Лаваля. Расчет сопла Лаваля заключается в определении по заданным исходным данным (а именно: секундному расходу газа или пара G, величинам начальных давления p_1 и температуры T_1, противодавления p') минимального и выходного сечений сопла применительно к условиям расчетного режима течения, т. е. при $p' = p_2$.

Предположим вначале, что течение изоэнтропическое. Проведем на i—s-диаграмме (рис. 9.19) вертикальную прямую AB от начальной точки A (p_1, T_1) до конечной точки B (p_2, T_2). Линия AB является графическим изображением рассматриваемого изоэнтропического истечения. Определим на прямой AB точку D, в которой скорость течения w равна скорости звука c, т. е. $2(i_A - i_D) + w_1^2 = -v^2\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_S$. Точка D соответствует наиболее узкому (минимальному) сечению сопла, а ее параметры значениям энтальпии $i_{кр}$, давления $p_{кр}$, температуры $T_{кр}$ и удельного объема $v_{кр}$ для этого сечения сопла.

По найденным значениям скорости в минимальном сечении сопла

$$w_{кр} = \sqrt{2(i_1 - i_{кр}) + w_1^2}$$

и параметров $p_{кр}$, $T_{кр}$, $v_{кр}$ вычисляем площадь минимального сечения сопла $\Omega_{\min}$ из уравнения неразрывности

$$\Omega_{\min} = G\frac{v_{кр}}{w_{кр}}.$$

Далее по значению энтальпии в конечной точке B определяем скорость истечения газа из сопла

$$w_2 = \sqrt{2(i_1 - i_2) + w_1^2}$$

и его удельный объем v_2, а затем вычисляем площадь выходного сечения сопла по уравнению

$$\Omega_2 = G\frac{v_2}{w_2}.$$

Зная Ω_{min} и Ω_2 и выбрав угол раствора расширяющейся части сопла не более 10—12°, находим длину сопла. Суживающаяся часть сопла берется произвольной формы, однако такой, чтобы она приводила к минимальным потерям на трение.

При истечении разреженных газов и паров расчет сопел Лаваля может производиться без использования i—s-диаграммы непосредственно по формулам (9.46)—(9.48) или (9.49) для $T_{кр}$, $v_{кр}$, $p_{кр}$ и уравнению (9.54) для секундного расхода газа.

При расчете сопла Лаваля с учетом сопротивлений определяют, основываясь на эмпирических значениях коэффициента скорости, конечную точку C процесса на i—s-диаграмме (рис. 9.19) и проводят предполагаемую линию процесса AC. Положение точки C находят из следующих условий:

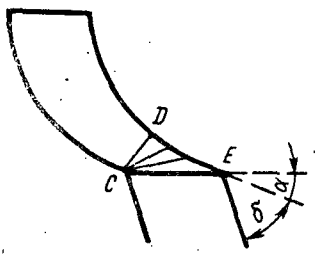


Рис. 9.20. Истечение газа из сопла с косым срезом

1) давление в точке C $p_2 = p'$, т. е. точка C лежит на изобаре $p = p'$; 2) энтальпия $i_C = i_{2\partial}$ в точке C

$$i_{2\partial} = (1 - \varphi^2)\, i_1 + \varphi^2 i_2 + (1 - \varphi^2)\frac{w_1^2}{2},$$

где φ — коэффициент скорости, равный отношению действительной скорости к скорости при отсутствии сопротивлений.

Далее определяют тем же методом, что и при изоэнтропическом течении, значения $p_{кр}$, $v_{кр}$, $w_{кр}$ и рассчитывают по уравнению неразрывности площадь критического, а затем и выходного сечений сопла.

При течении с сопротивлением скорость течения, равная местной скорости звука, достигается не в минимальном сечении сопла, а на некотором расстоянии (вообще небольшом) от него, в начале расширяющейся части сопла; поэтому $\Omega_{кр}$ будет несколько (весьма незначительно) больше Ω_{min}.

Сделаем несколько замечаний, относящихся к истечению насыщенных водяных паров через сопла. Как показывает опыт, пар, находящийся перед соплом в насыщенном состоянии, конденсируется при течении с некоторым запозданием, т. е. переходит сначала в пересыщенное состояние. Конденсация водяного пара, в результате которой степень сухости достигает равновесного при данных условиях значения, происходит обычно (при не очень больших начальных давлениях) за минимальным сечением сопла, т. е. после того, как достигнута критическая скорость, и притом очень быстро, с образованием конденсационного скачка уплотнения. Поэтому при расчетах сопел Лаваля для водяного пара необходимо принимать во внимание, что пар в суживающейся части и в начале расширяющейся части сопла является пересыщенным (переохлажденным).

Сопла с косым срезом. Ранее было показано, что в суживающихся соплах, плоскость выходного сечения которых перпендикулярна оси сопла, скорость истечения не может быть больше скорости звука. Кроме этих так называемых нормальных сопел с прямым срезом существуют еще суживающиеся сопла с косым срезом, в которых плоскость выходного сечения не перпендикулярна оси сопла (рис. 9.20).

Течение газа в суживающихся соплах с косым срезом отличается рядом особенностей, которые делают возможным достижение в этих соплах сверхзвуковых скоростей истечения.

При больших противодавлениях выходящая из сопла струя газа направлена по оси сопла (составляющей с плоскостью среза угол α). В этом случае истечение газа из сопла с косым срезом вполне аналогично истечению из суживающегося сопла с прямым срезом, и, в частности, давление газа в наиболее узком сечении CD равняется наружному давлению, а скорость истечения меньше или в крайнем случае равна скорости звука.

При малых противодавлениях направление течения газа в выходной части сопла изменяется: газовая струя отклоняется от оси сопла на угол δ тем больший, чем меньше противодавление. В результате этого сечение струи возрастает, давление уменьшается, а скорость истечения соответственно увеличивается, достигая сверхзвуковой. Поворот выходящей из сопла струи газа вокруг точки C (вниз) сопряжен с необходимостью выравнивания давлений в струе и окружающей среде, что и получается расширением струи при повороте.

При некотором противодавлении p', меньшем βp_1, угол поворота струи достигает такого значения, при котором давление в плоскости косого среза повсюду равно наружному давлению; этот режим истечения называется расчетным.

Действие сопел с косым срезом при небольших противодавлениях вследствие расширения струи (из-за поворота струи на выходе из сопла) аналогично действию сопел Лаваля, чем и объясняется возможность получения в этих соплах сверхзвуковых скоростей. В наиболее узком сечении сопла с косым срезом (сечении CD) скорость течения газа меньше местной скорости звука (при больших противодавлениях) или равна ей (при малых противодавлениях); в последнем случае давление газа в сечении CD равно критическому.

При сверхзвуковом режиме истечения между скоростью газа $w_{кр}$ в наиболее узком сечении CD и скоростью истечения w_2 в выходном сечении сопла имеется следующее очевидное соотношение:

$$\frac{w_{кр}\Omega_{\min}}{v_{кр}} = \frac{w_2\Omega_2}{v_2}\sin(\alpha+\delta), \tag{9.67}$$

причем

$$\frac{\Omega_2}{\Omega_{\min}} = \frac{1}{\sin\alpha}.$$

В остальном расчет сопел с косым срезом при сверхзвуковых скоростях истечения аналогичен расчету сопел Лаваля.

Течение газа с совершением полезной внешней работы. Если при течении газа непрерывно производится техническая работа $l'_{техн}$ (причем $h = \text{const}$), а изменение состояния газа является изоэнтропическим, то первое из уравнений (9.41) после замены di через $-kpdv = -kpv\left(\frac{dw}{w}+\frac{d\Omega}{\Omega}\right)$ приводится к виду

$$(w^2 - kpv)\frac{dw}{w} - kpv\frac{d\Omega}{\Omega} + dl'_{техн} = 0.$$

Но $kpv = c^2$; поэтому, разделив все члены уравнения на dx и перенеся второй и третий члены в правую часть, получим

$$\frac{1}{w}(w^2 - c^2)\frac{dw}{dx} = \frac{c^2}{\Omega}\cdot\frac{d\Omega}{dx} - \frac{dl'_{техн}}{dx}. \tag{9.68}$$

Из уравнения (9.68) видно, что при $w < c$ скорость газа при течении по каналу будет возрастать, если правая часть уравнения имеет отрицательный знак, т. е.

$$\frac{c^2}{\Omega}\cdot\frac{d\Omega}{dx} - \frac{dl'_{техн}}{dx} < 0.$$

Для сужающегося канала это условие выполняется, если $dl'_{техн}/dx > 0$, т. е. газ в каждом сечении производит полезную внешнюю работу над внешним объектом работы или если $dl'_{техн}/dx < 0$, но по абсолютной величине меньше $\left|\frac{c^2}{\Omega}\cdot\frac{d\Omega}{dx}\right|$. Для того чтобы был возможен непрерывный переход через скорость звука, в точке $w = c$ правая часть уравнения (9.68) должна обра-

щаться в нуль, а затем стать положительной. Таким образом, правая часть уравнения (9.68) должна иметь следующие значения

$$\frac{c^2}{\Omega}\cdot\frac{d\Omega}{dx}-\frac{dl'_{техн}}{dx}<0 \quad \text{при } w<c;$$

$$\frac{c^2}{\Omega}\cdot\frac{d\Omega}{dx}-\frac{dl'_{техн}}{dx}=0 \quad \text{при } w=c;$$

$$\frac{c^2}{\Omega}\cdot\frac{d\Omega}{dx}-\frac{dl'_{техн}}{dx}>0 \quad \text{при } w>c.$$

Если канал имеет постоянное сечение, то для того чтобы был возможен переход от дозвуковых к сверхзвуковым скоростям $dl'_{техн}/dx$ в начальной части канала должна быть положительна и убывать вдоль канала вплоть до отрицательных значений в конечной части канала. Скорость звука достигается при этом в сечении, где $dl'_{техн}/dx$ равняется нулю.

9.7. НЕИЗОЭНТРОПИЧЕСКОЕ ТЕЧЕНИЕ ГАЗА ПО ТРУБАМ

Основные уравнения. Неизоэнтропическое течение газов имеет место при теплообмене между потоком газа и окружающей средой или при наличии сил трения.

Вязкое течение подробно рассматривается во второй части настоящей книги. Однако то обстоятельство, что основное уравнение течения (9.18), выражающее первое начало термодинамики, имеет ту же самую форму, что и при течении невязких газов, делает возможным предварительное рассмотрение течения вязкого газа (который, как и в § 9.5, будет предполагаться идеальным) в этой главе. Такое рассмотрение является тем более целесообразным, что позволяет более отчетливо выяснить основные закономерности вязкого и невязкого течений.

При течении вязкого и теплопроводящего газа скорость и температура газа различны в разных точках одного и того же сечения канала. Это ясно, хотя бы из того, что у стенки канала скорость газа равняется нулю, а температура газа равняется температуре стенки, тогда как на оси канала скорость имеет отличное от нуля, а температура газа иное, чем у стенки значение. Уже из одного этого очевидно, что для упрощения анализа течения вязкого и теплопроводящего газа и, в частности, использования уравнения одномерного движения типа (9.40) необходимо произвести усреднение всех уравнений движения по сечению канала, т. е. оперировать не с действительными, а со средними по сечению значениями скорости, температуры, давления и других параметров движения. Средняя скорость течения будет тем ближе к значению скорости течения на оси трубы w_0, чем больше число Рейнольдса $\mathrm{Re} = w_0 D/2\nu$. Равным образом средняя температура будет тем ближе к температуре на оси трубы, чем больше число Пекле $\mathrm{Pe} = w_0 D/2\varkappa$ (ν — кинематическая вязкость газа, равная η/ρ, а $\varkappa$ — температуропроводность газа, равная $\lambda/c_p\rho$). Таким образом, анализ вязкого течения газа на основе осредненных уравнения (9.40) (за исключением четвертого из них, в связи с тем, что вязкое течение неизоэнтропично) будет тем более точным, чем больше число Рейнольдса (число Пекле при больших Re также велико). Но при больших числах Рейнольдса течение турбулентное; следовательно, полученные этим путем результаты будут относиться главным образом к турбулентным течениям. Уравнения течения в усредненных по сечению переменных не сильно отличаются от уравнений одномерного движения, вследствие чего их называют квазиодномерными. В квазиодномерном приближении действие сил трения учитывается введением в уравнения движения члена в форме $\xi\rho w^2/2D$, учитывающего вязкость (ξ — коэффициент сопротивления).

Рассмотрим с т а ц и о н а р н о е, непрерывное течение вязкого теплопроводящего газа по каналу. В наиболее общем случае, когда течение сопро-

вождается подводом теплоты к движущемуся газу, а последним совершается полезная работа над некоторым внешним объектом, т. е. $l'_{техн} \neq 0$, и, кроме того, геометрическая высота h центра сечения трубы изменяется, основное уравнение, описывающее превращения энергии в потоке и выражающее первое начало термодинамики для процессов течения, имеет согласно выражению (9.18) вид

$$i + \frac{w^2}{2} + gh = i_1 + \frac{w_1^2}{2} + gh_1 + q - l'_{техн}$$

или в дифференциальной форме

$$dq = di + w\,dw + g\,dh + dl'_{техн},$$

где q — количество теплоты, полученной 1 *кг* газа от внешних и внутренних источников теплоты на пути от начального сечения *1* до данного сечения канала (теплота трения $q_{тр}$, выделяющаяся в газе вследствие действия сил трения, в величину q не входит); $l'_{техн}$ — техническая работа, которую произвел 1 *кг* газа на том же пути.

Изменение энтропии газа в процессе течения

$$ds = \frac{dq + dq_{тр}}{T},$$

причем ds, di, dp связаны термодинамическим тождеством

$$Tds = di - vdp.$$

Приращение кинетической энергии $w^2/2 - w_1^2/2$ представляет собой, как уже неоднократно указывалось, располагаемую работу, которую может произвести 1 *кг* движущегося газа над внешним объектом работы; вместе с $l'_{техн}$ и приращением потенциальной энергии, равным $g(h - h_1)$, оно составляет удельную полезную внешнюю работу l', равную $-\int v\,dp'$, т. е.

$$l' = \frac{w^2}{2} - \frac{w_1^2}{2} + l'_{техн} + g(h - h_1) = -\int_{p_1}^{p} v\,dp'. \qquad (9.69)$$

Интеграл $-\int_{p_1}^{p} v\,dp'$ берется по действительной кривой процесса (напомним, что состояние газа в каждой точке потока предполагается равновесным); так как этот интеграл отличается от интеграла $-\int_{p_1}^{p} v\,dp$ на работу сил трения $l_{тр} = q_{тр}$, то уравнение (9.69) можно переписать также в виде

$$\frac{w^2}{2} - \frac{w_1^2}{2} + l'_{техн} + g(h - h_1) = -\int_{p_1}^{p} v\,dp - q_{тр}.$$

Во всех этих уравнениях w, p, i, T, s представляют собой средние (т. е. осредненные по сечению) значения этих величин, причем предполагается, что в начальном состоянии термические параметры и скорость всех частей газа были одинаковы.

При анализе стационарного вязкого течения газа удобно пользоваться кроме уравнения сохранения энергии (9.18) уравнением неразрывности, уравнением состояния газа и термодинамическим тождеством, т. е. совокупностью уравнений:

$$\left.\begin{aligned} i + \frac{w^2}{2} &= i_1 + \frac{w_1^2}{2} + q - l'_{техн}; \\ \frac{w\Omega}{v} &= \frac{w_1\Omega_1}{v'}; \qquad T\frac{ds}{dx} = \frac{di}{dx} - \frac{v\,dp}{dx}; \qquad p = p(v, T). \end{aligned}\right\} \qquad (9.70)$$

Таким образом, стационарное течение вязкого теплопроводящего газа по каналу описывается четырьмя уравнениями, содержащими четыре неизвестных p, T, v и w; i и s являются при этом известными функциями термических параметров, а q, $l'_{техн}$, $q_{тр}$ считаются известными функциями термических параметров, скорости течения, геометрических размеров каналов и температуры внешней среды. Из этого следует, что задача о вязком течении газа по каналу полностью разрешима.

Допустим далее, что движущийся газ является идеальным газом, т. е. четвертое уравнение (9.70) есть уравнение Клапейрона.

Так как $dq_{тр} = dl_{тр}$, то, учитывая, что $ds = \frac{dq + dq_{тр}}{T}$, имеем

$$ds = \frac{1}{T} dq + \frac{1}{T} dl_{тр}.$$

Подставив это значение ds/dx в третье уравнение (9.70), найдем, что

$$di = v\,dp + dq + dl_{тр}.$$

Продифференцируем далее первое из уравнений (9.70) и подставим в него найденное раньше значение di; в результате получим

$$w\,dw + v\,dp + dl'_{техн} + dl_{тр} = 0.$$

Найдем теперь величину $v.dp$; согласно уравнению Клапейрона—Менделеева

$$v\,dp = R\,dT - p\,dv.$$

Так как для идеального газа $di = \frac{k}{k-1} R\,dT$, то из первого уравнения (9.70) следует, что

$$R\,dT = \frac{k-1}{k}(dq - dl'_{техн} - w\,dw).$$

С другой стороны, с помощью уравнения неразрывности находим

$$p\,dv = pv\left(\frac{dw}{w} + \frac{d\Omega}{\Omega}\right).$$

Подставив значения $R\,dT$ и $p\,dv$ в исходное уравнение, содержащее $v\,dp$, получим

$$w\,dw - \frac{k-1}{k} w\,dw - \frac{pv}{w} dw + dl'_{техн} - \frac{k-1}{k} dl'_{техн} +$$

$$+ \frac{k-1}{k} dq - pv\frac{d\Omega}{\Omega} + dl_{тр} = 0$$

или после очевидных преобразований (учитывая, что $kpv = c^2$)

$$\frac{1}{w}(w^2 - c^2)\frac{dw}{dx} = \frac{c^2}{\Omega}\cdot\frac{d\Omega}{dx} - (k-1)\frac{dq}{dx} - \frac{dl'_{техн}}{dx} - \frac{k\,dl_{тр}}{dx}. \qquad (9.71)$$

Если, кроме того, при течении изменяется масса текущего газа, то в правую часть войдет, как это легко видеть, дополнительный член $-\frac{c^2}{G}\cdot\frac{dG}{dx}$. Уравнение (9.71) представляет собой общее уравнение квазиодномерного вязкого течения газа по каналу переменного сечения с подводом теплоты к текущему газу и совершением потоком полезной внешней работы.

Чтобы проанализировать эти уравнения, предположим вначале, что $\frac{dq}{dx} = 0$, $\frac{dl'_{техн}}{dx} = 0$; в этом случае

$$\frac{1}{w}(w^2 - c^2)\frac{dw}{dx} = \frac{c^2}{\Omega}\cdot\frac{d\Omega}{dx} - \frac{k\,dl_{тр}}{dx}.$$

Из этого уравнения видно, что если $w_1 < c_1$ и канал сначала сужается, а затем расширяется и притом так, что правая часть $\frac{c^2}{\Omega} \cdot \frac{d\Omega}{dx} - k\frac{dl_{mp}}{dx}$ $w < c$ отрицательна, при $w = c$ равна нулю, а при $w > c$ положительна, то возможен непрерывный переход через скорость звука, которая достигается в начале расширяющейся части канала. Действительно на преодоление сил трения должна затрачиваться работа, т. е. dl_{mp}/dx имеет положительный знак; поэтому величина $\frac{c^2}{\Omega} \cdot \frac{d\Omega}{dx} - k\frac{dl_{mp}}{dx}$ может обратиться в нуль только там, где первый член положителен, т. е. в расширяющейся части канала. При течении без трения скорость звука достигалась в минимальном сечении канала;

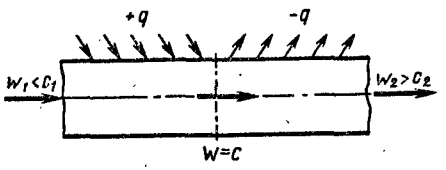


Рис. 9.21. «Механическое» сопло

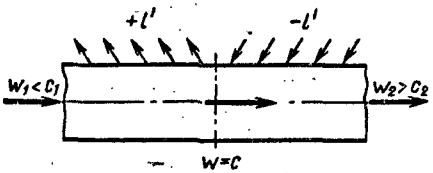


Рис. 9.22. «Тепловое» сопло

действие сил трения сдвигает точку достижения скорости звука на начальный участок расширяющейся части канала.

Если сечение канала постоянно, то поскольку $dl_{mp}/dx > 0$, правая часть уравнения течения будет всегда отрицательна. Поэтому при наличии трения дозвуковой поток будет ускоряться, а сверхзвуковой — замедляться до достижения скорости звука. Непрерывный переход через скорость звука в канале постоянного сечения невозможен; при $w = c$ производная dw/dx обращается в бесконечность, т. е. наступает кризис течения.

Рассмотрим теперь течение вязкого газа с подводом теплоты при $dl'_{техн}/dx = 0$. В этом случае также возможен непрерывный переход через скорость звука даже в канале постоянного сечения, если сначала теплота подводится к газу, а после достижения скорости звука она отводится от газа, однако с некоторыми ограничениями, которые будут ясны из дальнейшего.

Наконец, в самом общем случае, когда все члены правой части уравнения (9.71) не равны нулю, также возможен непрерывный переход через скорость звука, если только правая часть уравнения при $w < c$ имеет отрицательный знак, при $w = c$ обращается в нуль, а при $w > c$ является положительной.

Этот вывод называют иногда условием обращения воздействий [1]. Согласно этому условию для непрерывного изменения скорости газа в канале в одном направлении (т. е. для увеличения или уменьшения скорости) в результате одного воздействия (под воздействием здесь разумеется изменение сечения канала, подвод или отвод теплоты, совершение внешней полезной работы, а также изменение количества протекающего газа) необходимо, чтобы знак этого воздействия изменялся на обратный в момент перехода через скорость звука (рис. 9.21—9.23). Если имеет место несколько воздействий одновременно, то при переходе через скорость звука должен изменяться на обратный знак суммы этих воздействий.

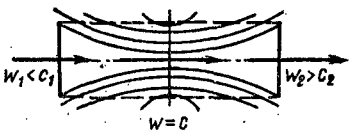


Рис. 9.23. «Расходное» сопло

Термодинамическое толкование кризиса течения. Рассмотрим стационарное течение газа по трубе постоянного сечения при скорости на входе, меньшей местной скорости звука, т. е. $w_1 < c_1$; q и $l'_{техн}$ будем считать равными нулю. Согласно уравнению (9.71) скорость движения газа вдоль трубы не-

[1] Условие обращения воздействий было сформулировано Л. А. Вулисом (см. Л. А. Вулис. Термодинамика газовых потоков. М., Энергоиздат, 1950).

прерывно возрастает, удельный объем v увеличивается, а давление p и температура T, а следовательно, и местная скорость звука c непрерывно убывают.

Выберем в качестве независимой переменной, характеризующей рассматриваемое течение газа, скорость w и будем рассматривать все термодинамические параметры газа как функции w.

Подставив в выражение для изменения энтропии $ds = dl_{mp}/T$ значение dl_{mp} из уравнения (9.71), получим следующую зависимость энтропии текущего газа от скорости течения:

$$\frac{ds}{dw} = -\frac{w^2 - c^2}{kTw}. \tag{9.72}$$

Из этого уравнения видно, что пока скорость w остается меньшей местной скорости звука c, производная ds/dw имеет положительный знак, т. е. энтропия газа растет вместе со скоростью течения. В сечении, где $w = c$ (значения x, w в этой точке мы будем обозначать через $x_{кр}$, $w_{кр}$) производная обращается в нуль, а при дальнейшем возрастании скорости, т. е. при ds/dw, эта производная должна стать отрицательной. Таким образом, энтропия s движущегося газа, рассматриваемая как функция скорости течения, при $w_{кр} = c$ достигает максимума.

Этот результат означает, что в трубе постоянного сечения с сопротивлением и при отсутствии отвода теплоты непрерывный переход через скорость звука (т. е. от дозвуковой скорости течения к сверхзвуковой) невозможен. В самом деле, допустим, что скорость течения газа в трубе достигла значения w', большего местной скорости звука c. Так как точка $w_{кр} = c$ является точкой максимума функции $s(w)$, то $s' < s_{кр}$, т. е. при переходе через точку $w_{кр} = c$ энтропия должна уменьшаться. Но это невозможно, так как при теплоизолированном течении по трубе с сопротивлением энтропия газа по самой природе реальных процессов может только возрастать, но не убывать. Это и означает, что переход через скорость звука в трубе постоянного сечения неосуществим, т. е. при $w_{кр} = c$ имеет место «к р и з и с» течения, а сама скорость $w_{кр}$ есть критическая скорость течения.

Как показывает опыт, течение газа по достижении в промежуточном сечении трубы критического значения скорости $w_{кр}$ (равного местной скорости звука c) превращается после этого сечения из стационарного в нестационарное, или пульсирующее движение; в потоке газа развиваются интенсивные колебания, приводящие к значительным потерям энергии движения и в конечном счете к возрастанию энтропии газа.

В точке «кризиса» течения производная dw/dx имеет согласно уравнению (9.71) бесконечно большое значение. Следует отметить, что условия $w_{кр} = c$, $dw/dx_{кр} = \infty$, характеризующие «кризис» течения в цилиндрической трубе с сопротивлением, аналогичны условиям для выходного сечения суживающегося сопла при критическом режиме истечения. Совпадение этих условий объясняется тем, что они выражают один и тот же физический факт, а именно: невозможность в обоих случаях непрерывного перехода через скорость звука.

В предельном состоянии течения (т. е. в точке «кризиса»), производные всех термодинамических параметров по координате x принимают бесконечно большое значение:

$$\left(\frac{dp}{dx}\right)_{кр} \to -\infty; \qquad \left(\frac{dT}{dx}\right)_{кр} \to -\infty; \qquad \left(\frac{dv}{dx}\right)_{кр} \to -\infty$$

за исключением производной энтропии, которая остается конечной и равной

$$\left(\frac{ds}{dx}\right)_{кр} = \frac{1}{T} \cdot \frac{dl_{mp}}{dx}.$$

По соотношению абсолютных величин изменений термодинамических параметров этот случай вполне эквивалентен тому, когда производные dp/dx,

dT/dx, dv/dx имеют конечные значения, а ds/dx равняется нулю, что имеет место при изоэнтропическом процессе. В частности, производная $(dT/ds)_{кр} \to \infty$, т. е. кривая процесса в T—s-координатах, имеет в предельном состоянии вертикальную касательную. Поэтому в предельном состоянии течения процесс изменения состояния газа практически не отличается, несмотря на наличие трения, от изоэнтропического.

Если применить к рассматриваемому теплоизолированному течению газа в трубе с трением понятие политропического процесса, то из изложенного выше вытекает, что показатель политропы является переменной величиной, меняющейся от сечения к сечению, причем с приближением скорости течения к критической (т. е. к местной скорости звука) значение показателя политропы n стремится к показателю адиабаты k.

Чтобы установить аналитическое выражение для n, воспользуемся уравнением (9.18) сохранения энергии

$$di + w\,dw = 0,$$

которое с помощью уравнения неразрывности $w/v = \text{const}$ можно преобразовать к виду

$$di + w^2 \frac{dv}{v} = 0.$$

Так как

$$di = c_p\,dT = \frac{k}{k-1} R\,dT = \frac{k}{k-1}(p\,dv + v\,dp),$$

то исходное уравнение примет вид

$$\frac{k}{k-1}(p\,dv + v\,dp) + w^2 \frac{dv}{v} = 0.$$

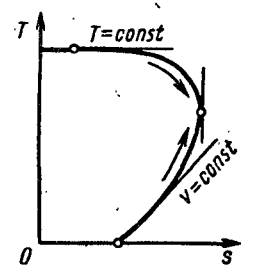


Рис. 9.24. К зависимости показателя политропы от скорости течения

Если процесс изменения состояния текущего газа считать политропическим, то после дифференцирования уравнения $pv^n = \text{const}$ получается следующее выражение:

$$v\,dp = -np\,dv.$$

Подставив значение $v\,dp$ в предыдущее уравнение и умножив его на v, получим

$$kpv\frac{n-1}{k-1} - w^2 = 0$$

или после очевидных преобразований [1]

$$n = 1 + (k-1)\frac{w^2}{c^2}. \qquad (9.73)$$

Из формулы (9.73) следует, что при $w = c$, $n = k$; при малых скоростях, например при дозвуковом течении в длинной трубе, $n \approx 1$, т. е. течение на начальном участке трубы при малых w_1 является близким к изотермическому. При $w \gg c$, т. е. при сверхзвуковом течении с очень большой скоростью, $n \to \infty$, т. е. процесс течения близок к изохорическому (рис. 9.24).

Поступательно-вращательное течение газа. При стационарном поступательно-вращательном движении вязкого газа по трубе, так же как и при поступательном течении, справедливо общее соотношение (9.18), выражающее закон сохранения энергии. Так как при рассматриваемом течении квадрат полной скорости равняется $w^2 + w_\varphi^2$, то

$$i + \frac{w^2 + w_\varphi^2}{2} = \text{const}.$$

[1] Формула (9.73) выведена Л. А. Вулисом и И. И. Новиковым (см. Л. А. Вулис. Термодинамика газовых потоков. М, Энергоиздат, 1950.

На вводе в трубу начальные условия практически одни и те же для всех линий тока, поэтому и значение константы будет одинаково для всех линий тока.

Если, кроме того, газ является идеальным, $i = c_pT + i_0$:

$$c_pT + \frac{w^2 + w_\varphi^2}{2} = c_pT_0 + \frac{w_0^2}{2}. \qquad (9.74)$$

Как было показано в § 9.2, скорость вращения жидкости w_φ обратно пропорциональна радиусу r и равна согласно выражению (9.23) $w_0D/2r$, а поступательная скорость постоянна по сечению. Таким же образом будут изменяться и скорости газа (если только они невелики по сравнению со скоростью звука). С изменением расстояния от оси трубы будут меняться скорость вращения газа w_φ и температура его T; согласно уравнению (9.74) ближе к оси трубы температура будет меньше, чем у стенок трубы. Из этого следует, что если газ, имеющий вначале одинаковую во всех своих частях температуру T, заставить двигаться по трубе поступательно-вращательно, то поток газа можно разделить на две части: внешнюю, примыкающую к станкам трубы, которая будет иметь примерно ту же температуру, что и начальная, и внутреннюю, в которой температура будет меньше по сравнению с первоначальной.

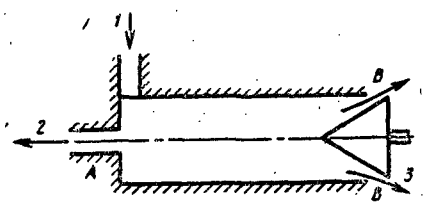


Рис. 9.25. Охлаждение газа при поступательно-вращательном течении (трубка Ранка-Хильша):

1 — тангенциальный ввод газа; *2* — поток охлажденного газа; *3* — поток неохлажденного газа

Подобное охлаждение газового потока осуществляется в трубке Ранка-Хильша, показанной на рис. 9.25. Поток газа вводится в трубку через тангенциальные каналы, вследствие чего происходит его закручивание. Центральная часть потока обладает большей скоростью и поэтому охлаждается. Охлажденный газ выводится из трубки через расположенное на оси трубки отверстие A. Неохлажденная или, точнее, малоохлажденная, периферическая часть газа выводится через кольцевое отверстие B.

Двумерное изоэнтропическое потенциальное течение газа. Двумерное течение газа отличается от рассмотренного ранее одномерного наличием двух составляющих скорости w_x и w_z. Движение жидкости, при котором во всех точках потока $\mathrm{rot}\,\vec{w} = 0$, как уже указывалось в § 9.1, называется *потенциальным*. При этом движении скорость жидкости выражается через потенциал скорости ψ

$$\vec{w} = \mathrm{grad}\,\psi.$$

Потенциал скорости ψ в общем случае является функцией координат и времени; при стационарном движении ψ от времени не зависит. Так как при изоэнтропическом течении p и ρ связаны уравнением адиабаты Пуассона $p\rho^{-k} = \mathrm{const}$, то

$$\frac{\partial\rho}{\partial x} = \left(\frac{\partial\rho}{\partial p}\right)_s \frac{\partial p}{\partial x} = \frac{1}{c^2}\cdot\frac{\partial p}{\partial x}; \qquad \frac{\partial\rho}{\partial z} = \left(\frac{\partial\rho}{\partial p}\right)_s \frac{\partial p}{\partial z} = \frac{1}{c^2}\cdot\frac{\partial p}{\partial z}.$$

Из уравнения Эйлера следует, что при отсутствии в потоке иных сил, кроме сил давления,

$$-\frac{1}{\rho}\cdot\frac{\partial p}{\partial x} = w_x\frac{\partial w_x}{\partial x} + w_z\frac{\partial w_x}{\partial z}; \qquad -\frac{1}{\rho}\cdot\frac{\partial p}{\partial z} = w_x\frac{\partial w_z}{\partial x} + w_z\frac{\partial w_z}{\partial z}.$$

Следовательно,

$$\frac{\partial\rho}{\partial x} = -\frac{\rho}{c^2}\left(w_x\frac{\partial w_x}{\partial x} + w_z\frac{\partial w_x}{\partial z}\right); \qquad \frac{\partial\rho}{\partial z} = -\frac{\rho}{c^2}\left(w_x\frac{\partial w_z}{\partial x} + w_z\frac{\partial w_z}{\partial z}\right).$$

После подстановки значений $\partial\rho/\partial x$, $\partial\rho/\partial z$ в уравнение неразрывности получим

$$-\frac{w_x^2}{c^2}\cdot\frac{\partial w_z}{\partial x} - \frac{w_xw_z}{c^2}\cdot\frac{\partial w_x}{\partial z} - \frac{w_xw_z}{c^2}\cdot\frac{\partial w_z}{\partial x} - \frac{w_z^2}{c^2}\cdot\frac{\partial w_z}{\partial x} + \frac{\partial w_x}{\partial x} + \frac{\partial w_z}{\partial z} = 0.$$

Так как по определению потенциала скорости $w_x = \partial\psi/\partial x$; $w_z = \partial\psi/\partial z$, то полученное уравнение приводится к виду

$$\left(1 - \frac{w_x^2}{c^2}\right)\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} - 2\frac{w_x w_z}{c^2}\cdot\frac{\partial^2\psi}{\partial x\partial z} + \left(1 - \frac{w_z^2}{c^2}\right)\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} = 0. \qquad (9.75)$$

Уравнение (9.75) называется *дифференциальным уравнением для потенциала скорости* при стационарном двумерном изоэнтропическом течении идеального газа; оно представляет собой нелинейное уравнение в частных производных второго порядка. В области $w < c$ уравнение (9.75) является эллиптическим; при $w = c$ — параболическим, а в области $w > c$ — гиперболическим. Приближенное решение уравнения (9.75) при $w < c$ можно получить путем линеаризации его членов. Этот метод применительно к простейшему случаю плоского обтекания тонких слабоискривленных тел (например, крыла) был развит Прандтлем и Глауэртом. Линеаризация в рассматриваемом случае состоит в замене действительного значения w_x и w_z выражениями

$$w_x = w_0 + w_x'; \qquad w_z = w_z',$$

где w_0 — скорость набегающего из бесконечности и направленного по оси OX потока, а w_x' и w_z' малы по сравнению с w_0. Таким образом, предполагается, что в рассматриваемой области скорость газа незначительно отличается по величине и направлению от скорости натекающего из бесконечности потока.

Введем потенциал скорости $\psi = \psi_0 + \psi'$, и полагая произведения $w_x' = \partial\psi'/\partial x$ и $w_z' = \partial\psi'/\partial z$ и их производных пренебрежимо малыми, из уравнения (9.75) получим

$$(c_0^2 - w_0^2)\frac{\partial^2\psi'}{\partial x^2} + c_0^2\frac{\partial^2\psi'}{\partial z^2} = 0$$

или, обозначив w/c через Ma (Ma — число Маха),

$$(1 - \mathrm{Ma}_0^2)\frac{\partial^2\psi'}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi'}{\partial z^2} = 0.$$

Если теперь ввести новые переменные: $\xi = x$; $\zeta = y\sqrt{1 - \mathrm{Ma}_0^2}$, то это уравнение, как легко убедиться, примет вид

$$\frac{\partial^2\psi'}{\partial\xi^2} + \frac{\partial^2\psi'}{\partial\zeta^2} = 0. \qquad (9.76)$$

Уравнение (9.76) совпадает по своей форме с уравнением (9.20) для несжимаемой жидкости; это означает, что с помощью переменных ξ, ζ движение газа сводится к движению несжимаемой жидкости. Угол между вектором скорости и направлением натекающего потока

$$\operatorname{tg}\vartheta = \frac{w_z}{w_x} = \frac{\dfrac{\partial\psi}{\partial z}}{\dfrac{\partial\psi}{\partial x}} = \frac{\dfrac{\partial\psi}{\partial\zeta}\sqrt{1 - \mathrm{Ma}_0^2}}{\dfrac{\partial\psi}{\partial\xi}} = \frac{w_\zeta}{w_\xi}\cdot\sqrt{1 - \mathrm{Ma}_0^2} = \operatorname{tg}\vartheta_1\sqrt{1 - \mathrm{Ma}_0^2}.$$

При переходе от течения несжимаемой жидкости к течению газа тангенсы углов увеличиваются в $\dfrac{1}{\sqrt{1 - \mathrm{Ma}_0^2}}$ раз.

Уравнение (9.76) имеет силу только для течений со скоростью, меньшей скорости звука (т. е. для дозвуковых течений).

В сверхзвуковом потоке, т. е. при $w > c$, дифференциальное уравнение (9.75) решается методом характеристик. Чтобы дать понятие об этом методе, рассмотрим распространение слабых возмущений в сверхзвуковом потоке газа. Слабые возмущения, как мы знаем из § 9.3, распространяются в газе со скоростью звука. Это означает, что если в данной точке потока газ подвергается слабому возмущению, то влияние этого возмущения распространяется только вниз по течению, так что возмущенная зона будет представлять собой вначале конус с вершиной в точке, где возникло возмущение. Для угла раствора этого конуса 2α справедливо соотношение $\sin\alpha = c/w$, а на боковой поверхности конуса составляющая скорости газа, перпендикулярная к поверхности конуса (или, что то же самое, к линии слабых возмущений), равна местной скорости звука, т. е. $w_n = c$; если бы это было не так, то линии слабых возмущений не занимали бы устойчивого положения. Поверхность, ограничивающую область потока, куда достигает исходящее из данной точки возмущение, называют *характеристической поверхностью*.

Построив на основе дифференциального уравнения (9.75) характеристики, можно определить расположение линий тока, а затем и вычислить параметры движения. При построении характеристик нужно руководствоваться следующим правилом: вытекающим из уравнения (9.75). При отражении слабых возмущений от твердой стенки тип возмущения не меняется, т. е. линия разрежения отражается в виде линии разрежения, линия сжатия — в виде линии сжатия. При отражении слабых возмущений от границы свободной струи тип возмущения изменяется: линия разрежения отражается в виде линии сжатия, а линия сжатия — в виде линии разрежения.

Часть вторая. ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ

Глава **10. Основные постулаты термодинамики необратимых процессов**

10.1. Предмет и метод термодинамики необратимых процессов. 10.2. Основные феноменологические соотношения. 10.3. Общее выражение для диссипативной функции. 10.4. Диссипативная функция вязкой и теплопроводящей жидкости. 10.5. Термодинамика термоэлектрических явлений.

Глава **11. Течение вязкой и теплопроводящей жидкости**

11.1. Основные уравнения движения. 11.2. Уравнения движения и переноса теплоты в пограничном слое. 11.3. Сопротивление движению в ламинарном потоке жидкости. 11.4. Сопротивление движению в турбулентном потоке жидкости.

Глава **12. Теория теплопередачи**

12.1. Основные определения. 12.2. Передача теплоты теплопроводностью. 12.3. Теплообмен при внешнем обтекании твердого тела жидкостью. 12.4. Теплообмен при течении жидкости в трубе. 12.5. Теплообмен при кипении жидкости и конденсации пара.

ГЛАВА 10. ОСНОВНЫЕ ПОСТУЛАТЫ ТЕРМОДИНАМИКИ НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ

10.1. ПРЕДМЕТ И МЕТОД ТЕРМОДИНАМИКИ НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ

В предыдущих главах исследовались исключительно состояния термодинамического равновесия различных термодинамических систем; там, где шла речь о процессах, последние предполагались равновесными, т. е. сводились в конечном счете к последовательности состояний равновесия, проходимых рассматриваемой термодинамической системой. Такой подход является достаточным для многих важных задач, так как позволяет, во-первых, выявить общие связи, существующие между различными свойствами тел, и, во-вторых, выяснить особенности разных равновесных обратимых процессов изменения состояния тел, в частности, определить работу и теплоту процесса.

При необратимых процессах методы термодинамики равновесных процессов приводят только к энергетическим соотношениям (в основном в виде неравенств), характеризующим различие в работе, производимой термодинамической системой в данных условиях при обратимом и необратимом переходах из одного состояния в другое (в том случае, когда начальное и конечное состояния системы заданы); в некоторых частных задачах, например при адиабатическом процессе, удается, кроме того, вычислить и работу процесса.

Действительные процессы в отличие от идеальных являются неравновесными. Степень необратимости реальных процессов, т. е. отклонение их от идеальных, может быть настолько значительной, что приближенное описание реальных процессов с помощью уравнений для идеальных процессов может привести к существенным ошибкам. С другой стороны, в ряде случаев весьма важно знать развитие процесса во времени, однако об этом нельзя что-либо сказать, исходя из представления о квазистатическом, т. е. бесконечно медленном процессе.

Термодинамический анализ неравновесных процессов составляет главную задачу и содержание термодинамики необратимых процессов. Этот анализ основывается на втором начале термодинамики; кроме того, естественно, используются также первое начало термодинамики и законы сохранения вещества, заряда, количества движения. Рассматриваемые процессы предполагаются не очень сильно отклоняющимися от равновесных. Помимо этого принимается, что исследуемые термодинамические системы изотропны, а внешние силовые поля не меняются во времени; эти последние предположения не являются существенными и вводятся в основном для упрощения.

Термодинамика необратимых процессов в том виде, какого она достигла в настоящее время, является приближенной феноменологической теорией. Тем не менее и в настоящем своем состоянии она позволяет значительно глубже осветить сущность различных физических явлений, чем это удавалось раньше, и выяснить недоступные для обычного термодинамического анализа детали реальных процессов изменения состояния тел.

Собственно только с возникновением термодинамики необратимых процессов термодинамика становится настоящей «динамикой теплоты»; до этого она представляла собой лишь термостатику.

Термодинамика необратимых процессов образовалась путем соединения методов теории переноса с классической термодинамикой, т. е. со вторым и первым началами термодинамики.

10.2. ОСНОВНЫЕ ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ

Уравнение Гиббса. Общее термодинамическое соотношение

$$T\,ds = dU + p\,dV - \sum_k \varphi_k\,dG_k, \tag{10.1}$$

называемое *уравнением Гиббса*, справедливо как для обратимых, так и для необратимых процессов [в соотношении (10.1) φ_κ — химический потенциал k-го компонента, а G_κ — масса этого компонента]. Именно поэтому оно было использовано ранее в гл. 3 и 4 для аналитического вывода условий термодинамического равновесия. Совершенно ясно далее что это уравнение имеет силу только для тех реальных процессов, в которых термодинамические функции — энтропия, температура, внутренняя энергия и т. д. — имеют вполне определенное значение в каждой точке процесса, т. е. в любом состоянии, через которое проходит совершающая данный процесс система. Это условие всегда выполняется для процессов со сравнительно небольшой степенью необратимости.

Уравнение Гиббса в форме (10.1) справедливо для изотропных систем, в которых отсутствуют электрические и магнитные силы. Можно обобщить это уравнение на случай любой системы: в результате в правый член уравнений войдет дополнительно сумма $\sum_{j=2} A_j\,da_j$, где A_j — j-я обобщенная сила, с которой окружающая среда действует на рассматриваемую систему, или, как ее называют еще, коэффициент работы; а a_j — соответствующая силе A_j j-я обобщенная координата работы, причем обычно считается, что $A_1 = p$, а $a_1 = V$; величины A_j имеют интенсивный, а a_j — экстенсивный характер.

Таким образом, уравнение Гиббса в самом общем случае имеет вид

$$T\,dS = dU + p\,dV + \sum_{j=2} A_j\,da_j - \sum_k \varphi_k\,dG_k.$$

Поток энтропии. Рассмотрим какой-либо необратимый процесс изменения состояния системы. В соответствии со сказанным выше будем считать, что для рассматриваемого процесса справедливо уравнение Гиббса. Пусть в момент времени τ энтропия системы имеет значение S, а через $d\tau$, т. е. в момент времени $\tau + d\tau$, значение $S + dS$. Прирост энтропии системы dS за время $d\tau$ удобно представлять в виде двух слагаемых:

$$dS = dS^{(\Omega)} + dS^{(i)}. \tag{10.2}$$

Первое слагаемое описывает изменение энтропии системы, вызванное взаимодействием системы с окружающей средой, т. е. подводом извне теплоты, вещества, электрического заряда и т. д.; другими словами, $dS^{(\Omega)}$ представляет собой количество энтропии, вносимой в систему за время $d\tau$ извне, через граничную поверхность Ω, отделяющую рассматриваемую систему от окружающей среды.

Второе слагаемое представляет собой приращение энтропии системы вследствие внутренних (происходящих в самой системе) процессов переноса теплоты, вещества, импульса, электрического заряда и т. п; величина $dS^{(i)}$ обусловлена, таким образом, наличием в системе внутренних источников энтропии.

Количество энтропии, подводимой в систему через ее границы, удобно выражать с помощью вектора плотности потока энтропии $\vec{J}_S$. Направление этого вектора характеризует направление потока энтропии в какой-либо точке, а длина вектора численно равняется количеству энтропии, протекающей через единичную поверхность по нормали к последней за единицу времени. Соответственно этому

$$dS^{(\Omega)} = -\int \vec{J}_S\,d\vec{\Omega}\,d\tau. \tag{10.3}$$

Интеграл берется по замкнутой граничной поверхности Ω, отделяющей рассматриваемую систему от окружающей среды, причем $d\vec{\Omega} = \vec{n}\, d\Omega$, где $\vec{n}$ есть единичный вектор внешней нормали к поверхности.

По теореме Остроградского

$$\int \vec{J}_S\, d\vec{\Omega} = \int_V \operatorname{div} \vec{J}_S\, dV,$$

где V — объем системы;

$$\operatorname{div} \vec{J}_S = \frac{\partial J_{S,x}}{\partial x} + \frac{\partial J_{S,y}}{\partial y} + \frac{\partial J_{S,z}}{\partial z}.$$

Напомним, что

$$\operatorname{div} \vec{a} = \vec{\nabla}\, \vec{a}.$$

В дальнейшем будет использоваться также следующая запись для $\operatorname{div} \vec{a}$:

$$\operatorname{div} \vec{a} = \frac{\partial a_m}{\partial x_m},$$

где a_m — m-я компонента вектора $\vec{a}$; m пробегает значения 1, 2, 3, причем $x_1 = x$, $x_2 = y$, $x_3 = z$ (соответственно $a_1 = a_x$, $a_2 = a_y$, $a_3 = a_z$).

Вектор плотности потока энтропии состоит из конвективной слагающей $\rho s \vec{w}$, связанной с движением составляющего систему вещества (где $\vec{w}$ — вектор скорости движения среды, а s — удельная, т. е. отнесенная к единице массы, энтропия), и неконвективной слагающей, которую удобно обозначать в виде $\vec{J}'_S$:

$$\vec{J}_S = \vec{J}'_S + \rho s \vec{w}. \tag{10.4}$$

Часто вектор $\vec{J}'_S$ называют так же, как и $\vec{J}_S$, вектором плотности потока энтропии. С учетом сказанного выражение для $dS^{(\Omega)}$ может быть записано в виде

$$dS^{(\Omega)} = -\int \operatorname{div}\left(\vec{J}'_S + \rho s \vec{w}\right) dV\, d\tau. \tag{10.5}$$

Величину

$$\frac{\partial S^{(\Omega)}}{\partial \tau} = -\int \operatorname{div}\left(\vec{J}'_S + \rho s \vec{w}\right) dV$$

называют *потоком энтропии*.

Поток энтропии может иметь любой как положительный, так и отрицательный знаки в зависимости от значений потока теплоты, потока вещества и потока электрического заряда через ограничивающую систему поверхность. Величину $\partial S^{(i)}/\partial \tau$ называют *производством энтропии*. Учитывая, что энтропия единицы объема равняется ρs (вследствие чего $S^{(i)} = \int \rho s^{(i)}\, dV$) выражение для $\partial S^{(i)}/\partial \tau$ может быть представлено в виде

$$\frac{\partial S^{(i)}}{\partial \tau} = \int \frac{\partial}{\partial \tau} (\rho s)^{(i)}\, dV, \tag{10.6}$$

где $\frac{\partial}{\partial \tau} (\rho s)^{(i)}$ — плотность источника энтропии, равная количеству энтропии, вытекающей наружу из элемента объема dV через единицу площади в единицу времени; ее называют также *локальным производством энтропии*.

Согласно второму началу термодинамики величина $dS^{(i)}$ не может быть отрицательной, т. е. производство энтропии всегда положительно.

Воспользовавшись полученными выражениями для $\partial S^{(\Omega)}/\partial \tau$ и $\partial S^{(i)}/\partial \tau$, можно переписать уравнение (10.2) следующим образом:

$$\frac{\partial S}{\partial \tau} = -\int \operatorname{div}\left(\vec{J}'_S + \rho s \vec{w}\right) dV + \int \frac{\partial}{\partial \tau} (\rho s^{(i)})\, dV$$

или, так как $S = \int \rho s \, dV$,

$$\int \frac{\partial (\rho s)^{(i)} \, dV}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial \tau} \int \rho s^{(i)} \, dV,$$

имеем

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \int \rho s \, dV = -\int \operatorname{div} \left(\vec{J}_S + \rho s \vec{w} \right) dV + \frac{\partial}{\partial \tau} \int \rho s^{(i)} \, dV. \qquad (10.7)$$

Это есть уравнение баланса энтропии; оно показывает, что скорость изменения энтропии системы равна производству энтропии за вычетом потока энтропии по ограничивающей систему поверхности.

Поскольку поток энтропии может иметь как положительное, так и отрицательное значения, а производство энтропии всегда положительно, изменение энтропии системы в единицу времени $\partial S/\partial \tau$ будет положительно или отрицательно в зависимости от соотношения между численными значениями потока энтропии и производства энтропии. Произведение производства энтропии $\partial S^{(i)}/\partial \tau$ на абсолютную температуру системы (или среднюю абсолютную температуру, если система состоит из нескольких частей, имеющих разную температуру) называется *обобщенной диссипативной функцией*

$$\psi = T \frac{\partial S^{(i)}}{\partial \tau}. \qquad (10.8)$$

Обобщенные потоки и обобщенные силы. Рассмотрим замкнутую систему, состояние которой определяется n термодинамическими параметрами $x_1, x_2, \ldots, x_n$ (очевидно, что внутренняя энергия и объем системы не должны входить в число определяющих параметров, поскольку в любом состоянии изолированная система имеет одни и те же внутреннюю энергию и объем). Пусть эти параметры выбраны так, что в равновесном состоянии они равняются нулю (это условие легко выполнить, взяв в качестве параметров их разность в данном и равновесном состояниях); тем самым численная величина каждого из параметров x_j будет характеризовать степень неравновесности данного состояния. С течением времени параметры $x_1, x_2, \ldots, x_n$ будут меняться, причем очевидно, что скорость изменения параметра x_j, т. е. величина $\partial x_j/\partial \tau$, будет зависеть от значений всех параметров:

$$\frac{\partial x_j}{\partial \tau} = \dot{x}_j (x_1, x_2, \ldots, x_n).$$

Если система находится в состоянии, достаточно близком к состоянию равновесия, то значения параметров $x_1, x_2, \ldots, x_n$ будут малы, и поэтому в разложении функции $\dot{x}_j$ в ряд по степеням $x_1, x_2, \ldots, x_n$ можно ограничиться только первыми членами, так что

$$\frac{\partial x_j}{\partial \tau} = \sum_{k=1}^{n} \varepsilon_{jk} x_k,$$

где ε_{jk} — постоянный коэффициент.

Так как энтропия изолированной системы в состоянии равновесия имеет максимум, то все частные производные от S по x_j в состоянии равновесия равняются нулю.

Обозначим величину $-\partial S^{(i)}/\partial x_j$ (в рассматриваемом случае замкнутой системы $S = S^{(i)}$) через X_j, тогда в состоянии равновесия

$$X_1 = 0, \qquad X_2 = 0, \ldots, X_n = 0.$$

Так как любая из производных $\partial S^{(i)}/\partial x_j$ является функцией параметров $x_1, x_2, \ldots, x_n$, то из разложения этой функции в ряд по степеням $x_1, x_2, \ldots, x_n$, учитывая, что в состоянии равновесия $\partial S^{(i)}/\partial x_j = 0$, имеем

$$X_j = -\sum_{k=1}^{n} \beta_{jk} x_k.$$

Здесь коэффициент β_{jk} определяется значением второй производной $\partial^2 S^{(i)}/\partial x_j \partial x_k$ в состоянии равновесия; поэтому $\beta_{jk} = \beta_{kj}$.

Выразим теперь x_j с помощью этих уравнений через $X_1, X_2, \ldots, X_n$ и подставим в уравнение для $\partial x_j/\partial\tau$; в результате получим

$$-\frac{\partial x_j}{\partial \tau} = \sum_{k=1}^{n} \gamma_{jk} X_k. \tag{10.9}$$

Величины γ_{jk} называются *кинетическими коэффициентами*, а также *коэффициентами переноса*; эти коэффициенты симметричны относительно индексов j и k, т. е.

$$\gamma_{jk} = \gamma_{kj}. \tag{10.10}$$

Это равенство, называемое *соотношением взаимности*, составляет содержание теоремы Онзагера.

Доказательство теоремы Онзагера основывается на обратимости динамических законов микромира.

Производную $-\partial x_j/\partial\tau$, где x_j есть термодинамический параметр, называют *обобщенным потоком* и обозначают обычно через J_j, а величину X_j — соответствующей *обобщенной термодинамической силой* (иногда ее называют также термодинамическо-движущей силой).

Следует отметить, что обобщенный поток представляет собой собственно плотность потока и поэтому должен был бы обозначаться через j; сказанное позволит избежать недоразумений, поскольку в дальнейшем сохраняется обозначение J.

Из выражения (10.9) следует, что обобщенный поток выражается линейной комбинацией всех действующих обобщенных термодинамических сил, т. е.

$$J_j = \sum_{k=1}^{k=n} \gamma_{jk} X_k. \tag{10.11}$$

Это означает также, что обобщенные потоки J_j представляют собой частные производные по X_j от некоторой производящей функции $f(X_1, \ldots, X_n)$ (т. е. $J_j = \partial f/\partial X_j$) *, которая квадратична относительно $X_1, X_2, \ldots, X_n$:

$$f = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{k=n} \gamma_{jk} X_j X_k.$$

Но производная по времени от энтропии изолированной системы

$$\frac{\partial S^{(i)}}{\partial \tau} = \sum_{j=1}^{n} \frac{\partial S^{(i)}}{\partial x_j} \cdot \frac{\partial x_j}{\partial \tau} = -\sum_{j=1}^{n} X_j \frac{\partial x_j}{\partial \tau}.$$

Подставив сюда значение $\partial x_j/\partial\tau = -\partial f/\partial X_j$, получим

$$\frac{\partial S^{(i)}}{\partial \tau} = \sum_{j=1}^{n} \frac{\partial f}{\partial X_j} X_j. \tag{10.12}$$

Сравнивая выражения (10.12) и (10.8), убеждаемся, что

$$\psi = T \sum_{j=1}^{n} \frac{\partial f}{\partial X_j} X_j$$

---

* Функцию f также называют диссипативной функцией. В литературе можно встретить помимо приведенного следующее определение обобщенной силы: $X_j = -T\frac{\partial S}{\partial x_j}$.

или, так как на основании теоремы Эйлера для квадратичных функций

$$\sum_{j=1}^{n} \frac{\partial f}{\partial X_j} X_j = 2f,$$

имеем

$$\psi = 2Tf.$$

Таким образом, диссипативная функция

$$\psi = T \sum_{j=1}^{n} \sum_{k=1}^{n} \gamma_{jk} X_j X_k. \tag{10.13}$$

Согласно уравнению (10.11) $\sum_{k=1}^{n} \gamma_{jk} X_k = J_j$; поэтому

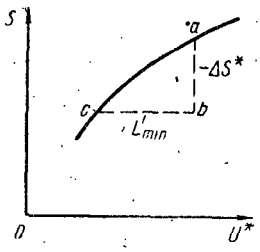


Рис. 10.1. Энтропия изолированной системы S^* как функция состояния внутренней энергии системы

$$\psi = T \sum_{j=1}^{n} J_j X_j \tag{10.14}$$

и соответственно

$$\frac{\partial S^{(i)}}{\partial \tau} = \sum_{j=1}^{n} J_j X_j. \tag{10.15}$$

Если J_j, X_j являются функциями координат, то в выражении (10.15) кроме суммирования по j следует произвести также интегрирование по всему объему системы. Учитывая, что энтропия единицы объема равняется ρs, получим

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \int \rho s^{(i)}\, dV = \int \sum_{j} J_j X_j\, dV. \tag{10.16}$$

Скорость изменения энергии Гиббса и энергии Гельмгольца. Воспользовавшись полученным выше выражением для диссипативной функции $\psi = 2Tf$ и имея в виду, что скорость изменения энтропии изолированной системы $\partial S^{(i)}/\partial \tau$ равняется ψ/T, находим

$$\frac{\partial S^{(i)}}{\partial \tau} = 2f. \tag{10.17}$$

Рассмотрим какое-либо тело, находящееся в окружающей среде, давление p' и температура T' которой постоянны. Энтропия расширенной системы, т. е. тела и окружающей среды, S^* равна сумме энтропий тела и окружающей среды. При равновесии между телом и окружающей средой энтропия S^* является функцией внутренней энергии U^* всей системы (т. е. тела и окружающей среды), изображенной на рис. 10.1 сплошной кривой [1]. Если тело не находится в равновесии с окружающей средой, то его состояние изображается точкой b, лежащей ниже указанной кривой S^* (U^*), поскольку энтропия системы в равновесном состоянии больше, чем в неравновесном. Длина вертикального отрезка ab численно равна разности энтропий системы в равновесном и неравновесном состояниях, отвечающих одному и тому же значению полной энергии системы. Длина горизонтального участка cb численно равна изменению полной энергии системы при обратимом адиабатическом ($S^* = \text{const}$) переходе из состояния c равновесия со средой, соответствующего значению энтропии S^*_c, в состояние b, отвечающее тому же значению энтропии. Но при неизменной энтропии системы убыль внутренней энергии системы $U^*_c - U^*_b$ представляет собой максимальную работу $L_{\max}$,

[1] Так как $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T}$, то кривая монотонная, т. е. S^* возрастает с увеличением U^*.

производимую системой над внешним объектом работы. Так как $-L'_{max} = L'_{min}$, то длина отрезка cb соответствует минимальной работе L'_{min}, которую должен затратить некоторый внешний источник, чтобы перевести тело из состояния c равновесия со средой в рассматриваемое состояние b, характеризующееся тем же самым значением энтропии системы S^*.

Если точка b не очень удалена от точки c, то из рис. 10.1 видно, что $\Delta S^* = S^*_b - S^*_a$,

$$\Delta S^* = -\left(\frac{\partial S^*}{\partial U^*}\right)_V L'_{min}$$

(индекс V у производной поставлен потому, что суммарный объем системы в целом V^*, т. е. тела и окружающей среды, постоянен). Но частная производная $(\partial U^*/\partial S^*)_V$ равна абсолютной температуре системы T' в состоянии равновесия, а L'_{min} согласно выражению (2.97) равняется $\Delta U - T'\Delta S + p'\Delta V$, поэтому

$$\Delta S^* = -\frac{1}{T'}(\Delta U - T'\Delta S + p'\Delta V),$$

где ΔU, ΔS, ΔV — разности между значениями соответственно внутренней энергии, энтропии и объема тела в данном состоянии b и в состоянии равновесия его со средой c.

Значения $S^*_b = S^*_c$ и S^*_a относятся к одному и тому же значению U^* (и, конечно, V^*). Поэтому $\Delta S^* = S^*_b - S^*_a$ представляет собой изменение энтропии замкнутой системы при отклонении от равновесия.

Подставим в уравнение (10.17) для скорости изменения энтропии изолированной системы найденное значение ΔS^*, в результате этого получим

$$\frac{\partial U^{(i)}}{\partial \tau} - T'\frac{\partial S}{\partial \tau} + p'\frac{\partial V}{\partial \tau} = -2T'f.$$

Если отклонение от равновесия происходит при постоянных температуре T' и давлении p' тела, то из полученного выражения следует, что скорость изменения энергии Гиббса тела (поскольку левая часть при $p = p'$, $T = T'$ есть не что иное, как производная от энергии Гиббса Φ)

$$\frac{\partial \Phi^{(i)}}{\partial \tau} = -2T'f. \qquad (10.18)$$

В случае отклонения от равновесия, происходящего при постоянных температуре и объеме, получаем следующее выражение скорости изменения энергии Гельмгольца тела F при $T = \text{const}$, $V = \text{const}$:

$$\frac{\partial F^{(i)}}{\partial \tau} = -2T'f. \qquad (10.19)$$

Минимум производства энтропии в стационарном состоянии. В стационарном состоянии, когда параметры системы поддерживаются неизменными во времени путем обмена с внешней средой энергией (либо веществом, либо и тем и другим одновременно), производство энтропии, отнесенное ко всей системе в целом, является минимальным.

Этот вывод будет вполне очевиден, если рассмотреть уравнение (10.15) для $\partial S^{(i)}/d\tau$. В результате дифференцирования по времени получим

$$\frac{\partial}{\partial \tau}\left(\frac{\partial S^{(i)}}{\partial \tau}\right) = \sum_j \left(J_j \frac{\partial X_j}{\partial \tau} + X_j \frac{\partial J_j}{\partial \tau}\right).$$

Но в стационарном состоянии $\partial J_j/\partial \tau = 0$, $\partial X_j/\partial \tau = 0$, поэтому

$$\frac{\partial}{\partial \tau}\left(\frac{\partial S^{(i)}}{\partial \tau}\right) = 0,$$

т. е. производство энтропии $\partial S^{(i)}/\partial \tau$ имеет в стационарном состоянии экстремальное значение.

То, что здесь должен быть именно минимум, вытекает из следующих простых рассуждений. При «выключении» факторов, обеспечивающих стационарное состояние системы (например, при прекращении обмена энергией или веществом с внешней средой), в ней будет происходить процесс установления равновесия, который всегда сопровождается возрастанием энтропии, бо́льшим, чем при стационарном процессе, из-за увеличения действующих в системе градиентов. Если производить «выключение» этих факторов достаточно медленно, то кривая, вдоль которой меняется во времени величина $\partial S^{(i)}/\partial\tau$, при установлении равновесия будет сколь угодно мало отклоняться от кривой стационарного состояния, а так как при этом $dS^{(i)}$ должно быть всегда положительно, то в стационарном состоянии необходимо, чтобы был минимум, а не максимум производства энтропии.

Таким образом, в стационарном состоянии системы

$$\frac{\partial}{\partial\tau}\left(\frac{\partial S^{(i)}}{\partial\tau}\right)=0,\quad \frac{\partial^2}{\partial\tau^2}\left(\frac{\partial S^{(i)}}{\partial\tau}\right)>0.$$

Феноменологические соотношения. Система линейных уравнений (10.11) и условие взаимности $\gamma_{jk}=\gamma_{kj}$ являются основными соотношениями термодинамики необратимых процессов.

Выражения для обобщенных сил и обобщенных потоков приведены в табл. 10.1. Выводы этих выражений даны ниже.

Неравновесные или необратимые процессы изменения состояния термодинамической системы характеризуются наличием различных потоков, т. е. переносов теплоты, вещества, импульса, электрического заряда и т. п. Каждый из этих потоков (они, как уже отмечалось выше, называются обобщенными) является необратимым и приводит к увеличению энтропии системы, т. е. к производству энтропии.

Любой из потоков обусловлен действием обобщенных термодинамических сил, присущих системе и проявляющихся всякий раз, когда система выводится из состояния равновесия; при этом обобщенные силы стремятся возвратить систему в исходное состояние равновесия. В равновесном состоянии обобщенные силы и обобщенные потоки равняются нулю.

Из выражения для обобщенного потока J_j видно, что перенос какой-либо величины, например массы, определяется не только сопряженной обобщенной силы (прямой эффект), в данном примере градиентом концентрации, но и другими обобщенными силами (перекрестный эффект), в частности градиентом температуры, т. е. совокупным действием всех обобщенных сил одного и того же тензорного ранга. Прямой эффект характеризуется значением кинетического коэффициента с $k=j$, т. е. γ_{jj}; перекрестным эффектам отвечают значения γ_{jk} с $k\neq j$.

Следующее замечание относится к потоку теплоты. Поток теплоты J_Q, как известно, не может быть представлен в виде производной по времени от одного из параметров x_j, определяющих состояние системы. Поэтому в выражения для J_j и ψ следует, вообще говоря, подставлять не вектор потока теплоты $\vec{J}_Q$, а неконвективную составляющую вектора плотности потока энтропии $\vec{J}_S$ или, что эквивалентно, вектор $\vec{J}_Q/T$, называемый обобщенным потоком теплоты [при наличии кроме потока теплоты $\vec{J}_Q$ еще и потока вещества $\vec{J}_D$ вектор $\vec{J}_S$ равняется, как будет ясно из дальнейшего, $\frac{1}{T}\left(\vec{J}_Q-\varphi\vec{J}_D\right)$, а при наличии электрического тока $\frac{1}{T}\left(\vec{J}_Q+\frac{\varphi_0}{e}\vec{j}\right)$, где φ — разность химических потенциалов диффундирующих веществ; φ_0 — разность химических потенциалов, отнесенная к одному носителю электрического заряда; e — элементарный заряд электричества; $\vec{j}$ — плотность электрического тока; под $\vec{J}_Q$ в общем случае понимается суммарный поток теплоты

Таблица 10.1

Обобщенные силы и обобщенные потоки

Явление	Обобщенная сила	Обобщенный поток
Перенос вещества (диффузия)	**Градиент разности химических потенциалов** $\vec{X}_D = -\frac{1}{T}\operatorname{grad}\varphi$ (где $\varphi = \varphi^{I} - \varphi^{II}$) В частных случаях: **градиент концентрации** $\vec{X}_D = -\frac{1}{T}\operatorname{grad} g$ (при $T = \text{const}$, $p = \text{const}$) **градиент давления** $\vec{X}_D = -\frac{1}{T}\operatorname{grad} p$ (при $T = \text{const}$, $g = \text{const}$)	**Плотность диффузионного потока** $\vec{J}_D = -\gamma_D \operatorname{grad}\varphi$ $\gamma_D > 0$
Перенос электрического заряда (электрический ток)	**Градиент электрического потенциала** $\vec{X}_e = -\frac{1}{T}\operatorname{grad}\varphi_e$	**Плотность электрического тока** $\vec{J}_e = -\sigma \operatorname{grad}\varphi_e$ $\sigma > 0$
Перенос теплоты (теплопроводность)	**Градиент температуры** $\vec{X}_Q = -\frac{1}{T^2}\operatorname{grad} T$	**Плотность потока теплоты** $\vec{q} = -\lambda \operatorname{grad} T$ $\lambda > 0$ (при $\vec{J}_D = 0$, $\vec{J}_e = 0$) **Плотность обобщенного потока теплоты** $\vec{q} - \varphi\vec{J}_D$ (при $\vec{J}_D \neq 0$, $\vec{J}_e = 0$)
Перенос вещества в результате химических реакций	**Химическое сродство** $X_R = \alpha_j / T$ $\alpha_j = \sum \frac{\varphi_k, \mu\nu_{kj}}{\mu_k}$	**Скорость химической реакции** (плотность реакционного потока) $\omega_j = \sum_k \frac{\mu_k}{\nu_{kj}} \frac{\partial M_k}{\partial \tau}$
Перенос импульса	**Градиент скорости** $X_{ml} = = -\frac{1}{2T}\left(\frac{\partial w_m}{\partial x_l} + \frac{\partial w_l}{\partial x_m}\right)$	**Плотность потока импульса** (вязкая слагающая) $\Pi'_{ml} = -\eta \times \times \left(\frac{\partial w_m}{\partial x_l} + \frac{\partial w_l}{\partial x_m} - -\frac{2}{3}\delta_{ml}\frac{\partial w_n}{\partial x_n}\right) - -\zeta\delta_{ml}\frac{\partial w_n}{\partial x_n}$ $\eta > 0$; $\zeta > 0$

вследствие теплопроводности и лучеиспускания]. Потоку J_S соответствует та же самая обобщенная сила X_Q, что и J_Q.

Термодинамика необратимых процессов делает возможным феноменологическое рассмотрение неравновесных процессов; такое рассмотрение, как известно, является наиболее общим и плодотворным. По этой причине приведенные выше основные уравнения для J_j и ψ называют *феноменологическими соотношениями термодинамики необратимых процессов*; равенство кинетических коэффициентов $\gamma_{jk} = \gamma_{kj}$ составляет основную теорему термодинамики необратимых процессов.

Эти соотношения связывают значения обобщенных необратимых потоков и диссипативной функции с обобщенными термодинамическими силами, причем зависимости J_j от X_j являются линейными.

Феноменологические соотношения термодинамики необратимых процессов справедливы для состояний, не очень удаленных от равновесных. Действительно, в этих соотношениях, как будет ясно из дальнейшего, содержатся только первые производные скорости, концентрации, температуры и других параметров. Обобщенные силы представляют собой линейные комбинации первых производных, а обобщенные потоки — линейные комбинации обобщенных сил. Но поток может выражаться через первые производные лишь в том случае, если градиенты определяющих величин не очень велики, так что можно пренебречь вторыми и последующими производными; равным образом диссипативная функция, а следовательно, и изменение энтропии по времени выражается линейной комбинацией произведений обобщенных потоков и соответствующих обобщенных сил, т. е. в конечном счете также через первые производные.

Это и означает, что изменение энтропии по сравнению с равновесным значением предполагается не очень большим.

Таким образом, область применения термодинамики необратимых процессов ограничивается не очень большим значением градиентов, определяющих поведение системы термодинамических параметров. С физической точки зрения это означает, что рассматриваемая система допускает раздел на столь большое число частей, что каждая из них может считаться находящейся в локальном равновесии, т. е. в состоянии, практически не отличающемся от равновесного. Вследствие этого становится закономерным применение термодинамических методов для локального описания любой из частей системы.

Из сказанного выше следует, что основной постулат термодинамики необратимых процессов заключается в следующем: *в неравновесной термодинамической системе имеют место линейные соотношения между обобщенными потоками и обобщенными силами одной тензорной размерности; из этих линейных соотношений составляется выражение для изменения энтропии системы во времени.*

Значение термодинамики необратимых процессов состоит в том, что на ее основе можно дать общее описание необратимых процессов, в особенности тех из них, которые сопровождаются переносом теплоты, массы, импульса, электрического заряда.

В этой связи можно сказать, что закон Фурье для теплопроводности, закон Фика для диффузии, уравнение Навье-Стокса для течения вязкой жидкости, законы термоэлектрических явлений и т. п. представляют собой частные случаи общих феноменологических соотношений термодинамики необратимых процессов.

Методы термодинамики необратимых процессов позволяют выявить все возможные эффекты взаимного влияния различных процессов переноса. При этом численные значения кинетических коэффициентов, характеризующих процессы переноса, должны браться из опыта; вследствие условия взаимности экспериментальному определению подлежат не все коэффициенты для перекрестных эффектов, а примерно половина их.

10.3. ОБЩЕЕ ВЫРАЖЕНИЕ ДЛЯ ДИССИПАТИВНОЙ ФУНКЦИИ

Общее выражение для ψ. Диссипативная функция является наиболее общей характеристикой необратимых процессов, протекающих в системе. Согласно выражению (10.14) она может быть представлена в виде суммы произведений обобщенных потоков и обобщенных сил; обобщенные потоки и обобщенные силы представляют собой тензорные величины.

Обобщенная сила данного тензорного вида не может прямо влиять на поток другого тензорного вида (теорема Кюри).[1]

Различают тепловые потоки J_Q, диффузионные потоки J_D, реакционные потоки ω_r (т. е. потоки вещества, образующиеся в результате химических реакций), потоки импульса Π и т. д.; каждый из потоков, входящих в выражение для диссипативной функции, является необратимым, т. е. приводит к возрастанию энтропии.

Если в системе отсутствуют явления, связанные с электризацией и намагниченностью, то диссипативная функция изотропной системы содержит потоки J_Q, J_D, ω_r, Π и согласно выражению (10.14) имеет вид

$$\frac{\psi}{T} = J_Q X_Q + \sum_{j'}^{k} J_{Dj'} X_{Dj'} + \sum_{j=1}^{r} \omega_j X_{R,\,j} + \sum_{m=1}^{m=3} \sum_{l=1}^{l=3} \Pi_{ml} X_{ml},$$

где J_Q — поток теплоты; в дальнейшем обозначается через $\vec{q}$; J_D — диффузионный поток вещества; ω_r — обобщенный поток вещества, обусловленный происходящими в системе химическими реакциями, т. е. реакционный поток; Π_{ml} — необратимая или вязкая составляющая потока импульса; X_Q, X_D, X_R, X_{ml} — соответствующие этим потокам обобщенные силы; величину $X_R T$ называют химическим сродством.

В состоянии полного равновесия системы (напомним, что система находится в полном равновесии, если она термодинамически равновесна и неподвижна) все обобщенные потоки и все обобщенные силы равняются нулю.

Заменив в приведенном выражении диссипативной функции величину ψ согласно уравнению (10.8) на $T\partial S^{(i)}/\partial\tau$, получим

$$\frac{\partial S^{(i)}}{\partial \tau} = J_Q X_Q + \sum_{j'}^{k} J_{Dj'} X_{Dj'} + \sum_{j=1}^{r} \omega_j X_{R,\,j} + \sum_{m=1}^{m=3} \sum_{l=1}^{l=3} \Pi_{ml} X_{ml}. \quad (10.20)$$

Поток теплоты и коэффициент теплопроводности. Найдем сначала выражения для $J_Q = q$ и X_Q. Рассмотрим для этого систему из двух неподвижных тел разной температуры, причем все потоки, кроме потока теплоты, равняются нулю. Пусть температура первого тела равна T^{I}, а второго $T^{\mathrm{II}} < T^{\mathrm{I}}$. Оба тела находятся в тепловом контакте друг с другом и, кроме того, не изолированы от окружающей среды, благодаря чему они могут отдавать или получать от последней теплоту. Теплоемкость обоих тел предполагается настолько большой, что можно не учитывать изменения их температуры в результате обмена теплотой.

Суммарное изменение энтропии обоих тел

$$dS = \frac{dQ'_{\mathrm{I}}}{T^{\mathrm{I}}} + \frac{dQ'_{\mathrm{II}}}{T^{\mathrm{II}}} - dQ^{(i)}\left(\frac{1}{T^{\mathrm{I}}} - \frac{1}{T^{\mathrm{II}}}\right),$$

где dQ'_{I} и dQ'_{II} — количества теплоты, полученной соответственно первым и вторым телом от окружающей среды; $dQ^{(i)}$ — количество теплоты, отданной первым телом второму.

---

[1] Это утверждение строго справедливо для изотропных систем, когда кинетические коэффициенты представляют собой скалярные величины.

Внутреннее изменение энтропии обоих тел за время $d\tau$, т. е. производство энтропии,

$$\frac{\partial S^{(i)}}{\partial \tau} = \frac{T^{\mathrm{I}} - T^{\mathrm{II}}}{T^{\mathrm{I}} T^{\mathrm{II}}} \cdot \frac{\partial Q^{(i)}}{\partial \tau}$$

или, так как $\frac{\partial Q^{(i)}}{\partial \tau} = q\Omega$,

$$\frac{\partial S^{(i)}}{\partial \tau} = -\frac{T^{\mathrm{II}} - T^{\mathrm{I}}}{T^{\mathrm{I}} T^{\mathrm{II}}} q\Omega,$$

где Ω — площадь поверхности раздела тел.

Пусть теперь имеется безграничная среда, температура которой меняется от точки к точке; для простоты примем, что изменение температуры происходит вдоль оси OX. Выделим бесконечно малый объем среды в виде кубика с основанием, параллельным плоскости XOY, и с ребром dx; рассматривая прилегающую к левой грани кубика часть среды как тело с температурой T, а остальную часть как тело с температурой $T + \frac{\partial T}{\partial x} dx$, будем иметь

$$\frac{\partial (\rho s^{(i)})}{\partial \tau} dx^3 = -\frac{q}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial x} dx \right) dx^2$$

(знаки $\vec{q}$ и $\operatorname{grad} T$ согласно второму началу термодинамически взаимно противоположны).

В векторной форме полученное соотношение записывается в следующем виде:

$$\frac{\partial (\rho s^{(i)})}{\partial \tau} = -\vec{q} \frac{\operatorname{grad} T}{T^2}.$$

Согласно общим феноменологическим соотношениям термодинамики необратимых процессов $\partial S^{(i)}/\partial \tau$ равняется произведению обобщенного потока J_j на обобщенную силу X_j; применительно к рассматриваемому случаю

$$\frac{\partial (\rho s^{(i)})}{\partial \tau} = \vec{q} \vec{X}_Q.$$

Из сравнения обоих выражений для $\partial (\rho s^{(i)})/\partial \tau$ следует, что

$$\vec{X}_Q = -\frac{\operatorname{grad} T}{T^2}. \tag{10.21}$$

Так как обобщенный поток теплоты $\vec{q}$ должен быть линейной функцией X_Q, то

$$\vec{q} = -(\gamma_Q T^2) \frac{\operatorname{grad} T}{T^2},$$

причем коэффициент пропорциональности содержит температуру T в квадрате в соответствии с размерностью q.

Обозначив коэффициент γ_Q через λ (λ называют *коэффициентом теплопроводности*), окончательно находим

$$\vec{q} = -\lambda \operatorname{grad} T, \tag{10.22}$$

что совпадает с известным законом Фурье.

Подставив полученные выражения для q и X_Q в уравнение (10.20), получим также

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \int \rho s^{(i)} dV = \int \frac{\lambda (\operatorname{grad} T)^2}{T^2} dV.$$

Интеграл в левой части, равный $\partial S^{(i)}/\partial\tau$, всегда положителен. В другом интеграле величина $(\text{grad } T)^2/T^2$ имеет положительный знак, поэтому $\lambda > 0$, т. е. коэффициент теплопроводности всегда положителен.

Диффузионные потоки. В системе, состоящей из двух (или нескольких) веществ, содержание которых в разных точках системы различно, концентрация каждого из веществ с течением времени изменяется. Изменение состава системы может происходит как за счет макроскопического движения, так и вследствие молекулярного переноса вещества (диффузии).

Диффузия приводит к возникновению диффузионного потока каждого из веществ; плотность диффузионного потока J_D есть количество вещества, переносимого путем диффузии в единицу времени через единицу площади поверхности.

Диффузия является необратимым процессом; прирост энтропии системы в результате диффузии может быть найден из следующих соображений. Пусть два различных вещества, имеющих одинаковую температуру, отделены друг от друга непроницаемой перегородкой. Если убрать эту перегородку, начнется диффузия веществ друг в друга, в результате которой в область, занятую вторым веществом, за время $d\tau$ перейдет масса dG^{I} первого вещества, а в область, занятую первым веществом, — масса dG^{II} второго вещества. Если макроскопическое движение отсутствует [1], то масса вещества в обеих областях не должна изменяться, т. е. $dG^{\text{I}} = -dG^{\text{II}}$. Предположим, далее, что процесс диффузии не сопровождается совершением работы и подводом или отводом теплоты. Тогда изменение энтропии первого вещества

$$dS^{\text{I}} = \frac{dU^{\text{I}} + (pdV)^{\text{I}}}{T} - \frac{\varphi_2^{\text{I}} - \varphi_1^{\text{I}}}{T} dG^{\text{I}},$$

а второго

$$dS^{\text{II}} = \frac{dU^{\text{II}} + (pdV)^{\text{II}}}{T} - \frac{\varphi_2^{\text{II}} - \varphi_1^{\text{II}}}{T} dG^{\text{II}},$$

где φ^{I} и φ^{II} — химические потенциалы соответственно первого и второго веществ, причем индексом «2» отмечено значение φ после диффузии (т. е. после перехода из своей области в область другого вещества), а индексом «1» — начальное, т. е. до диффузии, значение φ.

Изменение энтропии всей системы $dS^{(i)} = dS^{\text{I}} + dS^{\text{II}}$, учитывая, что вследствие сделанных предположений $dU^{\text{I}} + dU^{\text{II}} = 0$, $(p\,dV)^{\text{I}} + (p\,dV)^{\text{II}} = 0$, составит

$$dS^{(i)} = -\frac{\varphi_2^{\text{I}} - \varphi_1^{\text{I}}}{T} dG^{\text{I}} - \frac{\varphi_2^{\text{II}} - \varphi_1^{\text{II}}}{T} dG^{\text{II}}.$$

Рассмотрим теперь одномерную диффузию в безграничной среде постоянной температуры. С помощью рассуждений вполне аналогичных тем, которые были высказаны при рассмотрении теплопроводности, получим

$$\frac{\partial(\rho s^{(i)})}{\partial\tau} = -\frac{\vec{J}_D^{\text{I}}}{T}\,\text{grad}\,\varphi^{\text{I}} - \frac{\vec{J}_D^{\text{II}}}{T}\,\text{grad}\,\varphi^{\text{II}}.$$

Знак «—» у первого и второго членов появился вследствие того, что векторы $\text{grad}\,\varphi$, $\vec{J}_D$ имеют противоположное направление, причем $J_D^{\text{I}} = -\partial G^{\text{I}}/\partial\tau$, $J_D^{\text{II}} = -\frac{\partial G^{\text{II}}}{\partial\tau}$.

Из-за отсутствия макроскопического движения в смеси производная $\partial\rho/\partial\tau$, как это видно из уравнения неразрывности

$$\frac{\partial\rho}{\partial\tau} + \text{div}\,\rho\vec{w} = 0,$$

[1] Для этого достаточно, чтобы обмен происходил через перегородку с мелкими порами.

равняется вследствие условия $\vec{w} = 0$ нулю, и поэтому плотность в каждой точке постоянна:

$$\rho = \rho^{I} + \rho^{II} = \text{const}.$$

Обозначим через g массовую концентрацию первого вещества, тогда

$$G^{I} = gG = \frac{\rho^{I}}{\rho} G; \quad G^{II} = (1-g)\, G = \frac{\rho^{II}}{\rho} G,$$

где $G = G^{I} + G^{II}$.

Из выражений для G^{I} и G^{II} следует, что

$$dG^{I} \cong -dG^{II},$$

и, следовательно, потоки обоих веществ равны по абсолютной величине и противоположны по знаку, т. е.

$$\vec{J}_D^{\,I} = -\vec{J}_D^{\,II}.$$

В дальнейшем величина $\varphi^{I} - \varphi^{II}$ обозначается через φ (φ по смыслу есть химический потенциал первого или «растворенного» вещества в среде, т. е. в смеси или растворе первого и второго веществ), а $\vec{J}_D^{\,I}$ через $\vec{J}_D$, так что выражение для $\partial(\rho s^{(i)})/\partial\tau$ принимает вид

$$\frac{\partial(\rho s^{(i)})}{\partial\tau} = -\vec{J}_D \frac{\operatorname{grad}\varphi}{T}.$$

Согласно общим соотношениям термодинамики необратимых процессов локальное производство энтропии в рассматриваемом случае должно выражаться соотношением

$$\frac{\partial(\rho s^{(i)})}{\partial\tau} = \vec{J}_D \vec{X}_D.$$

Из сопоставления выражений для $\partial(\rho s^{(i)})/\partial\tau$ следует, что

$$\vec{X}_D = -\frac{\operatorname{grad}\varphi}{T}, \tag{10.23}$$

т. е. обобщенная сила при диффузии двух веществ равна частному от деления взятого со знаком «минус» градиента разности химических потенциалов этих веществ на абсолютную температуру [1].

Поток J_D должен быть линейной функцией обобщенной силы X_D, причем коэффициент пропорциональности по соображениям размерности будет содержать температуру в первой степени, т. е.

$$\vec{J}_D = -(\gamma_D T)\frac{\operatorname{grad}\varphi}{T}.$$

Соответственно этому

$$\frac{\partial}{\partial\tau}\int \rho s^{(i)}\, dV = \int \frac{\gamma_D}{T}(\operatorname{grad}\varphi)^2\, dV.$$

Так как интеграл, стоящий в левой части и равный $\partial S^{(i)}/\partial\tau$, всегда положителен, а $(\operatorname{grad}\varphi)^2/T > 0$, то и $\gamma_D > 0$.

---

[1] Де Гроот (см. «Термодинамика необратимых процессов», М., Гостехиздат, 1956) в качестве обобщенных сил принимает $X_Q = \nabla\frac{1}{T}$, $X_D = \nabla\frac{\varphi}{T}$, где φ — химический потенциал. При таком выборе конечные результаты оказываются, понятно, теми же самыми. Однако при этом в X_D в качестве составной части входит $\varphi\nabla\frac{1}{T} = \varphi X_Q$, вследствие чего создается впечатление, что X_D зависит от X_Q. Используемые в тексте выражения для обобщенных сил построены так, чтобы избежать подобного перекрытия.

Полученное выше выражение для $\vec{J}_D$, если учесть, что

$$\operatorname{grad}\varphi = \left(\frac{\partial\varphi}{\partial g}\right)_{p,\,T}\operatorname{grad} g + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial p}\right)_{g,\,T}\operatorname{grad} p$$

(производная $(\partial\varphi/\partial T)_{g,\,T}$ в выражении для $\operatorname{grad}\varphi$ отсутствует, так как температура системы предполагается постоянной), может быть переписано в виде

$$\vec{J}_D = -\gamma_D\left(\frac{\partial\varphi}{\partial g}\right)_{p,\,T}\operatorname{grad} g - \gamma_D\left(\frac{\partial\varphi}{\partial p}\right)_{g,\,T}\operatorname{grad} p.$$

Величину $\frac{\gamma_D}{\rho}\left(\frac{\partial\varphi}{\partial g}\right)_{p,\,T}$ называют *коэффициентом диффузии* и обозначают буквой D:

$$D = \frac{\gamma_D}{\rho}\left(\frac{\partial\varphi}{\partial g}\right)_{p,\,T}.$$

Коэффициент диффузии определяет диффузионный поток в том случае, когда имеется лишь один градиент концентрации.

Из уравнения Гиббса, которое для смеси (раствора) двух веществ, когда $\sum\varphi_k\, dG_k = \varphi G\, dg$, можно переписать в виде

$$T\, ds = du + p\, dv - \varphi\, dg,$$

и выражения для химического потенциала смеси

$$\varphi_\Sigma = u - Ts + pv$$

следует, что

$$\left(\frac{\partial\varphi_\Sigma}{\partial p}\right)_{T,\,g} = v;$$

$$\left(\frac{\partial\varphi_\Sigma}{\partial g}\right)_{T,\,p} = \varphi.$$

Соответственно условию $\partial^2\varphi_\Sigma/\partial g\partial p = \partial^2\varphi_\Sigma/\partial p\partial g$

$$\left(\frac{\partial\varphi}{\partial p}\right)_{T,\,g} = \left(\frac{\partial v}{\partial g}\right)_{T,\,p}.$$

Произведение безразмерной величины

$$\beta_p = \frac{p\left(\frac{\partial v}{\partial g}\right)_{T,\,p}}{\left(\frac{\partial\varphi}{\partial g}\right)_{T,\,p}},$$

зависящей лишь от термодинамических свойств веществ, на коэффициент диффузии D, т. е. величину $\beta_p D$, называют *коэффициентом бародиффузии*. Коэффициент бародиффузии определяет диффузионный поток при наличии одного градиента давления.

Из полученных выше соотношений для изотермической системы следует, что при диффузии обобщенная сила и обобщенный диффузионный поток составляют:

$$\left.\begin{aligned}\vec{X}_D &= -\frac{\operatorname{grad}\varphi}{T};\\ \vec{J}_D &= -\rho D\left(\operatorname{grad} g + \frac{\beta_p}{p}\operatorname{grad} p\right).\end{aligned}\right\} \qquad (10.24)$$

Коэффициент диффузии D всегда положителен. Это вытекает из ранее полученного условия $\gamma_D > 0$ и из термодинамического неравенства $(\partial\varphi/\partial g)_{p,\,T} > 0$, характеризующего устойчивость раствора (смеси.)

Отметим, что так как в критической точке раствора двух веществ $(\partial\varphi/\partial g)_{p,T} = 0$, то коэффициент диффузии в критической точке должен равняться нулю.

Рассмотрим теперь диффузионные потоки в неизотермической системе. В такой системе наряду с диффузионными потоками имеется также поток теплоты. Проведя те же рассуждения, что и при определении прироста энтропии в результате чистой диффузии, получим для двух веществ разной температуры

$$dS^{(i)} = \left(\frac{dU + p\,dV}{T}\right)^{\mathrm{I}} + \left(\frac{dU + p\,dV}{T}\right)^{\mathrm{II}} - d\left(\frac{\varphi}{T}\right)^{\mathrm{I}} dG^{\mathrm{I}} - d\left(\frac{\varphi}{T}\right)^{\mathrm{II}} dG^{\mathrm{II}},$$

где $d\left(\frac{\varphi}{T}\right)^{\mathrm{I}} = \frac{\varphi_2^1}{T_2} - \frac{\varphi_1^1}{T_1}$ представляет собой изменение отношения химического потенциала первого вещества к абсолютной температуре при диффузионном переходе из области первого вещества в область второго вещества; $(dU + p\,dV)^{\mathrm{I}}$ или $-(dU + p\,dV)^{\mathrm{II}}$ вследствие предположения об адиабатичности процесса и равенстве нулю работы системы есть количество теплоты $dQ^{(i)}$, переданной одним веществом другому.

Диффузионный поток вместе с веществом переносит и энтропию; за единицу времени через единицу площади поверхности, перпендикулярной к направлению диффузионного потока, переносится количество энтропии, равное $-\varphi J_D/T$, где $\varphi = \varphi^{\mathrm{I}} - \varphi^{\mathrm{II}}$ — разность химических потенциалов первого и второго веществ.

Соответственно этому неконвективная составляющая вектора плотности потока энтропии будет состоять из вектора $\vec{q}/T$, связанного с потоком теплоты (причем под $\vec{q}$ в общем случае понимается поток теплоты как от теплопроводности, так и от лучеиспускания), и вектора $-\varphi\vec{J}_D/T$, т. е.

$$\vec{J}'_S = \frac{1}{T}\left(\vec{q} - \varphi\vec{J}_D\right). \qquad (10.25)$$

При переходе к сплошной среде, состав и температура которой меняются от точки к точке, т. е. представляют собой непрерывные функции координат, выражение для локального производства энтропии приводится к виду

$$\frac{\partial(\rho s^{(i)})}{\partial\tau} = -\left(\vec{q} - \varphi\vec{J}_D\right)\frac{\operatorname{grad} T}{T^2} - \vec{J}_D\frac{\operatorname{grad}\varphi}{T},$$

где $-\frac{1}{T^2}\operatorname{grad} T$ есть, как это было показано ранее, обобщенная сила $\vec{X}_Q$; вектор $\vec{q} - \varphi\vec{J}_D$ согласно выражению (10.25) представляет собой обобщенный вектор плотности потока теплоты; будучи поделен на абсолютную температуру, он дает неконвективную составляющую вектора плотности потока энтропии $\vec{J}'_S$.

Воспользуемся общим выражением (10.11) для обобщенного потока. В рассматриваемом случае неизотермической системы, состоящей из двух различных веществ, имеется обобщенный поток вещества $\vec{J}_D$ и обобщенный поток теплоты $\vec{q} - \varphi\vec{J}_D$; обобщенные силы суть $\vec{X}_Q = -\frac{1}{T^2}\operatorname{grad} T$ и $\vec{X}_D = -\frac{1}{T}\operatorname{grad}\varphi$.

На основании выражения (10.11) должно быть

$$\vec{J}_D = -(\gamma_D T)\frac{\operatorname{grad}\varphi}{T} - (\gamma_{D,Q}T^2)\frac{\operatorname{grad} T}{T^2};$$

$$\vec{q} - \varphi\vec{J}_D = -(\gamma_{Q,D}T)\frac{\operatorname{grad}\varphi}{T} - (\gamma_Q T^2)\frac{\operatorname{grad} T}{T^2}.$$

Из полученных уравнений для $\vec{J}_D$ и $\vec{q} - \varphi\vec{J}_D$ видно, что диффузионный поток зависит не только от градиента концентрации, но и от градиента температуры (эффект Соре). Равным образом поток теплоты зависит как от градиента температуры, так и от градиента концентрации (эффект Дюфура). Другими словами, каждый из потоков зависит от обоих градиентов — концентрации и температуры.

Вследствие симметрии кинетических коэффициентов $\gamma_{D,Q}T^2 = \gamma_{Q,D}T$, т. е.

$$\gamma_{Q,D} = \gamma_{D,Q}T.$$

Поэтому

$$\left.\begin{aligned} \vec{J}_D &= -\gamma_D \operatorname{grad}\varphi - \gamma_{D,Q}\operatorname{grad}T; \\ \vec{q} - \varphi\vec{J}_D &= -\gamma_{D,Q}T\operatorname{grad}\varphi - \gamma_Q \operatorname{grad}T. \end{aligned}\right\} \qquad (10.26)$$

Подставив значение $\operatorname{grad}\varphi$ из первого уравнения во второе, получим следующее выражение для $\vec{q}$:

$$\vec{q} = -\left(\gamma_Q - \frac{\gamma_{D,Q}^2 T}{\gamma_D}\right)\operatorname{grad}T + \left(\varphi + \frac{\gamma_{D,Q}T}{\gamma_D}\right)\vec{J}_D.$$

В том случае, когда диффузионные потоки отсутствуют, т. е. $\vec{J}_D = 0$, из первого уравнения (10.26) следует, что

$$-\gamma_D \operatorname{grad}\varphi - \gamma_{D,Q}\operatorname{grad}T = 0.$$

Это дифференциальное уравнение определяет связь между концентрацией и температурой смеси (раствора) двух веществ в случае отсутствия диффузии, т. е. при чистой теплопроводности.

В случае чистой теплопроводности

$$\vec{q} = -\left(\gamma_Q - \frac{\gamma_{D,Q}^2 T}{\gamma_D}\right)\operatorname{grad}T,$$

где величина

$$\gamma_Q - \frac{\gamma_{D,Q}^2 T}{\gamma_D} = \lambda_\Sigma$$

есть *коэффициент теплопроводности смеси* (раствора) двух веществ. Чтобы убедиться в положительном знаке λ_Σ, подставим значения обобщенных потоков и обобщенных сил при чистой теплопроводности (т. е. $\vec{J}_D = 0$, $\vec{q} = -\lambda_\Sigma \operatorname{grad}T$) в выражение (10.15) для $\partial(\rho s^{(i)})/\partial\tau$.

В результате получим

$$\int \frac{\partial(\rho s^{(i)})}{\partial\tau}\,dV = \int \lambda_\Sigma \left(\frac{\operatorname{grad}T}{T}\right)^2 dV.$$

Так как $\int \frac{\partial(\rho s^{(i)})}{\partial\tau}\,dV > 0$, то и $\lambda_\Sigma > 0$.

Если в уравнениях (10.26) подставить вместо $\operatorname{grad}\varphi$ его значение, равное $(\partial\varphi/\partial g)_{p,T}\operatorname{grad}g + (\partial\varphi/\partial T)_{g,p}\operatorname{grad}T + (\partial\varphi/\partial p)_{g,T}\operatorname{grad}p$, то получим

$$\vec{J}_D = -\rho D\left(\operatorname{grad}g + \frac{\beta_p}{p}\operatorname{grad}p + \frac{\beta_T}{T}\operatorname{grad}T\right);$$

$$\vec{q} = \left(\varphi + \beta_T\left(\frac{\partial\varphi}{\partial g}\right)_{p,T} - T\left(\frac{\partial\varphi}{\partial T}\right)_{g,p}\right)\vec{J}_D - \lambda_\Sigma \operatorname{grad}T.$$

Безразмерная величина

$$\beta_T = \frac{\gamma_D T}{\rho D}\left(\frac{\partial\varphi}{\partial T}\right)_{g,p} + \frac{\gamma_{D,Q}T}{\rho D}$$

называется *термодиффузионным отношением*; в отличие от ранее рассмотренной безразмерной величины β_p, которая целиком определяется только термодинамическими свойствами вещества, величина β_T зависит еще и от кинетических коэффициентов. Произведение $\beta_T D$ называется *коэффициентом термодиффузии*; этот коэффициент определяет диффузионный поток, обусловленный градиентом температуры.

Как коэффициент бародиффузии $\beta_p D$, так и коэффициент термодиффузии $\beta_T D$ могут иметь и положительное, и отрицательное значения; при $g = 0$ и $g = 1$, т. е. в чистом веществе, эти коэффициенты, естественно, равняются нулю.

Предположим, что в среде, состав и температура которой меняются от точки к точке, градиент давления пренебрежимо мал, а концентрация и температура меняются незначительно, так что все коэффициенты в выражениях для $\vec{J}_D$ и $\vec{q} - \varphi\vec{J}_D$ могут считаться постоянными. Если, кроме того, в жидкости нет макроскопического движения (за исключением того незначительного движения, которое вызвано наличием градиентов температуры и концентрации и которое при малых значениях последних может не приниматься во внимание), то на основании закона сохранения вещества и баланса энтропии имеем, учитывая, что $\rho = \text{const}$,

$$\rho \frac{\partial g}{\partial \tau} + \operatorname{div}\vec{J}_D = 0; \quad \rho T \frac{\partial s}{\partial \tau} + \operatorname{div}\left(\vec{q} - \varphi\vec{J}_D\right) = 0.$$

Подставив сюда значения $\vec{J}_D$ и $\vec{q} - \varphi\vec{J}_D$, равные при $\operatorname{grad} p = 0$

$$\vec{J}_D = -\rho D\left(\operatorname{grad} g + \frac{\beta_T}{T}\operatorname{grad} T\right);$$

$$\vec{q} - \varphi\vec{J}_D = \left(\beta_T\left(\frac{\partial\varphi}{\partial g}\right)_{p,\,T} - T\left(\frac{\partial\varphi}{\partial T}\right)_{p,\,g}\right)\vec{J}_D,$$

получим

$$\rho\frac{\partial g}{\partial\tau} - \rho D\left(\Delta g + \frac{\beta_T}{T}\Delta T\right) = 0;$$

$$\rho T\frac{\partial s}{\partial\tau} - \left[\beta_T\left(\frac{\partial\varphi}{\partial g}\right)_{p,\,T} - T\left(\frac{\partial\varphi}{\partial T}\right)_{p,\,g}\right]\rho\frac{\partial g}{\partial\tau} - \lambda_\Sigma\Delta T = 0,$$

где

$$\Delta = \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_m^2}.$$

Представим производную $\frac{\partial s}{\partial\tau}$ в виде

$$\frac{\partial s}{\partial\tau} = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{p,\,g}\frac{\partial T}{\partial\tau} + \left(\frac{\partial s}{\partial g}\right)_{p,\,T}\frac{\partial g}{\partial\tau},$$

причем $(\partial s/\partial T)_{p,\,g} = c_p/T$. Из равенства

$$d\varphi_\Sigma = -s dT + v dp + \varphi dg,$$

учитывая, что $d\varphi_\Sigma$ есть полный дифференциал и, следовательно, $\frac{\partial^2\varphi_\Sigma}{\partial T\,\partial g} = \frac{\partial^2\varphi_\Sigma}{\partial g\,\partial T}$, имеем

$$\left(\frac{\partial s}{\partial g}\right)_{p,\,T} = -\left(\frac{\partial\varphi}{\partial T}\right)_{p,\,g}.$$

Соответственно

$$\frac{\partial s}{\partial\tau} = \frac{c_p}{T}\frac{\partial T}{\partial\tau} - \left(\frac{\partial\varphi}{\partial T}\right)_{p,\,g}\frac{\partial g}{\partial\tau}.$$

Подставив это значение $\partial s/\partial\tau$ во второе из полученных выше уравнений, найдем

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial \tau} - \rho\beta_T \left(\frac{\partial \varphi}{\partial g}\right)_{p,\,T} \frac{\partial g}{\partial \tau} - \lambda_\Sigma \Delta T = 0.$$

Таким образом, распределение концентраций и температур в среде определяется следующими двумя уравнениями:

$$\frac{\partial g}{\partial \tau} = D\left(\Delta g + \frac{\beta_T}{T}\Delta T\right);$$

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = \frac{\beta_T}{c_p}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial g}\right)_{p,\,T} \frac{\partial g}{\partial \tau} + \varkappa \Delta T,$$

где $\varkappa = \lambda_\Sigma/c_p\gamma$ — температуропроводность среды.

При $g \to 0$ коэффициент диффузии D стремится к некоторой постоянной величине, а термодиффузионное отношение β_T — к нулю. Из этого следует, что при достаточно малых концентрациях, т. е. при $g \ll 1$, в уравнениях для $\partial g/\partial\tau$ и $\partial T/\partial\tau$ можно пренебречь членами, содержащими β_T, тогда

$$\frac{\partial g}{\partial \tau} = D\Delta g; \quad \frac{\partial T}{\partial \tau} = \varkappa \Delta T.$$

Первое из этих уравнений представляет собой уравнение Фика для диффузии, а второе — уравнение Фурье для теплопроводности.

Итак, исходя из общих феноменологических соотношений термодинамики необратимых процессов получены уравнения для теплопроводности и диффузии, совпадающие с уравнениями Фурье и Фика.

Уравнения Фурье и Фика, как известно из физики, являются экспериментальными законами. В связи с этим приведенные выше результаты следует рассматривать не как теоретическое обоснование этих законов (поскольку исходные феноменологические соотношения сформулированы с учетом этих, а также ряда других экспериментальных, законов, т. е. фактически включают в себя эти последние), а как свидетельство общности методов термодинамики необратимых процессов и правильности выводов, получаемых с их помощью.

Электрический ток. Электрический ток представляет собой поток электрических зарядов; его величина характеризуется плотностью электрического тока.

При наличии электрического заряда химический потенциал равен сумме $\varphi + \rho_e\varphi_e$, где φ — обычный химический потенциал, φ_e — потенциал электрического поля, а ρ_e — заряд единицы массы вещества. Ранее, при рассмотрении диффузии, мы убедились, что обобщенная сила составляется из $-\frac{1}{T}$ и $\operatorname{grad}\varphi$. Из этого ясно, что обобщенная сила, определяющая перенос электрического заряда,

$$\vec{X}_e = -\frac{1}{T}\operatorname{grad}\varphi_e, \tag{10.27}$$

а плотность электрического тока

$$\vec{J}_e = -\sigma \operatorname{grad}\varphi_e, \tag{10.28}$$

где σ — коэффициент электропроводности.

Локальное производство энтропии, обусловленное электрическим током,

$$\frac{\partial(\rho s^{(i)})}{\partial \tau} = \frac{\sigma}{T}(\operatorname{grad}\varphi_e)^2.$$

Из этого видно, что σ есть положительная величина.

Термоэлектрические явления будут рассмотрены в § 10.5.

Скорость реакции и химическое сродство. Предположим, что в некотором резервуаре, который может обмениваться с окружающей средой теплотой и работой (но не веществом), находятся n реагентов, между которыми возможно r химических реакций; давление и температура в резервуаре предполагаются постоянными, а концентрация веществ повсюду одинаковой.

Величину

$$\omega_j = \sum_{k=1}^{n} \frac{\mu_k}{\nu_{kj}} \cdot \frac{\partial M_k}{\partial \tau} \tag{10.29}$$

(где μ — молекулярная масса, ν — стехиометрический коэффициент реакции) называют скоростью j-й реакции.

Подставив в уравнение Гиббса

$$T\,dS = dU + p\,dV + \sum_{k=1}^{n} \varphi_{k\mu}\,dM_k$$

значение dM_k из выражения (10.29) получим

$$T\frac{\partial S}{\partial \tau} = \frac{\partial U}{\partial \tau} + p\frac{\partial V}{\partial \tau} - \sum_{j=1}^{r}\sum_{k=1}^{n} \varphi_{k,\mu}\omega_j \frac{\nu_{kj}}{\mu_k}.$$

Величину

$$\alpha_j = -\sum_{k=1}^{n} \frac{\varphi_{k,\mu}\nu_{kj}}{\mu_k} \tag{10.30}$$

называют химическим сродством j-й реакции. Тогда

$$T\frac{\partial S}{\partial \tau} = \frac{\partial U}{\partial \tau} + p\frac{\partial V}{\partial \tau} + \sum_{j=1}^{r} \omega_j \alpha_j.$$

Величина $dU + pdV$ представляет собой изменение энтропии за счет взаимодействия с окружающей средой. Поэтому

$$T\frac{\partial S^{(i)}}{\partial \tau} = \sum_{j=1}^{r} \omega_j \alpha_j.$$

Сравнивая полученное значение $T\frac{\partial S^{(i)}}{\partial \tau}$ с выражением (10.20), убеждаемся, что в случае химических реакций частное от деления химического сродства на абсолютную температуру α_j/T является обобщенной силой X_{Rj}; скорость реакции ω_j — соответствующим реакционным потоком.

Уместно подчеркнуть, что химические реакции не связаны с образованием потоков вещества или теплоты; при наличии химических реакций выражения для потоков вещества и теплоты имеют тот же вид, что и при отсутствии химических реакций.

Поток импульса. В выражение (10.20) для $\frac{\partial S^{(i)}}{\partial \tau}$ входит произведение $\Pi_{ml}X_{ml}$, где Π_{ml} — необратимая или вязкая составляющая плотности потока импульса. Чтобы найти выражение для Π_{ml} и X_{ml}, примем во внимание, что диссипация энергии движущейся жидкости происходит в тех областях потока, где отдельные части жидкости движутся с различной скоростью, т. е. там, где градиент скорости отличен от нуля. Так как градиент скорости предполагается не очень большим, то количество диссипирующей в единице объема за единицу времени кинетической энергии, т. е. величина $-\frac{\partial E_{кин}}{\partial \tau}$, должно представлять собой квадрат линейных комбинаций произ-

водных $\frac{\partial w_m}{\partial x_l}$. Действительно, между $\frac{\partial E_{кин}}{\partial \tau}$ и $\frac{\partial (\rho s^{(i)})}{\partial \tau}$ существует следующее очевидное соотношение:

$$T \frac{\partial (\rho s^{(i)})}{\partial \tau} = - \frac{\partial E_{кин}}{\partial \tau},$$

откуда следует, что $- \frac{\partial E_{кин}}{\partial \tau}$ является величиной существенно положительной и поэтому может выражаться только через квадрат линейных комбинаций производных $\frac{\partial w_m}{\partial x_l}$.

В выражении для $- \frac{\partial E_{кин}}{\partial \tau}$, далее, не должно содержаться постоянного члена, поскольку при $\vec{w} = \text{const}$ диссипации энергии не происходит.

Если учесть, кроме того, что при вращении жидкости как целого вокруг оси с угловой скоростью ω диссипация энергии отсутствует, хотя координаты и скорости какой-либо точки жидкости меняются соответственно уравнениям (когда вектор ω направлен по оси OY, а R — расстояние от точки до оси)

$$x = R \cos \omega \tau; \quad z = R \sin \omega \tau;$$

$$w_x = -R\omega \sin \omega \tau; \quad w_z = R\omega \sin \omega \tau,$$

приводящим к не равным нулю значениям $\partial w_x/\partial z$ и $\partial w_z/\partial x$, но зато к равенству

$$\frac{\partial w_x}{\partial z} + \frac{\partial w_z}{\partial x} = 0,$$

то будет ясно, что наиболее общей линейной комбинацией производных $\partial w_m/\partial x_l$, входящих в выражение для $-\partial E_{кин}/\partial \tau$, является сумма $\partial w_m/\partial x_l + \partial w_l/\partial x_m$. Соответственно этому

$$- \frac{\partial E_{кин}}{\partial \tau} = \sum_{m,\, l} \gamma_\nu \left(\frac{\partial w_m}{\partial x_l} + \frac{\partial w_l}{\partial x_m} \right)^2,$$

где γ_ν — некоторый коэффициент, не зависящий от производных $\partial w_m/\partial x_i$.

Выделим в потоке жидкости какой-либо элемент ее и проследим, как меняются размеры этого элемента по мере движения жидкости. Если жидкость несжимаема, то выделенный элемент будет перекашиваться, причем объем элемента будет оставаться неизменным. Наоборот, в сжимаемой жидкости возможно такое движение, при котором форма элемента, несмотря на изменение его объема, будет сохраняться, как это имеет место, например, при равномерном во все стороны расширении или сжатии.

Правая часть выражения для $-\partial E_{кин}/\partial \tau$ должна описывать оба эти случая. Так как при движении с сохранением формы

$$\frac{\partial w_x}{\partial x} = \frac{\partial w_y}{\partial y} = \frac{\partial w_z}{\partial z},$$

а величина $-\partial E_{кин}/\partial \tau$ равна сумме всех возможных произведений $\partial w_m/\partial x_l$ и $\partial w_l/\partial x_l$, то рассматриваемое движение дает в выражение $-\partial E_{кин}/\partial \tau$ вклад, пропорциональный $(\operatorname{div} \vec{w})^2$. Деформация формы, как легко убедиться, вносит в величину $-\partial E_{кин}/\partial \tau$ вклад, пропорциональный

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\partial w_m}{\partial x_l} + \frac{\partial w_l}{\partial x_m} - \frac{2}{3} \delta_{ml} \frac{\partial w_n}{\partial x_n} \right)^2.$$

Действительно,

$$- \frac{\partial E_{кин}}{\partial \tau} = \sum_{m,\, l} \gamma_\nu \left(\frac{\partial w_m}{\partial x_l} + \frac{\partial w_l}{\partial x_m} \right)^2,$$

но сумма

$$\sum_{m,\,l}\frac{1}{2}\left(\frac{\partial w_m}{\partial x_l}+\frac{\partial w_l}{\partial x_m}-\frac{2}{3}\delta_{ml}\frac{\partial w_n}{\partial x_n}\right)^2$$

при $m = l$ обращается в нуль, когда l принимает все значения от 1 до 3; поэтому

$$\sum_{m,\,l}\frac{1}{2}\left(\frac{\partial w_m}{\partial x_l}+\frac{\partial w_l}{\partial x_m}-\frac{2}{3}\delta_{ml}\frac{\partial w_n}{\partial x_n}\right)^2=\sum_{m,\,l\neq m}\left(\frac{\partial w_m}{\partial x_l}+\frac{\partial w_l}{\partial x_m}\right)^2,$$

причем l в левой части принимает значение m, а в правой части l не равняется m (в дальнейшем знак суммы опускается) [1].

Таким образом, должно быть

$$-\frac{\partial E_{кин}}{\partial \tau}=\frac{\eta}{2}\left(\frac{\partial w_m}{\partial x_l}+\frac{\partial w_l}{\partial x_m}-\frac{2}{3}\delta_{ml}\frac{\partial w_n}{\partial x_n}\right)^2+\zeta(\operatorname{div}\vec{\omega})^2. \qquad (10.31)$$

Первый член правой части, как это легко проверить, может быть представлен в виде [2]

$$\eta\frac{\partial w_m}{\partial x_l}\left(\frac{\partial w_m}{\partial x_l}+\frac{\partial w_l}{\partial x_m}-\frac{2}{3}\delta_{ml}\frac{\partial w_n}{\partial x_n}\right),$$

а второй — в виде

$$\zeta\frac{\partial w_m}{\partial x_l}\delta_{ml}\frac{\partial w_n}{\partial x_n}.$$

Величина η называется *коэффициентом сдвиговой вязкости* или просто *вязкости*, а ζ — *коэффициентом объемной вязкости*; из дальнейшего будет ясно, что η и ζ имеют положительный знак. Значения вязкости различных веществ приведены в табл. 10.2.

Таблица 10.2

Вязкость жидкостей и газов

Вещество	T °К	Вязкость $\eta\cdot10^5$ в *н·сек/м²*	Объемная вязкость $\zeta\cdot10^5$ в *н·сек/м²*	Вещество	T °К	Вязкость $\eta\cdot10^5$ в *н·сек/м²*	Объемная вязкость $\zeta\cdot10^5$ в *н·сек/м²*
Аргон	100	0,839	—	Ртуть	298	15 100	6 040—12 080
Азот	300	2,269	—	Натрий	373	6 860	10 290—17 150
Водяной пар	925	0,92	—	Калий	348	5 060	2 025—5 060
				Галлий	303	20 100	8 040—16 080
Вода (ж)	273	178,7	—	Олово	513	19 100	48 750—86 050
Бензол	298	60,28	—	Свинец	613	21 200	33 920—55 120
Глицерин	298	94 500	—				

[1] Напомним, что $\delta_{ml} = 0$ при $m \neq l$ и $\delta_{ml} = 1$ при $m = l$.

[2] Как нетрудно убедиться, при m и n, принимающих все значения от 1 до 3, справедливы следующие тождества:

$$\frac{2}{3}\delta_{ml}\frac{\partial w_n}{\partial x_n}=2\frac{\partial w_n}{\partial x_n};$$

$$\frac{2}{3}\cdot\frac{\partial w_m}{\partial x_l}\delta_{ml}\frac{\partial w_n}{\partial x_n}=\frac{2}{3}\left(\frac{\partial w_n}{\partial x_n}\right)^2;$$

$$\frac{2}{3}\delta_{ml}\frac{\partial w_l}{\partial x_m}\cdot\frac{\partial w_n}{\partial x_n}=2\left(\frac{\partial w_n}{\partial x_n}\right)^2; \qquad \left(\frac{\partial w_m}{\partial x_l}\right)^2=\left(\frac{\partial w_l}{\partial x_m}\right)^2.$$

Введем обозначение:

$$\Pi'_{ml} = -\eta\left(\frac{\partial w_m}{\partial x_l} + \frac{\partial w_l}{\partial x_m} - \frac{2}{3}\delta_{ml}\frac{\partial w_n}{\partial x_n}\right) - \zeta\delta_{ml}\frac{\partial w_n}{\partial x_n}. \qquad (10.32)$$

Тогда выражение для $-\partial E_{кин}/\partial\tau$ может быть переписано следующим образом:

$$-\int \frac{\partial E_{кин}}{\partial\tau}\,dV + \int \Pi'_{ml}\frac{\partial w_m}{\partial x_l}\,dV = 0. \qquad (10.33)$$

Но

$$\Pi'_{ml}\frac{\partial w_m}{\partial x_l} = \operatorname{div}(\overrightarrow{\Pi' w}) - w_m\frac{\partial \Pi'_{ml}}{\partial x_l}. \qquad (10.34)$$

Здесь через $(\overrightarrow{\Pi' w})$ обозначен вектор с компонентами $\Pi'_{ml}w_m$ (чтобы убедиться в этом, нужно проделать соответствующие выкладки, полагая вначале индекс m неизменным, а индекс l — пробегающим значения 1, 2, 3).

Из выражения для $-\partial E_{кин}/\partial\tau$ следует, что размерность величины Π'_{ml} такая же, как размерность плотности потока импульса [размерность $\partial E_{кин}/\partial\tau$ равняется $кг/(м\cdot сек^3)$, размерность dw/dx есть $1/сек$; поэтому величина Π'_{ml} имеет размерность $кг/(м\cdot сек^2)$].

Так как

$$\int \operatorname{div}(\overrightarrow{\Pi' w})\,dV = \int (\overrightarrow{\Pi' w})\,d\vec{\Omega},$$

то ясно, что в выражение для $-\partial E_{кин}/\partial\tau$, а следовательно, и в выражение для вектора плотности потока энергии входит член $(\overrightarrow{\Pi' w})$, обусловленный процессами внутреннего трения. Но поток энергии равняется потоку импульса, умноженному на скорость. Таким образом, Π'_{ml} представляет собой необратимую составляющую плотности потока импульса, связанную с действием сил вязкости.

В выражении (10.32) для Π'_{ml} индексы m, l, n принимают все возможные значения от 1 до 3; поэтому имеется девять значений необратимой составляющей плотности потока импульса, причем вследствие условия $\Pi'_{ml} = \Pi'_{lm}$ шесть из них попарно одинаковы. Таким образом, величина Π'_{ml} определяется девятью числами, из которых только шесть различны, что свидетельствует о тензорном характере ее. Величина $-\Pi'_{ml}$ называется *вязким тензором напряжений* (как следует из сказанного выше, этот тензор является симметричным).

Заметим, что диагональные компоненты вязкого тензора напряжений имеют разное значение в зависимости от того, происходят или не происходят в движущейся среде химические реакции; в дальнейшем предполагается, что реакций нет.

Найдем теперь приращение энтропии системы, обусловленное действием сил вязкости.

Выражение для $-\partial E_{кин}/\partial\tau$ может быть преобразовано, как в этом легко убедиться, к следующему виду:

$$-\frac{\partial E_{кин}}{\partial\tau} = -\frac{1}{2}\Pi'_{ml}\left(\frac{\partial w_m}{\partial x_l} + \frac{\partial w_l}{\partial x_m}\right).$$

Воспользовавшись этим выражением, получим

$$\int \frac{\partial(\rho s^{(i)})}{\partial\tau}\,dV = -\int \frac{1}{2T}\Pi'_{ml}\left(\frac{\partial w_m}{\partial x_l} + \frac{\partial w_l}{\partial x_m}\right)dV. \qquad (10.35)$$

Сравнивая полученное выражение для $\partial(\rho s^{(i)})/\partial\tau$ с общим феноменологическим соотношением (10.20) и имея в виду, что Π'_{ml} есть плотность потока импульса, находим, что обобщенная сила

$$X_{ml} = -\frac{1}{2T}\left(\frac{\partial w_m}{\partial x_l} + \frac{\partial w_l}{\partial x_m}\right). \qquad (10.36)$$

Выражение для $\int \frac{\partial (\rho s^{(i)})}{\partial \tau} dV$ может быть на основании уравнения (10.31) представлено также в виде

$$\int \frac{\partial (\rho s^{(i)})}{\partial \tau} dV = \int \frac{\eta}{2T} \left(\frac{\partial w_m}{\partial x_l} + \frac{\partial w_l}{\partial x_m} - \frac{2}{3} \delta_{ml} \frac{\partial w_n}{\partial x_n} \right)^2 dV + \int \frac{\zeta}{T} (\operatorname{div} \vec{w})^2 dV . \quad (10.37)$$

Так как $\int \frac{\partial (\rho s^{(i)})}{\partial \tau} dV > 0$, а в каждом из интегралов правой части подынтегральное выражение может быть не равным нулю при равенстве другого интеграла нулю, то каждый из этих интегралов должен быть положителен. Из этого следует, что оба коэффициента η и ζ положительные величины.

Заметим, что величину $\eta' = \eta + \frac{2}{3} \zeta$ называют *вторым коэффициентом вязкости*; так как η и ζ положительны, то и $\eta' > 0$.

Обобщенная сила X_{ml}, так же как и Π'_{ml}, является тензорной величиной. Поскольку обобщенная сила определяет обобщенный поток только того же тензорного вида, что и она сама (линейная комбинация обобщенных сил, определяющая обобщенный поток, содержит обобщенные силы одного и того же тензорного ранга), то ясно, что обобщенная сила $\vec{X}_Q$, представляющая собой вектор, не может влиять на Π'_{ml}. Другими словами, независимо от того, постоянна температура жидкости или меняется от точки к точке, выражение для Π'_{ml} остается тем же самым, т. е. поток импульса не зависит прямо от градиента температуры и определяется только градиентом скорости.

Исходя из полученного выражения необратимой составляющей плотности потока импульса и имея в виду, что обратимая составляющая плотности потока импульса равна $p\delta_{ml} + \rho w_m w_l$, можно вывести уравнение движения вязкой жидкости; оно имеет вид

$$\frac{\partial (\rho w_m)}{\partial \tau} = - \frac{\partial \Pi_{ml}}{\partial x_l} + \rho F_m, \quad (10.38)$$

где F_m — компонента массовой (т. е. приложенной к единице массы) внешней силы. Это уравнение получается из равенства изменения количества движения $\partial (\rho w_m)/\partial \tau$ элементарного объема жидкости за единицу времени потоку импульса через ограничивающую этот объем поверхность.

В векторной форме

$$\rho \frac{\partial \vec{w}}{\partial \tau} + \rho (\vec{w} \nabla) \vec{w} = - \operatorname{grad} p + \eta \Delta \vec{w} + \left(\zeta + \frac{\eta}{3} \right) \operatorname{grad} \operatorname{div} \vec{w} + \vec{F}. \quad (10.39)$$

Это есть *уравнение Навье-Стокса* для движения вязкой жидкости.

10.4. ДИССИПАТИВНАЯ ФУНКЦИЯ ВЯЗКОЙ И ТЕПЛОПРОВОДЯЩЕЙ ЖИДКОСТИ

Диссипативная функция. Допустим, что диффузионные потоки, химические реакции и электрический ток отсутствуют; тогда в движущейся вязкой и теплопроводящей жидкости действуют обобщенные силы

$$\vec{X}_Q = - \frac{1}{T^2} \operatorname{grad} T \quad \text{и} \quad X_{ml} = - \frac{1}{2T} \left(\frac{\partial w_m}{\partial x_l} + \frac{\partial w_l}{\partial x_m} \right).$$

Соответствующие им обобщенные необратимые потоки

$$\vec{q} = - \lambda \operatorname{grad} T;$$

$$\Pi'_{ml} = - \eta \left(\frac{\partial w_m}{\partial x_l} + \frac{\partial w_l}{\partial x_m} - \frac{2}{3} \delta_{ml} \frac{\partial w_n}{\partial x_n} \right) - \zeta \delta_{ml} \frac{\partial w_n}{\partial x_n}.$$

Величина $\vec{q} = -\lambda \operatorname{grad} T$ представляет собой плотность потока теплоты, переносимой посредством теплопроводности. Тот факт, что обусловленный теплопроводностью поток теплоты выражается одинаковым образом как в неподвижной, так и в движущейся жидкости, требует пояснения. Обобщенная сила X_Q, связанная с молекулярным переносом теплоты, является вектором, тогда как обобщенная сила X_{ml}, связанная с потоком импульса, является тензором; поэтому согласно теореме Кюри X_Q и X_{ml} не могут составлять линейной комбинации, определяющей какой-либо обобщенный поток. Следовательно, выражение для плотности потока теплоты, переносимой посредством теплопроводности в движущейся жидкости, не должно содержать X_{ml}, т. е. градиент скорости, и будет определяться только величиной X_Q; а так как других векторных обобщенных сил нет, то $\vec{q} = -\lambda \operatorname{grad} T$. Из этого не следует, конечно, что вязкость не влияет на количество переносимой в жидкости теплоты. От величины вязкости зависит распределение скорости, а следовательно, и температуры жидкости; вследствие этого от вязкости зависит и количество теплоты, переносимой посредством теплопроводности.

Таким образом, хотя между q и X_{ml} не имеется прямой связи, однако косвенная связь между ними существует. Вследствие этого, что будет вполне ясно из дальнейшего, количество теплоты, получаемой какой-нибудь частью жидкости, например единицей объема ее, определяется не только теплопроводностью, но и вязкостью жидкости; поэтому было бы ошибкой вычислять количество получаемой жидкостью теплоты исходя только из потока теплоты, обусловленного теплопроводностью, не учитывая движения жидкости.

Составим выражение для диссипативной функции вязкой и теплопроводящей жидкости. Согласно общим соотношениям термодинамики необратимых процессов в рассматриваемом случае диссипативная функция

$$\psi = T\left(\vec{q}\vec{X}_Q + \Pi_{ml}X_{ml}\right);$$

легко убедиться, что

$$\psi = T\left\{\lambda\left(\frac{\operatorname{grad} T}{T}\right)^2 + \frac{1}{T}\left[\frac{\eta}{2}\left(\frac{\partial w_m}{\partial x_l} + \frac{\partial w_l}{\partial x_m} - \frac{2}{3}\delta_{ml}\frac{\partial w_n}{\partial x_n}\right)^2 + \zeta\left(\operatorname{div}\vec{w}\right)^2\right]\right\}.$$

Соответственно этому локальное производство энтропии

$$\frac{\partial\left(\rho s^{(i)}\right)}{\partial\tau} = \lambda\left(\frac{\operatorname{grad} T}{T}\right)^2 + \frac{1}{T}\left[\frac{\eta}{2}\left(\frac{\partial w_m}{\partial x_l} + \frac{\partial w_l}{\partial x_m} - \frac{2}{3}\delta_{ml}\frac{\partial w_n}{\partial x_n}\right)^2 + \zeta\left(\operatorname{div}\vec{w}\right)^2\right].$$

Воспользуемся уравнением баланса энтропии (10.7) в дифференциальной форме:

$$\frac{\partial(\rho s)}{\partial\tau} = -\operatorname{div}\left(\vec{J}_S + \rho s\vec{w}\right) + \frac{\partial\left(\rho s^{(i)}\right)}{\partial\tau}.$$

Так как по предположению диффузионных потоков или электрического тока в жидкости нет, то $\vec{J}_S = -\frac{\lambda}{T}\operatorname{grad} T$. Учитывая далее, что

$$\frac{\partial(\rho s)}{\partial\tau} + \operatorname{div}(\rho s\vec{w}) = \rho\frac{ds}{d\tau}, \text{ а при } \lambda = \text{const}, \operatorname{div}\left(\frac{\lambda}{T}\operatorname{grad} T\right) =$$

$$= -\lambda\left(\frac{\operatorname{grad} T}{T}\right)^2 + \frac{\lambda}{T}\operatorname{div}(\operatorname{grad} T),$$

после подстановки значения $\frac{\partial\left(\rho s^{(i)}\right)}{\partial\tau}$ будем иметь

$$\rho\frac{ds}{d\tau} = \frac{1}{T}\left[\frac{\eta}{2}\left(\frac{\partial w_m}{\partial x_l} + \frac{\partial w_l}{\partial x_m} - \frac{2}{3}\delta_{ml}\frac{\partial w_n}{\partial x_n}\right)^2 + \zeta\left(\operatorname{div}\vec{w}\right)^2\right] + \frac{\lambda}{T}\operatorname{div}(\operatorname{grad} T)$$

Так как div (grad T) $= \Delta T$, то

$$\rho T \frac{ds}{d\tau} = \frac{\eta}{2}\left(\frac{\partial w_m}{\partial x_l} + \frac{\partial w_l}{\partial x_m} - \frac{2}{3}\delta_{ml}\frac{\partial w_n}{\partial x_n}\right)^2 + \zeta(\operatorname{div}\vec{w})^2 + \lambda\Delta T. \quad (10.40)$$

Найдем общее выражение для вектора плотности потока энергии в вязкой и теплопроводящей жидкости. Для этого достаточно к правой части уравнения

$$\frac{\partial\left(\rho\frac{w^2}{2} + \rho u\right)}{\partial\tau} = -\frac{\partial\left[\rho w_l\left(\frac{w^2}{2} + i\right)\right]}{\partial x_l} +$$

$$+ \frac{\partial(\Pi'_{ml}w_m)}{\partial x_l} + \rho T\left(\frac{\partial s}{\partial\tau} + w_l\frac{\partial s}{\partial x_l}\right) - \Pi_{ml}\frac{\partial w_m}{\partial x_l},$$

полученного из формул (9.8), (10.38), прибавить и отнять член $\frac{\partial\left(\lambda\frac{\partial T}{\partial x_l}\right)}{\partial x_l} =$ $= \operatorname{div}(\lambda \operatorname{grad} T)$. Так как согласно уравнению (10.40)

$$\rho T\left(\frac{\partial s}{\partial\tau} + w_l\frac{\partial s}{\partial x_l}\right) - \Pi'_{ml}\frac{\partial w_m}{\partial x_l} - \operatorname{div}(\lambda \operatorname{grad} T) = 0,$$

то

$$\frac{\partial\left(\rho\frac{w^2}{2} + \rho u\right)}{\partial\tau} = -\operatorname{div}\left[\rho\vec{w}\left(\frac{w^2}{2} + i\right) - (\vec{\Pi'w}) - \lambda \operatorname{grad} T\right]. \quad (10.41)$$

Уравнение (10.41) выражает закон сохранения энергии в потоке вязкой и теплопроводящей жидкости. Вектор

$$\vec{e} = \rho\vec{w}\left(\frac{w^2}{2} + i\right) - (\vec{\Pi'w}) - \lambda \operatorname{grad} T \quad (10.42)$$

представляет собой вектор плотности потока энергии; его необратимая часть, связанная с наличием внутреннего трения и теплопроводности,

$$\vec{e'} = -(\vec{\Pi'w}) - \lambda \operatorname{grad} T.$$

Из структуры выражения для $\vec{e}$ видно, что поток энергии складывается из:

потока кинетической и внутренней энергии, непосредственно переносимой движущейся жидкостью, $\oint \rho\vec{w}\left(\frac{w^2}{2} + u\right)d\vec{\Omega}$, где $\vec{\Omega}$ — поверхность, ограничивающая рассматриваемый объем жидкости;

работы сил давления $\oint p\vec{w}d\vec{\Omega}$, производимой над заключенной в рассматриваемом объеме жидкостью;

потока энергии, связанного с процессами внутреннего трения и равного $\oint(\vec{\Pi'w})\,d\vec{\Omega}$;

потока теплоты, обусловленного молекулярным переносом теплоты, т. е. связанного с теплопроводностью жидкости, и равного $\oint(-\lambda \operatorname{grad} T)d\vec{\Omega}$.

Из уравнения (10.41) могут быть получены важные следствия относительно теплоизолированного течения жидкости по каналу.

10.5. ТЕРМОДИНАМИКА ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ

Термоэлектрические эффекты. При прохождении электрического тока по замкнутой цепи, состоящей из двух и более различных металлических проводников (а также полупроводников), наблюдаются следующие термоэлектрические эффекты:

1) возникновение электродвижущей силы (называемой также термоэлектродвижущей силой) в месте контакта, т. е. на стыке двух различных металлов, когда температура стыков различна (эффект Зеебека);

2) выделение или поглощение теплоты на стыке двух проводников в количестве, пропорциональном силе тока (эффект Пельтье);

3) выделение в металлическом проводнике, температура которого меняется от сечения к сечению, теплоты в количестве, пропорциональном градиенту температуры (эффект Томсона).

Основные феноменологические соотношения для термоэлектрических эффектов. Предположим, что по проводнику, состоящему из отдельных контактирующих между собой разных металлических (в том числе полупроводниковых) участков, протекает электрический ток плотности $\vec{j}$. Этот ток переносится электрическими зарядами, движущимися под действием электрического поля $\vec{E}$.

Изменением объема проводника при прохождении электрического тока будем пренебрегать из-за малости этого изменения, а плотность тока будем считать медленной функцией времени, чтобы можно было не учитывать электромагнитного излучения. Внутреннюю энергию и энтропию проводника полагаем не зависящими от плотности тока $\vec{j}$.

В единице массы проводника имеется N_e носителей электрического заряда; поэтому электрический заряд, приходящийся на единицу массы проводника,

$$\rho_e = -eN_e = -\mathrm{Fa}\, M_e,$$

где $-e$ — элементарный заряд электричества, равный заряду электрона; Fa — число Фарадея, равное eN_A (N_A — число Авогадро); M_e — число молей носителей заряда на единицу массы проводника.

Электрохимический потенциал единицы массы проводника равен $\varphi + \rho_e\varphi_e = \varphi - eN_e\varphi_e$, где φ_e — электрический потенциал в данной точке проводника. Отнесенный к одному носителю заряда электрохимический потенциал составит

$$\frac{\varphi - eN_e\varphi_e}{N_e} = e\left(-\frac{\varphi_0}{e} + \varphi_e\right),$$

где φ_0 — химический потенциал, приходящийся на один носитель электрического заряда; φ_0 зависит от природы проводника и меняется при переходе от одного проводника к другому.

Пусть температура проводника меняется от точки к точке; тогда в проводнике имеются два обобщенных потока, во-первых, поток неконвективной составляющей энтропии, плотность которого

$$\vec{J}_S = \vec{q} + \frac{\varphi_0}{e}\vec{j},$$

где $\vec{q}$ — вектор плотности потока теплоты, и, во-вторых, поток носителей электрического заряда, вектор плотности которого равняется плотности электрического тока $\vec{j}$, и две соответствующие им обобщенные силы X_Q и X_e. Согласно сказанному в § 10.3 первая из этих сил равна $-\mathrm{grad}\, T/T^2$, а вторая $-\frac{1}{T}\mathrm{grad}\left(-\frac{\varphi_0}{e} + \varphi_e\right)$. Таким образом, отнесенная к одному носителю электрического заряда обобщенная сила

$$\vec{X}_e = \frac{\mathrm{grad}\frac{\varphi_0}{e}}{T} + \frac{\vec{E}}{T}.$$

Согласно общим феноменологическим соотношениям термодинамики неравновесных процессов каждый из потоков $\vec{J}_S = \vec{q} + \frac{\varphi_0}{e}\vec{j}$ и $\vec{j}$ является линейной функцией обобщенных сил, т. е.

$$\left.\begin{aligned} \vec{q} + \frac{\varphi_0}{e}\vec{j} &= -(\gamma_Q T^2)\frac{\operatorname{grad} T}{T^2} + (\gamma_{Q,e}T)\frac{\operatorname{grad}\frac{\varphi_0}{e} + \vec{E}}{T}; \\ \vec{j} &= -(\gamma_{e,Q}T^2)\frac{\operatorname{grad} T}{T^2} + (\gamma_e T)\frac{\operatorname{grad}\frac{\varphi_0}{e} + \vec{E}}{T}. \end{aligned}\right\} \qquad (10.43)$$

Из условия взаимности следует $-\gamma_{e,Q}T^2 = \gamma_{Q,e}T$.

При $\vec{j} = 0$, т. е. в случае чистой теплопроводности, согласно второму из уравнений (10.43)

$$\operatorname{grad}\frac{\varphi_0}{e} + \vec{E} = -\frac{\gamma_{Q,e}}{\gamma_e T}\operatorname{grad} T.$$

Подставив это значение $\operatorname{grad}\frac{\varphi_0}{e} + \vec{E}$ в первое из уравнений (10.43), получим, что при чистой теплопроводности

$$\vec{q} = -\left(\gamma_Q + \frac{\gamma_{Q,e}^2}{\gamma_e T}\right)\operatorname{grad} T.$$

Из этого следует, что величина

$$\gamma_Q + \frac{\gamma_{Q,e}^2}{\gamma_e T} = \lambda, \qquad (10.44)$$

имеющая, как в этом легко убедиться, положительный знак, представляет собой коэффициент теплопроводности проводника.

При $\vec{j} = 0$

$$\vec{E} = -\frac{\gamma_{Q,e}}{\gamma_e T}\operatorname{grad} T - \operatorname{grad}\frac{\varphi_0}{e}.$$

Отношение $\gamma_{Q,e}/\gamma_e T$ называется *термоэлектродвижущей силой* (коэффициентом Зеебека) и обозначается через ε_T:

$$\varepsilon_T = \frac{\gamma_{Q,e}}{\gamma_e T}. \qquad (10.45)$$

При $\operatorname{grad} T = 0$ из уравнений (10.43) имеем

$$\vec{q} = -\frac{\varphi_0}{e}\vec{j} + \gamma_{Q,e}\left(\operatorname{grad}\frac{\varphi_0}{e} + \vec{E}\right); \quad \vec{j} = \gamma_e\left(\operatorname{grad}\frac{\varphi_0}{e} + \vec{E}\right).$$

Из этого следует

$$\vec{q} = \left(\frac{\gamma_{Q,e}}{\gamma_e} - \frac{\varphi_0}{e}\right)\vec{j},$$

т. е. в проводнике при протекании электрического тока, несмотря на нулевой градиент температуры, существует тепловой поток, плотность которого пропорциональна плотности тока; с изменением направления электрического тока знак $\vec{q}$ меняется на противоположный.

Отношение γ_{Qe}/γ_e называют *коэффициентом Пельтье* и обозначают через π:

$$\pi = \frac{\gamma_{Q,e}}{\gamma_e}. \qquad (10.46)$$

Коэффициент Пельтье и термоэлектродвижущая сила связаны, как видно из их выражений, следующим соотношением, называемым *вторым соотношением Томсона*:

$$\pi = \varepsilon_T T. \tag{10.47}$$

Из сопоставления полученного выше выражения для $\vec{j}$ с законом Ома для однородного проводника $\vec{j} = \sigma \vec{E}$ (в однородном проводнике $\varphi_0 = \text{const}$, и, следовательно, при $T = \text{const}$, $\operatorname{grad} \frac{\varphi_0}{e} = 0$) находим, что

$$\gamma_e = \sigma,$$

т. е. коэффициент γ_e равняется электропроводности проводника σ.

Выразим $\vec{q}$ и $\vec{E}$ с помощью уравнений (10.43) через $\operatorname{grad} T$ и $\vec{j}$; в результате получим

$$\left.\begin{aligned} \vec{q} &= -\lambda \operatorname{grad} T - \left(\frac{\varphi_0}{e} + \pi\right)\vec{j}; \\ \vec{E} &= \frac{1}{\sigma}\vec{j} - \varepsilon_T \operatorname{grad} T - \operatorname{grad}\frac{\varphi_0}{e}. \end{aligned}\right\} \tag{10.48}$$

Уравнение баланса энтропии имеет следующий вид (учитывая, что плотность проводника постоянна):

$$\rho \frac{\partial s}{\partial \tau} = -\operatorname{div} \vec{J}'_S + \vec{J}'_S \vec{X}_Q + \vec{j}\vec{X}_e.$$

Подставим сюда значения $\vec{J}'_S = \vec{q} + \frac{\varphi_0}{e}\vec{j}$, $\vec{j}$, X_Q, X_e, причем для простоты примем, что проводник однородный; кроме того, будем считать, что электрический ток постоянный и, следовательно, изучение электромагнитной энергии отсутствует. Тогда, имея в виду, что $\rho T \frac{\partial s}{\partial \tau}$ представляет собой количество теплоты, выделяющейся в единице объема проводника в единицу времени $\frac{\partial Q}{\partial \tau}$, получим

$$\frac{1}{T}\cdot\frac{\partial Q}{\partial \tau} = -\operatorname{div}\frac{\vec{q} + \frac{\varphi_0}{e}\vec{j}}{T} - \left(\vec{q} + \frac{\varphi_0}{e}\right)\frac{\operatorname{grad} T}{T^2} + \frac{\vec{j}}{T}\left(\operatorname{grad}\frac{\varphi_0}{e} + \vec{E}\right) =$$

$$= -\frac{1}{T}\operatorname{div}\left(\vec{q} + \frac{\varphi_0}{e}\vec{j}\right) + \frac{\vec{j}}{T}\left(\operatorname{grad}\frac{\varphi_0}{e} + \vec{E}\right).$$

Заменив $\vec{q} + \frac{\varphi_0}{e}\vec{j}$ и $\operatorname{grad}\frac{\varphi_0}{e} + \vec{E}$ согласно уравнениям (10.48) на $-(\lambda \operatorname{grad} T + \pi\vec{j})$ и $\frac{1}{\sigma}\vec{j} - \varepsilon_T \operatorname{grad} T$, будем иметь окончательно

$$\frac{\partial Q}{\partial \tau} = \operatorname{div} \lambda \operatorname{grad} T + \left(\frac{\partial \pi}{\partial T} - \varepsilon_T\right)\vec{j} \operatorname{grad} T + \frac{j^2}{\sigma}. \tag{10.49}$$

Первый член правой части представляет собой выделяющуюся за единицу времени в единице массы проводника теплоту, обусловленную теплопроводностью; третий член — джоулеву теплоту. Второй член характеризует теплоту Томсона Q_T — дополнительное количество теплоты, выделяющееся при прохождении электрического тока по термически неоднородному проводнику. Теплота Томсона обусловлена совместным действием теплопроводности и электропроводности и определяется по формуле

$$\frac{\partial Q_T}{\partial \tau} = \tau_T \vec{j} \operatorname{grad} T, \tag{10.50}$$

где величина

$$\tau_T = \frac{\partial \pi}{\partial T} - \varepsilon_T \qquad (10.51)$$

называется *коэффициентом Томсона.*

Уравнение (10.51) называется *первым соотношением Томсона.*

Теплота Томсона Q_T может иметь как положительный, так и отрицательный знаки в зависимости от знака скалярного произведения $\vec{j}$ и grad T; при изменении направления тока или при изменении знака grad T теплота Q_T меняет свой знак на противоположный.

Термоэлектродвижущая сила. Применим полученные выше соотношения к следующим практически важным случаям.

Пусть имеется цепь, состоящая из двух различных металлических проводников (или полупроводников) *I* и *II* разной температуры (рис. 10.2).



Рис. 10.2. Цепь из двух проводников электричества

В разомкнутом состоянии между этими проводниками возникает разность потенциалов, равная сумме контактной разности потенциалов и разности потенциалов, обусловленной перераспределением носителей тока вследствие наличия градиента температуры.

Контактная разность потенциалов определяется на основании второго из уравнений (10.43). При равновесии $\vec{q} = 0$, $\vec{j} = 0$, grad $T = 0$, а величина φ_0 меняется скачком от значения φ_0^{I} в первом проводнике до φ_0^{II} во втором проводнике; поэтому

$$E = -\frac{\varphi_0^{\mathrm{II}} - \varphi_0^{\mathrm{I}}}{e\delta},$$

где δ — толщина переходного слоя в месте стыка (спая) проводников *I* и *II*.

Соответственно этому контактная разность потенциалов $\varphi_e^{\mathrm{II}} - \varphi_e^{\mathrm{I}}$, равная $-E\delta$, составит

$$\varphi_e^{\mathrm{II}} - \varphi_e^{\mathrm{I}} = \frac{1}{e}(\varphi_0^{\mathrm{II}} - \varphi_0^{\mathrm{I}}). \qquad (10.52)$$

Допустим далее, что температура обоих проводников одинакова, а по цепи течет электрический ток $\vec{j}$. Тогда из выражения (10.48) для $\vec{q}$ следует, что

$$\vec{q}^{\,\mathrm{II}} - \vec{q}^{\,\mathrm{I}} = \left[\pi^{\mathrm{II}} - \pi^{\mathrm{I}} + \frac{1}{e}(\varphi_0^{\mathrm{II}} - \varphi_0^{\mathrm{I}})\right]\vec{j},$$

где $q^{\mathrm{II}} - q^{\mathrm{I}}$ — энергия, выделяющаяся в месте стыка обоих проводников в единицу времени на каждую единицу площади поперечного сечения. Часть этой энергии, равная в соответствии с уравнением (10.52) $\frac{1}{e}(\varphi_0^{\mathrm{II}} - \varphi_0^{\mathrm{I}})$, затрачивается на перемещение носителей заряда через граничный слой от потенциала φ_e^{I} к потенциалу φ_e^{II}, а другая часть выделяется в виде теплоты. Следовательно, количество теплоты, выделяющейся в единицу времени на единицу площади стыка,

$$q_{\Pi} = (\pi^{\mathrm{II}} - \pi^{\mathrm{I}})\, j. \qquad (10.53)$$

Определим, наконец, электродвижущую силу, возникающую в замкнутой цепи, состоящей из двух металлических проводников, спаи которых находятся при разных температурах. Согласно полученным выше соотношениям (10.48)

$$\vec{E} = \frac{1}{\sigma}\vec{j} - \varepsilon_T \operatorname{grad} T - \operatorname{grad}\frac{\varphi_0}{e}.$$

Умножим обе части этого выражения на элемент длины dl и проинтегрируем по всей цепи. При $j = 0$ интеграл $-\oint E\,dl$ равняется электродвижущей силе ε; следовательно, в результате интегрирования находим (учитывая, что $\operatorname{grad} T dl = dT$, а $\oint \operatorname{grad}\frac{\varphi_0}{e}\,dl = 0$, так как φ_0 есть функция состояния)

$$\varepsilon = \oint \varepsilon_T\,dT = \int_{T_1}^{T_2} \varepsilon_T^{II} dT + \int_{T_2}^{T_1} \varepsilon_T^{I} = \int_{T_1}^{T_2} (\varepsilon_T^{II} - \varepsilon_T^{I})\,dT. \qquad (10.54)$$

Из этого следует, что для данных проводников ε зависит лишь от температуры спаев; если оба проводника имеют одну и ту же природу, то $\varepsilon_T^{II} = \varepsilon_T^{I}$ и $\varepsilon = 0$.

При достаточно малой разности температур

$$\varepsilon = (\varepsilon_T^{II} - \varepsilon_T^{I})(T_2 - T_1). \qquad (10.55)$$

ГЛАВА 11. ТЕЧЕНИЕ ВЯЗКОЙ И ТЕПЛОПРОВОДЯЩЕЙ ЖИДКОСТИ

11.1. ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ ДВИЖЕНИЯ

Движение вязкой и теплопроводящей жидкости описывается уравнениями Навье-Стокса, уравнением неразрывности, уравнением переноса теплоты и термодинамическими уравнениями (уравнением состояния и выражениями энтальпии или энтропии через термические параметры p, v, T).

Уравнение Навье-Стокса. Тензор плотности потока импульса в вязкой жидкости согласно уравнению (10.32)

$$\Pi_{ml} = \delta_{ml} p + \rho w_m w_l - \eta \left(\frac{\partial w_m}{\partial x_l} + \frac{\partial w_l}{\partial x_m} - \frac{2}{3} \delta_{ml} \frac{\partial w_n}{\partial x_n} \right) - \zeta \delta_{ml} \frac{\partial w_n}{\partial x_n}.$$

Сила $\vec{P}$, с которой жидкость действует на единицу площади неподвижной твердой стенки (вектор нормали стенки есть $\vec{n}$), имеет составляющие:

$$P_m = \Pi_{mx} n_x + \Pi_{my} n_y + \Pi_{mz} n_z.$$

Движение вязкой жидкости определяется уравнением Навье-Стокса, которое, как было показано в § 10.3, имеет вид [см. уравнение (10.38)]

$$\rho \left(\frac{\partial w_m}{\partial \tau} + w_l \frac{\partial w_m}{\partial x_l} \right) = - \frac{\partial p}{\partial x_m} + \frac{\partial}{\partial x_l} \left[\eta \left(\frac{\partial w_m}{\partial x_l} + \frac{\partial w_l}{\partial x_m} - \frac{2}{3} \delta_{ml} \frac{\partial w_n}{\partial x_n} \right) \right] + \\ + \frac{\partial}{\partial x_l} \left(\zeta \frac{\partial w_n}{\partial x_n} \right).$$

В векторной форме уравнение Навье-Стокса переписывается следующим образом (при $\eta = \text{const}$, $\zeta = \text{const}$):

$$\rho \left[\frac{\partial \vec{w}}{\partial \tau} + (\vec{w}\vec{\nabla}) \vec{w} \right] = -\operatorname{grad} p + \eta \Delta \vec{w} + \left(\zeta + \frac{\eta}{3} \right) \operatorname{grad} \cdot \operatorname{div} \vec{w},$$

где

$$(\vec{w}\vec{\nabla}) = w_x \frac{\partial}{\partial x} + w_y \frac{\partial}{\partial y} + w_z \frac{\partial}{\partial z}; \quad \Delta = \nabla^2 = \frac{\partial}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial y^2} + \frac{\partial}{\partial z^2}.$$

На ограничивающих поток жидкости твердых стенках скорость жидкости обращается в нуль: $\vec{w} = 0$, если стенка неподвижна, или равна скорости стенки $\vec{w} = \vec{w}_{ст}$, если стенка движется.

Это есть граничное или краевое условие к уравнениям движения жидкости.

Коэффициент вязкости η и коэффициент объемной вязкости ζ имеют, как это было показано в § 10.3, положительное значение.

Чтобы выяснить физический смысл η, рассмотрим одномерное течение несжимаемой жидкости. Пусть $w_x = w(z)$, $w_y = 0$, $w_z = 0$; в несжимаемой жидкости $\operatorname{div} \vec{w} = 0$, вследствие чего

$$P_{xz} = \eta \frac{\partial w}{\partial z}.$$

Это соотношение выражает известный закон Ньютона для вязкости жидкости, согласно которому сила трения, отнесенная к единице площади стенки, пропорциональна градиенту скорости в поперечном направлении; коэффициент пропорциональности есть коэффициент вязкости η.

Если жидкость сжимаема и ее движение сводится к расширению или сжатию при сохранении формы, то

$$\frac{\partial w_x}{\partial x} = \frac{\partial w_y}{\partial y} = \frac{\partial w_z}{\partial z} = \frac{1}{3} \operatorname{div} \vec{w}$$

и соответственно

$$P_{xx} = P_{yy} = P_{zz} = \frac{\zeta}{3} \operatorname{div} \vec{w} - p.$$

Из этого следует, что коэффициент объемной вязкости характеризует избыточное давление, возникающее при равномерной во всех направлениях деформации жидкости.

Уместно отметить, что для газов, молекулы которых не имеют внутренних степеней свободы (или если последние не успевают возбуждаться при столкновениях молекул, т. е. «заморожены»), коэффициент объемной вязкости равен нулю. Для многоатомных газов величина ζ имеет тот же порядок, что и η, а для жидкостей ζ может быть больше η. Коэффициенты вязкости η и ζ являются функциями давления и температуры. Однако во многих случаях изменение η и ζ в потоке жидкости столь незначительно, что они могут считаться постоянными величинами и вследствие этого выносятся за знак производной.

Уравнение переноса теплоты. Выведенное в гл. 10 уравнение (10.40) для определения скорости роста удельной энтропии вязкой и теплопроводящей жидкости может быть переписано в форме

$$\rho \frac{ds}{d\tau} = \frac{1}{T} \left[\sum \left\{ \frac{\eta}{2} \left(\frac{\partial w_m}{\partial x_l} + \frac{\partial w_l}{\partial x_m} \right)^2 + \right.\right.$$

$$\left.\left. + \left(\frac{2}{3} \eta - \zeta \right) \left(\frac{\partial w_m}{\partial x_l} + \frac{\partial w_l}{\partial x_m} \right) \delta_{ml} \operatorname{div} \vec{w} \right\} + \lambda \Delta T \right].$$

Это уравнение называется *общим уравнением переноса теплоты* и относится к вязкой теплопроводящей жидкости.

Граничные условия для уравнения переноса теплоты следующие.

Температуры двух граничащих сред одинаковы, т. е.

$$T^{(\mathrm{I})} = T^{(\mathrm{II})}.$$

Поток теплоты, выходящий из одной среды, равняется потоку теплоты, входящему в другую среду, т. е.

$$\lambda^{(\mathrm{I})} \frac{\partial T^{(\mathrm{I})}}{\partial n^{(\mathrm{I})}} = \lambda^{(\mathrm{II})} \frac{\partial T^{(\mathrm{II})}}{\partial n^{(\mathrm{II})}}.$$

Левая часть уравнения (10.40) представляет собой умноженную на плотность жидкости полную производную от удельной энтропии по времени. Производная $ds/d\tau$ определяет изменение энтропии данной движущейся единицы массы жидкости. Поэтому $T ds/d\tau$ — количество теплоты, полученной единицей массы жидкости в единицу времени, а $\rho T ds/d\tau$ — количество теплоты, полученной за то же время единицей объема жидкости.

Так как

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{ds}{\partial T} \right)_T dp,$$

причем $(\partial s/\partial T)_p = c_p/T$, а $(\partial s/\partial p)_T = -(\partial v/\partial T)_p$, то

$$\frac{ds}{d\tau} = \frac{c_p}{T} \cdot \frac{dT}{d\tau} - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \frac{dp}{d\tau}.$$

Производная $(\partial v/\partial T)_p$ характеризует вызванное изменением температуры изменение плотности. Последнее равно

$$\rho - \rho_0 = -\rho_0^2 \left(\frac{\partial v_0}{\partial T} \right)_p \Delta T.$$

Если в потоке жидкости разности температур между различными точками достаточно малы, то изменением плотности жидкости из-за изменения температуры можно пренебречь. Пусть к тому же скорость движения жидкости мала по сравнению со скоростью звука; тогда будут малы и возникающие вследствие движения жидкости изменения давления, так что членом $(\partial v/\partial T)_p\, dp/d\tau$ в выражении для $ds/d\tau$ можно пренебречь, т. е. принять

$$\frac{ds}{d\tau} = \frac{c_p}{T} \cdot \frac{dT}{d\tau}.$$

В этом случае (т. е. при соблюдении обоих условий: w меньше c и разность температур жидкости в потоке мала) жидкость можно считать несжимаемой, тогда

$$\rho c_p \left[\frac{\partial T}{\partial \tau} + (\bar{w}\nabla) T\right] = \sum_1^3 \frac{\eta}{2} \left(\frac{\partial w_m}{\partial x_l} + \frac{\partial w_l}{\partial x_m}\right)^2 + \lambda \Delta T$$

или

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} + (w\nabla) T = \frac{\nu}{2c_p} \left(\frac{\partial w_m}{\partial x_l} + \frac{\partial w_l}{\partial x_m}\right)^2 + \varkappa \Delta T, \qquad (11.1)$$

где $\varkappa = \dfrac{\lambda}{c_p \rho}$.

Двумерное движение. Рассмотрим более подробно двумерное движение несжимаемой жидкости, когда вектор скорости $\bar{w}$ имеет две не равные нулю составляющие w_x и w_z (а составляющая $w_y = 0$).

Уравнение Навье-Стокса в этом случае имеет вид

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\partial w_x}{\partial \tau} + w_x \frac{\partial w_x}{\partial x} + w_z \frac{\partial w_z}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial p}{\partial x} + \nu \left(\frac{\partial^2 w_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w_x}{\partial z^2}\right); \\ &\frac{\partial w_z}{\partial \tau} + w_x \frac{\partial w_z}{\partial x} + w_z \frac{\partial w_z}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial p}{\partial z} + \nu \left(\frac{\partial^2 w_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w_z}{\partial z^2}\right). \end{aligned}\right\} \qquad (11.2)$$

Уравнение неразрывности:

$$\frac{\partial w_x}{\partial x} + \frac{\partial w_z}{\partial z} = 0. \qquad (11.3)$$

Уравнение переноса теплоты:

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} + w_x \frac{\partial T}{\partial x} + w_z \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{\nu}{2c_p} \left(\frac{\partial w_x}{\partial z} + \frac{\partial w_z}{\partial x}\right)^2 + \varkappa \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}\right). \qquad (11.4)$$

Коэффициенты вязкости η, кинематической вязкости $\nu = \eta/\rho$, теплопроводности λ и температуропроводности $\varkappa = \lambda/c_p\rho$ рассматриваются как некоторые, присущие данной жидкости, константы.

Течение вязкой и теплопроводящей жидкости не является изоэнтропическим вследствие диссипации кинетической энергии и теплообмена между отдельными частями жидкости. Первый член правой части уравнения (11.4) представляет собой удельную теплоту трения, выделившуюся в единице массы жидкости за единицу времени, или, что то же самое, отнесенную к единице массы кинетическую энергию, превращенную в единицу времени из-за действия сил вязкости в теплоту; второй член есть количество теплоты, полученной единицей массы жидкости за единицу времени посредством теплопроводности от окружающих частей жидкости.

Если в жидкости, кроме того, имеются внутренние источники теплоты, то в правую часть уравнения (11.4) войдет величина $q_{ист}/\rho c_p$ (где $q_{ист}$ — мощность внутреннего источника теплоты, т. е. теплота, выделяемая источником в единице объема жидкости за единицу времени).

Безразмерные координаты. Уравнения движения и переноса теплоты для вязкой и теплопроводящей жидкости могут быть приведены к безразмер-

ному виду. Для этого достаточно ввести безразмерные переменные x^*, z^*, τ^*, w_x^*, w_z^*, ϑ^*, p^*, определяемые условиями;

$$x^* = \frac{x}{l_0}; \quad z^* = \frac{z}{l_0}; \quad \tau^* = \frac{\tau}{l_0/w_0};$$

$$w_x^* = w_x/w_0; \quad w_z^* = w_z/w_0; \quad \vartheta^* = \frac{T - T_0}{T_{cm} - T_0}; \quad p^* = \frac{p}{p_0},$$

где l_0 — характерный для данных условий движения геометрический размер, например, диаметр цилиндрического канала, по которому движется жидкость; w_0 — характерная скорость, например, скорость по оси канала; $T_{cm} - T_0$ — характерная разность температур, например, разность температуры стенок канала и температуры движущейся жидкости на оси канала; p_0 — давление на оси канала.

После подстановки этих новых переменных в уравнение (11.2) и умножения каждого члена на $l_0^2/\nu w_0$ получим

$$\left.\begin{aligned}
\frac{w_0 l_0}{\nu}\left(\frac{\partial w_x^*}{\partial \tau^*} + w_x^*\frac{\partial w_x^*}{\partial x^*} + w_z^*\frac{\partial w_x^*}{\partial z^*}\right) &= -\frac{p_0}{\rho w_0^2}\cdot\frac{w_0 l_0}{\nu}\cdot\frac{\partial p^*}{\partial x^*} + \frac{\partial^2 w_x^*}{\partial x^{*2}} + \frac{\partial^2 w_x^*}{\partial z^{*2}};\\
\frac{w_0 l_0}{\nu}\left(\frac{\partial w_z^*}{\partial \tau^*} + w_x^*\frac{\partial w_z^*}{\partial x^*} + w_z^*\frac{\partial w_z^*}{\partial z}\right) &= -\frac{p_0}{\rho w_0^2}\cdot\frac{w_0 l_0}{\nu}\cdot\frac{\partial p^*}{\partial z^*} + \frac{\partial^2 w_z^*}{\partial x^{*2}} + \frac{\partial^2 w_z^*}{\partial z^{*2}}.
\end{aligned}\right\} \quad (11.5)$$

Уравнение (11.4) преобразуется к безразмерному виду аналогичным путем. При этом вторым членом правой части, учитывающим теплоту трения, можно пренебречь, так как при умеренных скоростях он мал по сравнению с первым членом. Приняв это во внимание, после несложных преобразований получим

$$\frac{w_0 l_0}{\varkappa}\left(\frac{\partial \vartheta^*}{\partial \tau^*} + w_x^*\frac{\partial \vartheta^*}{\partial x^*} + w_z^*\frac{\partial \vartheta^*}{\partial z^*}\right) = \frac{\partial^2 \vartheta^*}{\partial x^{*2}} + \frac{\partial^2 \vartheta^*}{\partial z^{*2}}. \quad (11.6)$$

В уравнениях (11.5) и (11.6) комплексы $w_0 l_0/\nu$, $w_0 l_0/\varkappa$ и $p_0/\rho w_0^2$ являются безразмерными величинами и называются соответственно *числом* (критерием) *Рейнольдса* Re, *числом Пекле* Pe и *числом Эйлера* Eu, т. е.

$$\mathrm{Re} = w_0 l_0/\nu; \quad \mathrm{Pe} = w_0 l_0/\varkappa; \quad \mathrm{Eu} = p_0/\rho w_0^2.$$

Отношение чисел Пекле и Рейнольдса называют *числом Прандтля* Pr:

$$\mathrm{Pr} = \frac{\nu}{\varkappa}.$$

Значения числа Прандтля для различных веществ даны в табл. 11.1

Таблица 11.1

Число Прандтля

Вещество	Pr	Вещество	Pr
Воздух (293° К)	0,733	Ртуть (773° К)	0,008
Вода (293° К)	7,3	Калий (373° К)	0,008
Вода (353° К)	2,15	Калий (673° К)	0,0043
Этиловый спирт (303° К)	13,9	Натрий (373° К)	0,0115
Глицерин (293° К)	12 500	Натрий (673° К)	0,0052
Ртуть (323° К)	0,023		

Уравнения (11.5) и (11.6) могут быть переписаны в виде

$$\left.\begin{aligned}\mathrm{Re}\left(\frac{\partial w_x^*}{\partial \tau^*}+w_x^*\frac{\partial w_x^*}{\partial x^*}+w_z^*\frac{\partial w_x^*}{\partial z^*}\right)&=-\mathrm{Re\,Eu}\frac{\partial p^*}{\partial x^*}+\frac{\partial^2 w_x^*}{\partial x^{*2}}+\frac{\partial^2 w_z^*}{\partial z^{*2}};\\ \mathrm{Re}\left(\frac{\partial w_z^*}{\partial \tau^*}+w_x^*\frac{\partial w_z^*}{\partial x^*}+w_z^*\frac{\partial w_z^*}{\partial z^*}\right)&=-\mathrm{Re\,Eu}\frac{\partial p^*}{\partial z^*}+\frac{\partial^2 w_z^*}{\partial x^{*2}}+\frac{\partial^2 w_z^*}{\partial z^{*2}};\end{aligned}\right\}\quad(11.7)$$

$$\mathrm{Pe}\left(\frac{\partial \vartheta^*}{\partial \tau^*}+w_x^*\frac{\partial \vartheta^*}{\partial x^*}+w_z^*\frac{\partial \vartheta^*}{\partial z^*}\right)=\frac{\partial^2 \vartheta^*}{\partial x^{*2}}+\frac{\partial^2 \vartheta^*}{\partial z^{*2}}.\quad(11.8)$$

Из уравнений (11.7) и (11.8) видно, что если число Рейнольдса велико (а при больших числах Рейнольдса будет велико и число Пекле, так как число Прандтля для газов составляет величину порядка единицы и только у жидких металлов имеет малое по сравнению с единицей значение), то членом, учитывающим в уравнении движения влияние вязкости, и членом, учитывающим в уравнении переноса теплоты влияние теплопроводности, можно пренебречь. Это означает, что при больших числах Рейнольдса движение жидкости, несмотря на то, что ее вязкость и теплопроводность имеют конечное значение, не отличается от движения идеальной, т. е. невязкой и нетеплопроводящей жидкости. Таким образом, в потоках, характеризующихся большими значениями числа Рейнольдса, можно пренебрегать влиянием вязкости и теплопроводности и рассматривать движущуюся жидкость как идеальную.

Укажем на одну интересную форму уравнения (11.7), которая получается из написанного в векторной форме уравнения Навье-Стокса. Если взять rot от обеих частей этого уравнения и учесть, что rot grad = 0, то для стационарного случая, когда $\partial\vec{w}/\partial\tau = 0$, получим

$$\mathrm{rot}\,[\vec{w}^*\,\mathrm{rot}\,\vec{w}^*]=\frac{1}{\mathrm{Re}}\mathrm{rot}\,\vec{w}^*.\quad(11.9)$$

Пограничный слой. Пренебрежение влиянием вязкости и теплопроводности закономерно лишь на значительном удалении от ограничивающих поток твердых стенок. На поверхности твердой стенки скорость жидкости равняется нулю, а температура движущейся жидкости равна температуре стенки (если только отсутствует термическое сопротивление контакта); поэтому вблизи твердой стенки будет иметь место сильное изменение скорости и температуры жидкости. Это означает, что содержащиеся в тех членах уравнений (11.7) и (11.8), которые учитывают влияние вязкости и теплопроводности, производные от скорости и температуры по нормали к стенке будут иметь вблизи стенки значительную величину, а сами эти члены, несмотря на большие числа Рейнольдса, окажутся сравнимыми с другими членами уравнений и не могут быть отброшены.

Области быстрых изменений скорости и температуры, в которых нельзя пренебрегать вязкостью и теплопроводностью, представляют собой узкие слои, прилегающие к твердой стенке. Их называют соответственно *пограничным гидродинамическим (скоростным) и пограничным тепловым слоями*. В общем случае толщина скоростного и теплового пограничных слоев не одинакова.

Понятие о пограничном гидродинамическом слое было впервые введено Д. И. Менделеевым и развито впоследствии Л. Прандтлем.

Таким образом, при больших числах Рейнольдса поток жидкости можно условно разделить на две части. В первой, основной части потока (называемой также ядром потока), можно не учитывать влияние вязкости и теплопроводности и рассматривать его как поток идеальной жидкости. Во второй части, т. е. в пограничном слое, наоборот, обязательно нужно принимать во внимание действие вязкости и теплопроводности.

Законы подобия. Из уравнения стационарного движения вязкой жидкости в безразмерной форме [в частности из уравнения (11.9)] видно, что при двух различных течениях одного и того же типа (т. е. происходящих в геометрически подобных областях при тождественных граничных условиях) безразмерные скорости $w_j^* = w_j/w_0$ являются одинаковыми функциями безразмерных координат $x_j^* = x_j/l_0$, если только числа Рейнольдса для этих течений имеют равное значение. Другими словами, течения одного и того же типа с одинаковыми значениями числа Рейнольдса подобны, т. е. могут быть получены одно из другого простым изменением масштаба измерения координат и скоростей. Этот вывод составляет содержание *закона подобия* механического движения.

Из закона подобия следует, что произведение p^* Eu, т. е. отношение давления p к величине ρw_0^2 есть в данной точке потока функция безразмерных координат $x_j^* = x_j/l_0$ и числа Рейнольдса Re. Действительно, из уравнения движения видно, что Eu $\frac{\partial p}{\partial x}$ и Eu $\frac{\partial p^*}{\partial z^*}$ зависят от w_j^* и Re. Но согласно закону подобия w_j^* есть функция x_j^*, поэтому и Eu $(\partial p^*/\partial x^*)$ и Eu $(\partial p^*/\partial z^*)$ представляют собой функции только x_j^* и Re.

Из сказанного следует, что законы подобия механического движения математически выражаются соотношениями

$$w_j = w_0 f_w\left(\frac{x_j}{l_0}, \mathrm{Re}\right); \quad p = \rho w_0^2 f_p\left(\frac{x_j}{l_0}, \mathrm{Re}\right),$$

где f_w и f_p — одинаковые для движений одного и того же типа функции безразмерных координат x_j/l_0 и числа Рейнольдса.

Из закона подобия вытекает далее, что действующая в потоке удельная сила сопротивления движению жидкости σ равняется произведению величины ρw_0^2 на функцию числа Рейнольдса:

$$\sigma = \rho w_0^2 f_v(\mathrm{Re}). \tag{11.10}$$

Сила гидродинамического сопротивления обязана своим возникновением, как это ясно из § 10.4, наличию в вязкой жидкости потока импульса по нормали к твердой стенке; σ равна величине импульса за единицу времени, непрерывно передаваемого от более удаленных от стенки слоев жидкости к менее удаленным и к самой стенке, приходящегося на единицу площади стенки, т. е. плотности потока импульса. Численно σ равняется силе трения, действующей со стороны жидкости на единицу площади твердой стенки.

Силу гидродинамического сопротивления σ обычно выражают в виде произведения коэффициента сопротивления ξ на величину ρw_0^2. Тогда на основании формулы (11.10)

$$\xi = f_v(\mathrm{Re}).$$

Для теплообмена в потоке движущейся жидкости также имеет место закон подобия. Действительно, из уравнения (11.8) видно, что при стационарном движении данного типа безразмерная температура $\vartheta^* = (T - T_0)/(T_{cm} - T_0)$ является (если учесть, что w_j^* зависит от x_j^* и Re для всех движений данного типа одинаковым образом) одной и той же функцией координат $x_j^* = x_j/l_0$ и чисел Re и Pr. Таким образом, процессы теплообмена в потоках жидкости одинакового типа подобны, если числа Рейнольдса и Прандтля одинаковы (*закон теплового подобия*).

Из этого следует, что *коэффициент теплоотдачи* от твердой стенки к жидкости, определяемый соотношением

$$\alpha = \frac{q}{T_{cm} - T_{cp}},$$

будучи умножен на величину l_0/λ, представит собой одинаковую для всех потоков данного типа функцию чисел Рейнольдса и Прандтля.

В выражении для α:

величина $T_{ст}-T_{ср}$ — характеристическая разность температур твердой стенки и жидкости;

$T_{ср}$ — средняя по расходу температура жидкости (ее называют также среднемассовой температурой) в перпендикулярном к направлению течения сечении:

$$T_{ср}=\int_0^b dy\int_0^d w_x T dz \Big/ \int_0^b dy\int_0^d w_x dz,$$

(где b — ширина, а d — высота сечения). Очевидно, что для плоской пластины, обтекаемой неограниченным продольно плоскопараллельным потоком жидкости,

$$T_{ср}=T_0;$$

q — плотность потока теплоты через поверхность стенки, равная взятому со знаком «минус» произведению теплопроводности жидкости λ на производную от температуры по нормали к поверхности стенки на границе потока, т. е. у стенки:

$$q=-\lambda\frac{\partial T}{\partial n}.$$

Безразмерный комплекс $\alpha l_0/\lambda$ называют числом Нуссельта Nu:

$$\mathrm{Nu}=\frac{\alpha l_0}{\lambda}.$$

Таким образом, закон подобия для теплообмена математически может быть выражен следующим образом:

$$\mathrm{Nu}=f_q(\mathrm{Re},\ \mathrm{Pr}). \qquad (11.11)$$

Теплообмен между твердой стенкой и текущей жидкостью обусловлен наличием теплового потока по нормали к стенке, вызванного градиентом температуры $\partial T/\partial z$; численно q равняется количеству теплоты, отдаваемой единицей поверхности твердой стенки текущей жидкости за единицу времени.

Критерии подобия. Числа Рейнольдса, Пекле, Прандтля и др. содержат величины w_0, l_0, $T_{ст}-T_0$, ν и $\varkappa$. Первые три из них связаны с масштабом скоростей, размеров и температур и могут иметь любые, не зависящие одно от другого значения, определяемые исключительно граничными условиями; величины w_0, l_0, $T_{ст}-T_0$ являются, таким образом, по отношению к уравнениям течения произвольными; ν и $\varkappa$ рассматриваются как константы, характеризующие физические свойства жидкости. Величины w_0, l_0, $T_{ст}-T_0$, ν, $\varkappa$ называют характеристическими, так как они определяют условия, в которых происходит движение жидкости.

Безразмерные комплексы, составленные из произвольно задаваемых величин (связанных через граничные условия с масштабами скоростей, геометрических размеров и температур) и физических констант жидкости, т. е. включающие лишь характеристические величины, называют *определяющими критериями*. К ним относятся, в частности, числа Re, Pe и Pr. Любые другие безразмерные комплексы, характеризующие течение жидкости, являются функциями определяющих критериев.

Критерии подобия определяют относительное влияние как действующих в потоке сил, так и происходящих в потоке процессов переноса (напомним, что при течении вязкой теплопроводящей жидкости имеют место перенос импульса вследствие вязкости и перенос теплоты за счет теплопроводности). Критерии подобия устанавливают, далее, динамическое или кинематическое подобие, суть которого состоит в том, что при одинаковом значении со-

ответствующих (одного или нескольких) критериев отношения двух физических величин (например, сил) при одинаковой геометрии потоков имеют одно и то же значение.

По численной величине критериев подобия можно оценить, насколько отличается поток вязкой и теплопроводящей жидкости от потока идеальной жидкости, и тем самым условно разделить поток на области, где действия вязкости или теплопроводности существенно различны.

Главнейшие критерии, используемые при описании течения вязкой и теплопроводящей жидкости:

1. Число Рейнольдса $\mathrm{Re} = w_0 l_0/\nu$ является важнейшим параметром гидродинамики; оно равняется отношению силы инерции $\rho w_0^2/l_0$ к силе вязкости $\eta w_0/l_0^2$. При малых числах Рейнольдса преобладают силы вязкости, при больших значениях Re — силы инерции (в последнем случае влияние вязкости сказывается лишь в узкой области вблизи границ твердого тела, т. е. в пограничном слое).

2. Число Маха $\mathrm{Ma} = w_0/c$ является мерой сжимаемости газа при больших скоростях течения. При достаточно малых значениях числа Маха изменение плотности газа настолько мало, что газ можно рассматривать как несжимаемую жидкость. При $\mathrm{Ma} > 1$ поток газа существенно отличается от потока газа при $\mathrm{Ma} < 1$: в сверхзвуковом потоке газа возможно образование ударных волн, в дозвуковом потоке ударные волны никогда не образуются. Равным образом существенные отличия имеют трансзвуковой ($\mathrm{Ma} \approx 1$) и гиперзвуковой ($\mathrm{Ma} \gg 1$) потоки газа. Из этого видно, что число Маха является одним из важнейших параметров газодинамики.

3. Число Прандтля $\mathrm{Pr} = \nu/\varkappa$ характеризует относительное влияние теплопроводности и вязкости жидкости. Оно определяется только физическими свойствами жидкости и не зависит от таких условий течения, как скорость и геометрические размеры.

4. Число Нуссельта $\mathrm{Nu} = \alpha l_0/\lambda$ равняется отношению полного теплового потока $\alpha\ (T_{ст} - T_0)$ к тепловому потоку, возникшему вследствие теплопроводности $\lambda\ (T_{ст} - T_0)/l_0$, и, следовательно, выражает результирующий эффект влияния течения на теплообмен. Этим число Нуссельта отличается от других параметров подобия, которые выражают не результирующий, а частные эффекты.

5. Число Эйлера $\mathrm{Eu} = p_0/\rho w_0^2$ представляет собой удвоенное отношение давления жидкости p_0 к динамическому давлению $\rho w_0^2/2$, обусловленное конечной величиной скорости жидкости.

Режимы течения вязкой жидкости. Различают два режима течения вязкой жидкости — *ламинарный и турбулентный*.

Ламинарное течение характеризуется правильным движением вязкой жидкости, когда жидкость движется как бы слоями, обладающими различной скоростью; вследствие этого ламинарное течение называют также слойным.

Турбулентное движение жидкости имеет сложный характер: скорость жидкости в каждой точке потока изменяется со временем нерегулярно и беспорядочно, т. е. пульсирует по законам случая вокруг некоторого среднего значения. Поэтому при описании турбулентного течения вводят понятие средней скорости движения и скорости «пульсационного» движения жидкости. В этом смысле турбулентное течение можно рассматривать как наложение на усредненное движение жидкости нерегулярного (пульсационного) движения.

Ламинарный режим течения реализуется при сравнительно малых числах Рейнольдса, меньших некоторого критического значения, называемого *критическим числом Рейнольдса* $\mathrm{Re}_{кр}$. При $\mathrm{Re} > \mathrm{Re}_{кр}$ течение имеет турбулентный характер. Для гладкой пластины $\mathrm{Re}_{кр}$ составляет более $5 \cdot 10^5$, для трубы — около 3000.

Переход от ламинарного режима течения к турбулентному обусловлен неустойчивостью ламинарного движения, возникающей при значениях числа Рейнольдса, превышающих $Re_{кр}$.

11.2. УРАВНЕНИЯ ДВИЖЕНИЯ И ПЕРЕНОСА ТЕПЛОТЫ В ПОГРАНИЧНОМ СЛОЕ

Описание движения жидкости в пограничном слое является более простой задачей по сравнению с точным решением основных уравнений движения вязкой и теплопроводящей жидкости. Уже из этого становится ясной целесообразность введения понятия пограничного слоя.

Из анализа движения жидкости в пограничном слое можно получить ряд зависимостей для сопротивления, испытываемого движущейся жидкостью со стороны ограничивающих поток жидкости твердых стенок, для теплообмена между текущей жидкостью и омываемыми ею твердыми стенками и т. д. Эти зависимости, понятно, будут приближенными, однако вполне достаточными, как показывает опыт, для практического использования. Отметим, что полученные таким образом выражения для коэффициентов сопротивления и теплообмена называют приближениями пограничного слоя.

Уравнение движения жидкости в пограничном слое. В пограничном слое скорость жидкости быстро убывает по мере приближения к неподвижной твердой стенке, становясь равной нулю на стенке. В скоростном пограничном слое, особенно в нижней его части, прилегающей к твердой стенке, особое значение имеют силы вязкости, обусловливающие быстрое торможение жидкости вблизи твердых стенок. Соответственно этому величина гидродинамического сопротивления полностью определяется процессами, происходящими в пограничном слое.

Уравнения движения жидкости в пограничном слое значительно упрощаются, так как быстрота изменения скорости, давления и других параметров по нормали к стенке во много раз превышает быстроту изменения этих величин в параллельном стенке направлении. Пусть δ — толщина пограничного слоя, а L — характерный размер, например длина обтекаемого твердого тела; тогда изменение скорости по нормали к твердой поверхности происходит на расстоянии порядка δ, много меньшего L, а параллельно ей — на расстоянии порядка L.

Второе упрощение уравнений движения жидкости в пограничном слое связано с тем, что при сравнительно малой кривизне обтекаемой поверхности (во всяком случае на достаточно малом участке этой поверхности) течение в пограничном слое можно считать плоским; это означает, что тангенциальная компонента скорости w_x намного больше нормальной компоненты w_z.

Рассмотрим обтекание плоской поверхности (например, бесконечно тонкой пластины длины L) продольным плоскопараллельным потоком жидкости постоянной скорости w_0. В соответствии со сказанным в уравнениях (11.2) Навье-Стокса для двумерного движения жидкости можно пренебречь величиной $\partial^2 w_x/\partial x^2$, малой по сравнению с $\partial^2 w_x/\partial z^2$ (здесь и в дальнейшем предполагается, что ось OZ направлена перпендикулярно обтекаемой плоскости, а поток жидкости направлен по оси OX).

Действительно, по оси OZ скорость w_x изменяется, собственно, лишь в пограничном слое, т. е. на расстояниях порядка δ, а по оси OX — на расстояниях порядка L; последнее будет ясно, если вспомнить, что перед пластиной скорость жидкости равна w_0, а при $x = L$ скорость w_x на поверхности пластины убывает до нуля. Поэтому

$$\frac{\partial^2 w_x}{\partial x^2} \approx \frac{w_0}{L^2}; \quad \frac{\partial^2 w_x}{\partial z^2} \approx \frac{w_0}{\delta^2}.$$

Так как $\delta \ll L$, то $\partial^2 w_x/\partial x^2 \ll \partial^2 w_x/\partial z^2$; равным образом $\partial^2 w_z/\partial x^2 \ll \partial^2 w_z/\partial z^2$.

Первое из уравнений Навье-Стокса для стационарного движения жидкости в пограничном слое соответственно примет вид

$$w_x\frac{\partial w_x}{\partial x}+w_z\frac{\partial w_x}{\partial z}=-\frac{1}{\rho}\cdot\frac{\partial p}{\partial x}+\nu\frac{\partial^2 w_x}{\partial z^2}, \qquad (11.12)$$

а второе

$$w_x\frac{\partial w_z}{\partial x}+w_z\frac{\partial w_z}{\partial z}=-\frac{1}{\rho}\cdot\frac{\partial p}{\partial z}+\nu\frac{\partial^2 w_z}{\partial z^2}. \qquad (11.13)$$

Во втором уравнении все члены левой части и второй член правой части меньше соответствующих членов первого уравнения в w_x/w_z раз. Из этого следует, что $\frac{\partial p}{\partial z}\approx\frac{w_z}{w_x}\cdot\frac{\partial p}{\partial x}$. Так как $w_z\ll w_x$, то с точностью до членов второго порядка малости

$$\frac{\partial p}{\partial z}=0. \qquad (11.14)$$

Следовательно, в пограничном слое давление жидкости имеет то же значение, что и в ядре потока, т. е. не изменяется с изменением z.

Движение жидкости в пограничном слое описывается уравнением (11.12) при условии (11.14) и, кроме того, уравнением неразрывности. Последнее в случае несжимаемой жидкости, которая в основном только и рассматривается, имеет вид

$$\frac{\partial w_x}{\partial x}+\frac{\partial w_z}{\partial z}=0.$$

В пограничном слое продольная скорость жидкости w_x меняется от значения $w_x=0$ на стенке (т. е. при $z=0$) до значения w_0, равного скорости течения в основном потоке и достигаемого на границе пограничного слоя, т. е. при $z=\delta$. Поэтому граничные условия для уравнения движения жидкости в пограничном слое:

$$w_x=w_z=0 \text{ при } z=0;$$

$$w_x=w_0 \text{ при } z\geqslant\delta.$$

Входящая в уравнение (11. 12) производная dp/dx от давления p жидкости по координате x определяется условиями на внешней границе пограничного слоя.

Если число Рейнольдса $\mathrm{Re}=w_0L/\nu$, отнесенное к характеристическому размеру (в данном случае к длине пластины L) достаточно велико, то в основном потоке жидкости можно пренебречь влиянием вязкости и считать жидкость идеальной. Действительно, уравнение движения жидкости в основном потоке, т. е. при $z>\delta$, в безразмерных переменных

$$x'=x/L;\quad z'=z/L;\quad w'_x=w_x/w_0;\quad w'_z=w_z/w_0$$

принимает вид

$$w'_x\frac{\partial w'_x}{\partial x'}+w'_z\frac{\partial w'_x}{\partial z'}=-\frac{1}{\rho w_0^2}\cdot\frac{\partial p}{\partial x'}+\frac{\nu}{w_0L}\cdot\frac{\partial^2 w'_x}{\partial z'^2},$$

откуда следует, что при $\mathrm{Re}\gg 1$, учитывающий вязкость член $\frac{\nu}{w_0L}\cdot\frac{\partial^2 w'_x}{\partial z'^2}$ будет пренебрежимо мал.

Но если влияние вязкости в основном потоке жидкости несущественно, то должно выполняться уравнение Бернулли. Согласно последнему в случае обтекания тонкой пластины плоскопараллельным потоком жидкости

$$\rho w_0\frac{dw_0}{dx}=-\frac{dp}{dx}.$$

При постоянной скорости жидкости в основном потоке, а следовательно, и на внешней границе пограничного слоя, $dw_0/dx = 0$ и соответственно $dp/dx = 0$. Но в плоскопараллельном потоке поперечный градиент давления $\partial p/\partial z$ повсюду равен нулю, так что полная производная dp/dx должна быть равна частной производной $\partial p/\partial x$. т. е.

$$\frac{dp}{dx} = \frac{\partial p}{\partial x},$$

а так как $dp/dx = 0$, то в уравнении (11.12) первый член правой части $-\frac{1}{\rho}\cdot\frac{\partial p}{\partial x}$ равняется нулю, вследствие чего

$$w_x \frac{\partial w_x}{\partial x} + w_z \frac{\partial w_x}{\partial z} = \nu \frac{\partial^2 w_x}{\partial z^2}. \qquad (11.15)$$

Уравнение (11.15) относится к пограничному слою, образующемуся на тонкой пластине, при продольном обтекании ее плоскопараллельным потоком жидкости постоянной скорости. В других случаях производная $\partial p/\partial x$ может не равняться нулю, и тогда следует пользоваться не этим уравнением, а более общим уравнением (11.12).

Для практики большой интерес представляет движение жидкости в цилиндрических трубах. Воспользовавшись уравнением Навье-Стокса в цилиндрических координатах и имея в виду, что при чисто поступательном движении жидкости по трубе компоненты скорости w_x и w_r зависят от x и r, но не от φ, а компонента скорости w_φ отсутствует (т. е. $w_\varphi = 0$), находим, что в пограничном слое $\partial^2 w_x/\partial x^2 \ll \partial^2 w_x/\partial r^2$, $\partial^2 w_r/\partial x^2 \ll \partial^2 w_r/\partial r^2$, так что уравнение движения жидкости в пограничном слое, образующемся на стенках цилиндрической трубы, имеет вид

$$w_x \frac{\partial w_x}{\partial x} + w_r \frac{\partial w_x}{\partial r} = -\frac{1}{\rho}\cdot\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\nu}{r}\cdot\frac{\partial}{\partial r}\left[r\frac{\partial w_x}{\partial r}\right]. \qquad (11.16)$$

Это уравнение вместе с уравнением неразрывности

$$\frac{\partial w_x}{\partial x} + \frac{\partial w_r}{\partial r} + \frac{w_r}{r} = 0 \qquad (11.17)$$

представляют собой уравнения движения несжимаемой жидкости в пограничном слое в цилиндрических координатах.

Уравнение переноса теплоты в пограничном слое. Прилегающий к стенке тонкий слой жидкости, в котором температура жидкости быстро меняется от значения T_{cm} (где T_{cm} — температура твердой стенки) до значения T_0, равного температуре жидкости в основном потоке, называется *тепловым пограничным слоем*. В зависимости от значения числа Прандтля $\mathrm{Pr} = \nu/\varkappa$ толщина δ_T теплового пограничного слоя может быть больше толщины δ скоростного пограничного слоя (при $\mathrm{Pr} < 1$), меньше δ (при $\mathrm{Pr} > 1$) или равна δ (при $\mathrm{Pr} = 1$).

В тепловом пограничном слое, образующемся на тонкой пластине, обтекаемой продольным изотермическим плоскопараллельным потоком жидкости постоянной скорости, производная $\partial^2 T/\partial x^2$ по причинам, вполне аналогичным тем, которые были высказаны в связи с производной $\partial^2 w_x/\partial x^2$, намного меньше производной $\partial^2 T/\partial z^2$. Кроме того, количество теплоты, выделяющейся в данной точке потока из-за действия сил вязкости, равное $\frac{\nu}{c_p}\left(\frac{\partial w_x}{\partial z} + \frac{\partial w_z}{\partial x}\right)^2$, пренебрежимо мало по сравнению с количеством теплоты $\varkappa\,\partial^2 T/\partial z^2$, поступающей в данную точку потока вследствие теплопроводности окружающих частей жидкости.

Пренебрегая в общем уравнении переноса теплоты членами $\varkappa\,\partial^2 T/\partial x^2$ и

$\frac{\nu}{c_p}\left(\frac{\partial w_x}{\partial z}+\frac{\partial w_z}{\partial x}\right)^2$, получим следующее уравнение переноса теплоты в плоском пограничном слое:

$$w_x\frac{\partial T}{\partial x}+w_z\frac{\partial T}{\partial z}=\varkappa\frac{\partial^2 T}{\partial z^2}. \qquad (11.18)$$

Если ввести переменную $\theta = T_{cm} - T$, равную разности температур стенки и жидкости, то уравнение (11.18) при T_{cm} — const можно привести к виду

$$w_x\frac{\partial \theta}{\partial x}+w_z\frac{\partial \theta}{\partial z}=\varkappa\frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2}. \qquad (11.19)$$

Граничными условиями к уравнению переноса теплоты в плоском пограничном слое будут

$$T = T_{cm} \quad \text{при } z = 0;$$
$$T = T_0 \quad \text{при } z \geqslant \delta_T.$$

Уравнение (11.19) аналогично уравнению движения (11.15) и отличается от него только значением коэффициента при второй производной от θ по z.

Если $\nu = \varkappa$, т. е. число Прандтля порядка единицы, то оба уравнения совпадают и, следовательно, скорость и температура жидкости изменяются одинаково, т. е. на расстояниях одного и того же порядка. Другими словами, при $Pr = 1$ толщина скоростного и теплового пограничного слоя одинакова, т. е. $\delta_T = \delta$.

В цилиндрических координатах уравнение переноса теплоты в пограничном слое имеет вид (при $w_\varphi = 0$ и не зависящих от φ значениях w_x, w_r, T)

$$w_x\frac{\partial T}{\partial x}+w_r\frac{\partial T}{\partial r}=\frac{\varkappa}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial T}{\partial r}\right). \qquad (11.20)$$

Плотность потока импульса и потока теплоты. Основной целью анализа движения вязкой и теплопроводящей жидкости является определение гидродинамического сопротивления и теплоотдачи от обтекаемой твердой поверхности к жидкости. Исходными уравнениями для определения гидродинамического сопротивления является выражение для компоненты Π_{ml} тензора плотности потока импульса, вытекающее из выражения (10.32) для несжимаемой жидкости (при $m \neq l$):

$$\Pi_{ml} = \rho w_m w_l - \eta\left(\frac{\partial w_m}{\partial x_l}+\frac{\partial w_l}{\partial x_m}\right) \qquad (11.21)$$

и уравнение (11.15) или (11.16) для движения жидкости в пограничном слое, а для определения теплоотдачи — выражение для плотности потока теплоты и уравнение (11.18) или (11.20) переноса теплоты в пограничном слое.

В дальнейшем Π_{xz} обозначается через σ. Величина σ представляет собой плотность x-й составляющей потока импульса, который направлен по нормали к омываемой твердой стенке, совпадающей с плоскостью XY; в прямоугольных координатах σ имеет отрицательное значение. Сила трения, действующая со стороны жидкости на единицу площади омываемой твердой стенки в направлении потока, т. е. по оси OX, будет равна σ'.

В свою очередь, со стороны твердой стенки на движущуюся жидкость действует направленная против скорости течения сила сопротивления σ, численно равная $-\sigma'$:

$$\sigma' = -\sigma.$$

При чисто поступательном движении жидкости по цилиндрической трубе

$$-\sigma = \rho w_x w_r - \eta\left(\frac{\partial w_x}{\partial r}+\frac{\partial w_r}{\partial x}\right). \qquad (11.22)$$

Если движение жидкости поступательно-вращательное (т. е. компонента скорости w_φ отлична от нуля, причем w_x, w_r, w_φ от φ не зависят), то кроме

силы трения, направленной вдоль скорости w_x и равной $\sigma' = -\sigma$, имеется сила трения $\sigma'_\varphi = -\sigma_{\varphi r\, cm}$, направленная вдоль скорости вращения w_φ:

$$-\sigma_{\varphi r} = \rho w_\varphi w_r - \eta\left(\frac{\partial w_\varphi}{\partial r} - \frac{w_\varphi}{r}\right). \qquad (11.23)$$

Для характеристики гидродинамического сопротивления наряду с величиной σ' используют понятие коэффициента сопротивления ξ. Для плоской пластины местным или локальным, т. е. отнесенным к данной точке пластины, коэффициентом сопротивления называют отношение силы трения в данной точке пластины и равной σ' к кинетической энергии единицы объема жидкости в основном потоке $\rho w_0^2/2$:

$$\xi = \frac{\sigma'}{\rho w_0^2/2}. \qquad (11.24)$$

Под средним коэффициентом сопротивления пластины подразумевают величину

$$\bar{\xi} = \frac{1}{bL}\int_0^L\int_0^b \xi\, dx\, dy,$$

где L — длина пластины; b — ее ширина.

В случае течения жидкости по цилиндрической трубе коэффициент сопротивления вводится следующим образом. Выделим расположенный между двумя поперечными сечениями трубы цилиндрический слой жидкости толщины dx; тогда сила трения, действующая со стороны движущейся жидкости на стенки трубы, будет равна $\pi D\sigma' dx$. Отношение произведения силы трения на диаметр D трубы к кинетической энергии, находящейся в слое массы жидкости, представляет собой коэффициент сопротивления трубы:

$$\xi = \frac{8\sigma'}{\rho\bar{w}^2},$$

где $\bar{w}$ — средняя скорость течения жидкости по трубе,

$$\bar{w} = \frac{4}{\pi D^2}\int_0^{\frac{D}{2}} 2\pi w_x r\, dr.$$

Для канала некруглого сечения под D подразумевают так называемый гидравлический диаметр, равный отношению учетверенной площади Ω сечения канала к периметру P канала:

$$D = \frac{4\Omega}{P}.$$

Из выражения для ξ следует, что

$$\sigma' = \frac{\xi}{8}\rho\bar{w}^2. \qquad (11.25)$$

Падение давления dp на участке трубы dx, определяется из очевидного соотношения

$$\frac{\pi D^2}{4}dp = -\pi D\sigma' dx.$$

Плотность потока теплоты, т. е. количество теплоты, переносимой в данном направлении через единицу площади за единицу времени, определяется согласно § 10.4 соотношением

$$\vec{q} = -\lambda \operatorname{grad} T, \qquad (11.26)$$

где λ — коэффициент теплопроводности жидкости.

Уравнение переноса теплоты, если в нем пренебречь теплотой трения, линейно и однородно относительно температуры T. Поэтому температура T может быть изменена в любое число раз без того, чтобы уравнение переноса теплоты нарушилось. Но при изменении температуры во столько же раз должен измениться и поток теплоты, из чего следует, что q и T — величины пропорциональные.

Для вычисления q необходимо знать распределение температуры в потоке жидкости. В частности, должно быть известно распределение температуры жидкости вблизи твердой стенки, так как q определяется значением градиента температуры жидкости при $z = 0$. Распределение температуры вблизи стенки может быть найдено из уравнений переноса теплоты и движения жидкости в пограничном слое.

11.3. СОПРОТИВЛЕНИЕ ДВИЖЕНИЮ В ЛАМИНАРНОМ ПОТОКЕ ЖИДКОСТИ

Предварительные замечания. Рассмотрим стационарное движение несжимаемой жидкости в ламинарном пограничном слое; при этом плотность и вязкость жидкости будем предполагать постоянными.

Движение жидкости в пограничном слое является ламинарным, если значение числа Рейнольдса, отнесенного к толщине пограничного слоя $\mathrm{Re}\,(\delta) = w_0\delta/\nu$, меньше некоторой критической величины:

$$\frac{w_0\delta}{\nu} \leqslant \mathrm{Re}_{кр}(\delta)$$

(w_0 — скорость жидкости на внешней границе пограничного слоя, равная скорости жидкости в основном потоке: δ — толщина пограничного слоя).

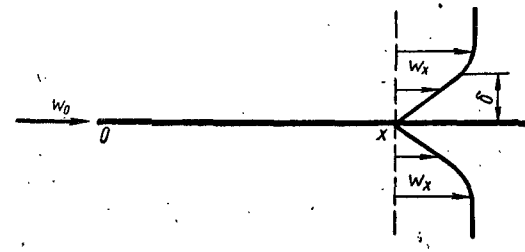


Рис. 11.1. Обтекание пластины плоскопараллельным потоком жидкости

Обтекание пластины ламинарным потоком жидкости. Рассмотрим ламинарный пограничный слой, образующийся при обтекании полубесконечной тонкой пластины продольным плоскопараллельным потоком несжимаемой жидкости постоянной скорости w_0 (рис. 11.1). Под полубесконечной пластиной в дальнейшем подразумевается тонкая пластина бесконечной длины, передний край которой расположен не на бесконечности; для определенности предполагается, что передний край пластины совпадает с осью OY, а сама пластина лежит в плоскости XY. Бесконечно длинная пластина, передний край которой лежит в бесконечности, называется бесконечной пластиной.

Стационарное движение жидкости в пограничном слое описывается уравнением (11.15)

$$w_x\frac{\partial w_x}{\partial x} + w_z\frac{\partial w_x}{\partial z} = \nu\frac{\partial^2 w_x}{\partial z^2}.$$

Приведем это уравнение к безразмерной форме с помощью безразмерных переменных:

$$x' = \frac{x}{\Delta}; \quad z' = \frac{z}{\Delta}; \quad w'_x = \frac{\Delta}{\nu}w_x; \quad w'_z = \frac{\Delta}{\nu}w_z,$$

где Δ — местный параметр длины в перпендикулярном к пластине направлении.

В результате перехода к безразмерным координатам уравнение движения жидкости в пограничном слое преобразуется к виду

$$w'_x\frac{\partial w'_x}{\partial x'} + w'_z\frac{\partial w'_x}{\partial z'} = \frac{\partial^2 w'_x}{\partial z'^2}.$$

Полученное безразмерное уравнение движения не содержит членов, учитывающих физические свойства жидкости (т. е. ρ и ν) или внешние условия течения (т. е. скорость жидкости перед пластиной w_0 и длину пластины L, если бы последняя была конечна, или расстояния от переднего края пластины при бесконечной длине пластины); все коэффициенты перед содержащимися в уравнении членами есть числа, равные, в рассматриваемом случае, единице. Эта особенность безразмерного уравнения движения означает, что величина Δ^2/ν, имеющая размерность времени, представляет собой характерическое для рассматриваемого ламинарного движения жидкости время, равное, в частности, времени τ, которое требуется для того, чтобы изменение параметров движения, например, скорости жидкости, вызванное возмущающим действием твердой стенки, распространилось поперек потока на расстояние Δ от стенки:

$$\tau \sim \frac{\Delta^2}{\nu}.$$

Характеристическое время τ может быть названо также временем *релаксации*.

Из приведенных выше рассуждений характеристическое время определяется с точностью до некоторого числового множителя. Если обозначить указанный числовой множитель через $1/m'^2$, то выражение для τ примет вид

$$\tau = \frac{\Delta^2}{m'^2\nu}. \tag{11.27}$$

Численное значение коэффициента m' будет определено ниже.

Пропорциональность между временем и средним значением квадрата пройденного расстояния характерна для процессов диффузии. Такая же связь между τ и Δ^2 содержится и в уравнении (11.27). Из этого следует, что распространение возмущений, генерируемых в поток жидкости твердой стенкой, осуществляется посредством диффузионного механизма.

Вследствие движения жидкости возмущение, вызванное стенкой и распространяющееся поперек потока, будет одновременно сноситься вдоль потока. За время τ этот снос составит $x = w_0\tau$, где расстояние x отсчитывается от переднего края пластины. Таким образом, область течения, в которой проявляется возмущающее действие стенки, к моменту времени τ будет иметь протяженность вдоль потока, равную $x = w_0\tau$, а высота этой области в точке x составит Δ. Но область возмущенного движения и представляет собой, собственно, пограничный слой. Поэтому точка с координатами x, Δ есть точка внешней границы пограничного слоя, а Δ — толщина скоростного пограничного слоя δ на расстоянии x от переднего края пластины.

Умножив обе части выражения (11.27) на w_0, получим

$$x = \frac{1}{m'^2} \cdot \frac{w_0\delta^2}{\nu},$$

откуда следует, что

$$\delta = m' \frac{x}{\sqrt{\frac{w_0 x}{\nu}}}. \tag{11.28}$$

Уравнение (11.28) определяет толщину плоского ламинарного пограничного слоя, образующегося при обтекании полубесконечной пластины плоскопараллельным потоком жидкости; оно справедливо также и для пластины конечной длины.

Из уравнения (11.28) следует, что с удалением от переднего края пластины толщина ламинарного пограничного слоя возрастает пропорционально $\sqrt{x}$.

Уместно отметить, что формула (11.27) могла бы быть получена и из соображений подобия. Действительно, определяющими ламинарное движение

жидкости параметрами служат величины ρ, η, w_0, L, а также расстояние от стенки $z = \Delta$. Через эти параметры должно выражаться и время τ распространения возмущений, обусловленных действием твердых стенок. Но время τ не может зависеть от скорости w_0, так как возмущение распространяется как в движущейся, так и в неподвижной жидкости; равным образом τ не будет зависеть от L. Следовательно, выражение для τ должно быть составлено из параметров ρ, η, Δ. Комбинацией этих параметров, имеющей размерность времени, является $\rho\Delta^2/\eta$, откуда и следует, что $\tau \approx \Delta^2/\nu$.

При определении τ можно было бы также исходить из уравнения

$$\frac{\partial w_x}{\partial \tau} = \nu \frac{\partial^2 w_x}{\partial z^2},$$

получающегося путем отбрасывания в уравнении нестационарного движения жидкости в пограничном слое конвективных членов $w_x\, \partial w_x/\partial x$ и $w_z\, \partial w_x/\partial z$. Это возможно потому, что, как это будет ясно из последующего, вблизи стенки, т. е. при достаточно малых z, продольная скорость w_x жидкости пропорциональна z, а поперечная w_z пропорциональна z^2; поэтому оба конвективных члена будут пропорциональны z^2 и как величины высшего порядка малости по сравнению с $\partial w_x/\partial \tau$ могут быть опущены.

При переходе к безразмерным переменным получим

$$\frac{1}{\tau\nu/\Delta^2} \cdot \frac{\partial w'_x}{\partial \tau'} = \frac{\partial^2 w'_x}{\partial z'^2},$$

откуда следует, что $\tau \sim \Delta^2/\nu$.

В дальнейшем будет дан точный вывод формул (11.27) и (11.28).

Пограничный слой в предыдущих рассуждениях рассматривался как прилегающая к поверхности твердой стенки область, в которой каждая из находящихся там частей (макроскопических частиц) жидкости испытывает возмущающее действие стенки, приводящее в конечном счете к уменьшению скорости движения жидкости по сравнению со скоростью набегающего потока. Границей этой области, или, что то же самое, внешней границей пограничного слоя является геометрическое место точек, до которых успело дойти к данному моменту времени возмущение от стенки (граница пограничного слоя отделяет возмущенную область движения от невозмущенной).

Перейдем теперь к выяснению распределения скорости жидкости в ламинарном пограничном слое. Для этого проанализируем уравнение движения жидкости в пограничном слое, образующемся при обтекании полубесконечной пластины продольным плоскопараллельным потоком:

$$w_x \frac{\partial w_x}{\partial x} + w_z \frac{\partial w_x}{\partial z} = \nu \frac{\partial^2 w_x}{\partial z^2}.$$

На поверхности пластины, т. е. при $z = 0$, скорости w_x и w_z равняются нулю, и поэтому правая часть уравнения, т. е. величина $\partial^2 w_x/\partial z^2$, также обращается при $z = 0$ в нуль.

Продифференцируем теперь уравнение движения по z; в результате получим

$$w_x \frac{\partial^2 w_x}{\partial x\, \partial z} + w_z \frac{\partial^2 w_x}{\partial z^2} + \frac{\partial w_x}{\partial z}\left(\frac{\partial w_x}{\partial x} + \frac{\partial w_z}{\partial z}\right) = \nu \frac{\partial^3 w_x}{\partial z^3}.$$

Согласно уравнению неразрывности выражение, стоящее в левой части уравнения в скобках, равняется нулю. Поэтому при $z = 0$ левая часть полученного уравнения, а соответственно и величина $\partial^3 w_x/\partial z^3$, обращается в нуль.

Из этого следует, что вторая и третья производные от w_x по z при $z = 0$ равняются нулю. Представив $\partial^2 w_x/\partial z^2$ в виде ряда по степеням z, будем иметь

$$\frac{\partial^2 w_x}{\partial z^2} = 3A_1 z^2 + 4A_2 z^3 + \cdots,$$

где коэффициенты ряда A_1, A_2, ... являются функциями x.

Интегрируя это соотношение по z и ограничиваясь первыми двумя членами разложения, получим

$$\frac{\partial w_x}{\partial z} = A_0 + A_1 z^3, \tag{11.29}$$

где A_0 — функция интегрирования, зависящая от x.

Из этого видно, что при достаточно малых z производная $\partial w_x/\partial z$ с точностью до членов третьего порядка малости не зависит от z, т. е.

$$\frac{\partial w_x}{\partial z} = A_0.$$

Проинтегрировав это выражение по z от $z = 0$, получим

$$w_x = A_0 z.$$

Значение A_0 определяется из условия $w_x = w_0$ при $z = \delta$, т. е. $A_0 = w_0/\delta$.

Следовательно, распределение скорости в ламинарном пограничном слое вблизи стенки имеет вид

$$w_x = \frac{w_0}{\delta} z,$$

т. е. является линейным. Подставив сюда значение δ из уравнения (11.28), получим

$$w_x = \frac{w_0}{m'} \sqrt{\frac{w_0}{\nu x}}\, z. \tag{11.30}$$

Если в выражении для $\partial w_x/\partial z$ учесть члены более высокого порядка малости, то[1]

$$w_x = \frac{w_0}{\delta} z + \frac{A_1}{3} z^4. \tag{11.31}$$

Поперечная составляющая скорости жидкости w_z в ламинарном пограничном слое может быть найдена из полученного выражения (11.31) с помощью уравнения неразрывности:

$$w_z = -\int_0^z \frac{\partial w_x}{\partial x}\, dz.$$

Произведя интегрирование и ограничиваясь первым членом разложения, получим

$$w_z = \frac{w_0 z^2}{4m'x} \sqrt{\frac{w_0}{\nu x}}.$$

Сравним найденные выражения для w_x и w_z с точным решением уравнения движения жидкости в ламинарном пограничном слое плоской пластины. Последнее может быть получено путем перехода к новой переменной

$$\zeta = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{w_0}{\nu x}}\, z$$

и введения функции тока $\psi(x, z)$, которую целесообразно выбрать в форме

$$\psi = \sqrt{w_0 \nu x}\, \eta(\zeta),$$

где η — некоторая функция ζ.

[1] Если принять, что на внешней границе пограничного слоя производная $\partial w_x/\partial z$ имеет то же значение, что и в основном потоке, т. е. равняется нулю, то, продифференцировав выражение для w_x по z и, приравняв $\partial w_x/\partial z = 0$ при $z = \delta$, получим $A_1 = -\frac{3}{4} \cdot \frac{w_0}{\delta^4}$.

Так как по определению функции тока $w_x = \partial\psi/\partial z$, $w_z = -\partial\psi/\partial x$, то

$$w_x = \sqrt{w_0 \nu x}\,\frac{d\eta}{d\zeta}\cdot\frac{\partial\zeta}{\partial z} = \frac{w_0}{2}\cdot\frac{d\eta}{d\zeta};$$

$$w_z = -\frac{\eta}{2}\sqrt{\frac{w_0\nu}{x}} - \sqrt{w_0\nu x}\,\frac{d\eta}{d\zeta}\cdot\frac{\partial\zeta}{\partial x} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{w_0\nu}{x}}\left(-\eta + \zeta\frac{d\eta}{d\zeta}\right);$$

$$\frac{\partial w_x}{\partial x} = \frac{w_0}{2}\cdot\frac{d^2\eta}{d\zeta^2}\cdot\frac{\partial\zeta}{\partial x} = -\frac{w_0\zeta}{4}\cdot\frac{d^2\eta}{d\zeta^2};$$

$$\frac{\partial w_x}{\partial z} = \frac{w_0}{2}\cdot\frac{d^2\eta}{d\zeta^2}\cdot\frac{\partial\zeta}{\partial z} = \frac{w_0}{4}\sqrt{\frac{w_0}{\nu x}}\cdot\frac{d^2\eta}{d\zeta^2};$$

$$\frac{\partial^2 w_x}{\partial z^2} = \frac{w_0}{4}\sqrt{\frac{w_0}{\nu x}}\cdot\frac{d^3\eta}{d\zeta^3}\,\frac{\partial\zeta}{\partial z} = \frac{w_0^2}{8\nu x}\cdot\frac{d^3\eta}{d\zeta^3}.$$

Соответственно этому уравнение движения жидкости в плоском ламинарном пограничном слое примет вид

$$\frac{d^3\eta}{d\zeta^3} + \eta\frac{d^2\eta}{d\zeta^2} = 0$$

(при граничных условиях: $\eta = 0$, $d\eta/d\zeta = 0$, если $\zeta = 0$; $d\eta/d\zeta \to 2$, если $\zeta \to \infty$).

Решение этого уравнения:

$$\eta = \frac{\alpha}{2!}\zeta^2 - \frac{\alpha^2}{5!}\zeta^5 + \frac{11\alpha^3}{8!}\zeta^8 - \cdots,$$

где $\alpha = d^2\eta\,(0)/d\zeta^2$; при больших η численное интегрирование приводит к значению $\alpha = 1{,}33$.

Отсюда следует:

$$\left.\begin{aligned} w_x &= \frac{1{,}33}{4}w_0 z\sqrt{\frac{w_0}{\nu x}} - \frac{1{,}33^2}{2^8 3}w_0 z^4\left(\frac{w_0}{\nu x}\right)^2; \\ w_z &\approx \frac{1{,}33}{16}\cdot\frac{w_0 z^2}{x}\sqrt{\frac{w_0}{\nu x}}. \end{aligned}\right\} \qquad (11.32)$$

Уравнения (11.32) были найдены Блаузиусом.

Из сравнения полученного ранее приближенного выражения (11.31) для w_x с точным решением уравнения (11.32) движения жидкости в пограничном слое следует, что оба выражения дают одинаковые зависимости w_x от z и x, а при $z \to 0$ и численном значении ранее введенной константы $m' = 4/1{,}33 = 3$ они совпадают.

Подставив это значение m' в уравнение (11.28), получим

$$\delta = \frac{3x}{\sqrt{\frac{w_0 x}{\nu}}}.$$

Из уравнений (11.31) или (11.32) видно, что скорость жидкости w_x в ламинарном пограничном слое вблизи твердой стенки, т. е. при сравнительно малых значениях $z \leqslant \delta$, изменяется пропорционально расстоянию от стенки, а плотность потока импульса, как это будет ясно из дальнейшего, может считаться при $z \ll \delta$ постоянной величиной. Линейное распределение скоростей и постоянство плотности потока импульса на сравнительно малых расстояниях от стенки (т. е. при $z \ll \delta$) является характерной особенностью ламинарного пограничного слоя, на какой бы поверхности он ни образовывался.

На достаточно большом удалении от стенки, т. е. при значениях z, приближающихся к δ, в выражении для w_x, как это видно из уравнения (11.31), появляются члены четвертой и более высоких степеней. Это означает, что

переход из пограничного слоя в основной поток происходит постепенно, т. е. внешняя граница пограничного слоя не резкая, но достаточно размытая; в этом смысле можно считать, что понятие внешней границы пограничного слоя, а в известной степени и толщины пограничного слоя, является условным.

Определим плотность потока импульса в разных точках ламинарного пограничного слоя при обтекании полубесконечной пластины плоскопараллельным потоком жидкости. Согласно уравнению (11.22), учитывая, что $\partial w_x/\partial x \ll \partial w_x/\partial z$, имеем

$$\sigma = \rho w_x w_z - \eta \frac{\partial w_x}{\partial z}.$$

Убедимся прежде всего, что в ламинарном потоке член $\rho w_x w_z$ пренебрежимо мал по сравнению с членом $\eta \partial w_x/\partial z$. Для этого вычислим значения первых трех частных производных от произведения $w_x w_z$ по z при $z = 0$:

$$\frac{\partial}{\partial z}(w_x w_z) = w_x \frac{\partial w_z}{\partial z} + w_z \frac{\partial w_x}{\partial z};$$

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2}(w_x w_z) = w_x \frac{\partial^2 w_z}{\partial z^2} + w_z \frac{\partial^2 w_x}{\partial z^2} + 2 \frac{\partial w_x}{\partial z} \cdot \frac{\partial w_z}{\partial z};$$

$$\frac{\partial^3}{\partial z^3}(w_x w_z) = w \frac{\partial^3 w_z}{\partial z^3} + w_z \frac{\partial^3 w_x}{\partial z^3} + 3 \frac{\partial w_x}{\partial z} \frac{\partial^2 w_z}{\partial z^2} + 3 \frac{\partial w_z}{\partial z} \cdot \frac{\partial^2 w_x}{\partial z^2}.$$

Из x-й и z-й компонент уравнения движения жидкости в пограничном слое, т. е. из уравнений (11.15), (11.13) и (11.14), следует, что при $z = 0$, когда $w_x = w_z = 0$, производные $\partial^2 w_x(0)/\partial z^2 = 0$ и $\partial^2 w_z(0)/\partial z^2 = 0$. С другой стороны, согласно уравнению неразрывности

$$\frac{\partial w_z}{\partial z} = -\frac{\partial w_x}{\partial x}.$$

Учитывая, что при малых z согласно выражению (11.30) $w_x = \frac{w_0}{3}\sqrt{\frac{w_0}{\nu x}}\, z$, имеем $\frac{\partial w_z}{\partial z} = \frac{w_0}{6}\sqrt{\frac{w_0}{\nu x}} \cdot \frac{z}{x}$.

Следовательно, $\partial w_z/\partial z = 0$ при $z = 0$.

Подставив значения $\partial w_z(0)/\partial z$ и $\partial^2 w(0)/\partial z^2$, $\partial^2 w_z(0)/\partial z^2$ в выражения для производных $\partial(w_x w_z)/\partial z$, $\frac{\partial^2}{\partial z^2}(w_x w_z)$, $\frac{\partial^3}{\partial z^3}(w_x w_z)$, находим, что при $z = 0$

$$\frac{\partial}{\partial z}(w_x w_z) = \frac{\partial^2}{\partial z^2}(w_x w_z) = \frac{\partial^3}{\partial z^3}(w_x w_z) = 0.$$

Из этого следует, что величина $w_x w_z$ может быть представлена в виде следующего ряда по степеням z:

$$w_x w_z = B_1 z^4 + B_2 z^5 + \cdots.$$

Согласно разложению $\partial w_x/\partial z$ в ряд по степеням z [см. уравнение (11.29)]

$$\eta \frac{\partial w_x}{\partial z} = \eta A_0 + \eta A_1 z^3 + \cdots.$$

Сравнивая полученные выражения для w_x, w_z и $\eta \partial w_x/\partial z$, убеждаемся, что при $z \ll \delta$

$$w_x w_z \ll \eta \frac{\partial w_x}{\partial z}.$$

Таким образом, плотность потока импульса в ламинарном пограничном слое

$$\sigma = -\eta (A_0 + A_1 z^3)$$

или с учетом уравнения (11.31)

$$\sigma = -\frac{\eta w_0}{\delta}\left[1 + \frac{A_1 \delta z^3}{\eta w_0}\right], \qquad (11.33)$$

где

$$\delta = 3\sqrt{\frac{\nu x}{w_0}}.$$

Уравнение (11.33) определяет плотность потока импульса в любой из точек ламинарного пограничного слоя, образующегося на пластине. Из этого уравнения видно, что вблизи пластины, т. е. при $z \ll \delta$, плотность потока импульса имеет во всех точках нормали к пластине практически одно и то же значение, равное значению σ на поверхности пластины, т. е. $-\sigma'$, и убывающее по мере удаления от переднего края пластины.

Локальный коэффициент ξ сопротивления пластины, равный $2\sigma'/\rho w_0^2$, на основании (11.33) составит

$$\xi = \frac{2\eta}{3\rho w_0^2}\sqrt{\frac{w_0}{\nu x}}$$

или

$$\xi = \frac{0{,}667}{\sqrt{\mathrm{Re}\,(x)}}. \qquad (11.34)$$

Формула (11.34) имеет силу как для полубесконечной пластины, так и для пластины конечной длины. Если пластина имеет длину L и ширину b, то средний коэффициент сопротивления на основании формулы (11.34)

$$\bar{\xi} = \frac{1{,}33}{\sqrt{\mathrm{Re}}},$$

где $\mathrm{Re} = w_0 L/\nu$.

Формулы для ξ и $\bar{\xi}$ полностью совпадают с точными решениями (в которых числовой коэффициент соответственно равняется 0,664 и 1,328) и хорошо подтверждаются опытом.

Условные толщины пограничного слоя. Так как понятие толщины пограничного слоя является, как уже указывалось выше, в достаточной степени условным, то обычно для характеристики пограничного слоя пользуются величиной *толщины вытеснения* δ^* и *толщины потери импульса* δ^{**}. Эти величины устанавливают следующим образом.

Подставим в уравнение (11.12) для движения жидкости в пограничном слое значение $\frac{\partial p}{\partial x} = -\rho w_0 \frac{dw_0}{dx}$ (где w_0 — функция x) и преобразуем его и уравнение неразрывности к виду

$$\frac{\partial (w_x^2)}{\partial x} + \frac{\partial (w_x w_z)}{\partial z} = w_0 \frac{dw_0}{dx} + \nu \frac{\partial^2 w_x}{\partial z^2};$$

$$\frac{\partial (w_0 w_x)}{\partial x} + \frac{\partial (w_0 w_z)}{\partial z} = w_x \frac{dw_0}{dx}.$$

Вычитая почленно первое уравнение из второго, получим

$$\frac{\partial}{\partial x}[w_x(w_0 - w_x)] + \frac{\partial}{\partial z}[w_x(w_0 - w_x) + (w_0 - w_x)]\frac{dw_0}{dx} = -\nu \frac{\partial^2 w_x}{\partial z^2}.$$

Умножим обе части этого уравнения на dz и проинтегрируем от 0 до δ. При этом условие асимптотического перехода $w_x(z, x)$ в $w_0(x)$ при $z \to \infty$ заменим приближенным условием $w_x = w_0(x)$, $\partial w_x/\partial z = 0$ при $z = \delta$.

В результате интегрирования и после изменения порядка дифференцирования будем иметь

$$\frac{d}{dx}\int_0^{\delta} w_x(w_0 - w_x)\,dz + \frac{dw_0}{dx}\int_0^{\delta}(w_0 - w_x)\,dz = \nu\left(\frac{\partial w_x}{\partial z}\right)_{z=0}.$$

Интеграл

$$\delta^* = \int_0^{\delta}\left(1 - \frac{w_x}{w_0}\right)dz$$

называют толщиной вытеснения, а интеграл

$$\delta^{**} = \int_0^{\delta}\frac{w_x}{w_0}\left(1 - \frac{w_x}{w_0}\right)dz$$

называют толщиной потери импульса.

Учитывая далее, что $\nu\,(\partial w_x/\partial z)_{z=0} = \sigma'/\rho$, перепишем полученное ранее уравнение следующим образом:

$$\frac{d\left(w_0^2\delta^{**}\right)}{dx} + w_0\frac{dw_0}{dx}\delta^* = \frac{\sigma'}{\rho w_0^2}. \qquad (11.35)$$

Это интегральное соотношение широко используется в приближенных теориях пограничного слоя; оно выражает изменение количества движения и называется *уравнением импульсов*.

Уравнение импульсов содержит три неизвестные величины δ^*, δ^{**}, σ'; если распределение скоростей задано с точностью до некоторого параметра, то с помощью этого уравнения можно вычислить значение указанного параметра и соответственно определить δ^*, δ^{**}, σ'.

В случае обтекания полубесконечной пластины плоскопараллельным потоком жидкости для вычисления δ^* и δ^{**} можно воспользоваться значением w_x из точного решения (11.32) Блаузиуса. В результате получим

$$\delta^* = 1{,}721\sqrt{\frac{\nu x}{w_0}};\quad \delta^{**} = 0{,}664\sqrt{\frac{\nu x}{w_0}}.$$

Заметим, что скорость жидкости w_x достигает значения $0{,}995w_0$ на расстоянии от пластины

$$\delta' = 5{,}16\sqrt{\frac{\nu x}{w_0}}.$$

Величину δ' называют толщиной пограничного слоя; она, так же как δ^* и δ^{**}, имеет условное значение.

Наряду с величинами δ^*, δ^{**} уместно рассмотреть величину δ, определяемую формулой (11.28) при $m' = 3$:

$$\delta = 3\sqrt{\frac{\nu x}{w_0}},$$

которая по аналогии с δ^* и δ^{**} может быть названа *толщиной релаксации*.

Толщина релаксации δ характеризует глубину проникновения в поток жидкости возмущений, возникающих на поверхности твердой стенки, и следовательно, представляет собой условную границу между возмущенной и невозмущенной областями потока.

Формула для δ была получена ранее из соображений подобия, и о ее точности можно было судить лишь косвенно, поэтому необходимо дать более общий вывод этой формулы, основывающийся на рассмотрении распространения возмущений в потоке вязкой жидкости. Всякое возмущение движения, т. е. изменение параметров движущейся жидкости, передается из той части

потока, где оно возникло, в другие, подобно тому как распространяется в жидкости какая-либо примесь, т. е. по законам диффузии. Чтобы убедиться в этом, рассмотрим плоскопараллельное движение жидкости, причем под величиной возмущения ω будем понимать $\mathrm{rot}\, w$, т. е. завихренность в данной точке потока, равную в рассматриваемом случае движения производной $\partial w_x/\partial z$ (поскольку $\partial w_z/\partial x \ll \partial w_x/\partial z$).

Продифференцировав x-ю компоненту уравнения Навье-Стокса по z, получим

$$\frac{\partial \omega}{\partial \tau} + w_x \frac{\partial \omega}{\partial x} + w_z \frac{\partial \omega}{\partial z} + \omega \left(\frac{\partial w_x}{\partial x} + \frac{\partial w_z}{\partial z} \right) = \nu \left(\frac{\partial^2 \omega}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \omega}{\partial z^2} \right).$$

Для несжимаемой жидкости согласно уравнению неразрывности $\partial w_x/\partial x + \partial w_z/\partial z = 0$, поэтому

$$\frac{\partial \omega}{\partial \tau} + w_x \frac{\partial \omega}{\partial x} + w_z \frac{\partial \omega}{\partial z} = \nu \left(\frac{\partial^2 \omega}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \omega}{\partial z^2} \right).$$

Полученное уравнение для ω аналогично уравнению диффузии в движущейся жидкости

$$\frac{\partial g}{\partial \tau} + w_x \frac{\partial g}{\partial x} + w_z \frac{\partial g}{\partial z} = D \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 g}{\partial z^2} \right),$$

где g — концентрация примеси.

Таким образом, распространение возмущений в вязкой жидкости действительно описывается уравнением диффузии, причем коэффициентом диффузии является коэффициент кинематической вязкости ν.

Предположим теперь, что полубесконечная пластина, передний край которой совпадает с осью OY (а сама пластина — с плоскостью XY), обтекается плоскопараллельным потоком вязкой жидкости. Пусть, далее, на поверхности пластины величина $\omega = \partial w_x/\partial z$ имеет в каждой точке вполне определенное, неизменное во времени, значение, так что пластину можно рассматривать как непрерывный источник возмущений, обеспечивающий заданное распределение величины ω на поверхности пластины. От поверхности пластины величина ω диффундирует в поток жидкости по закону (учитывая, что рассматриваемый процесс стационарный)

$$w_x \frac{\partial \omega}{\partial x} + w_z \frac{\partial \omega}{\partial z} = \nu \frac{\partial^2 \omega}{\partial z^2}.$$

Производной $\partial^2\omega/\partial x^2$ в правой части пренебрегаем, так как вблизи пластины она много меньше $\partial^2\omega/\partial z^2$.

Компоненты скорости w_x и w_z определяются решением (11.32) Блаузиуса, согласно которому при достаточно малых z

$$w_x = \frac{1{,}33}{4} w_0 z \sqrt{\frac{w_0}{\nu x}}; \quad w_z = \frac{1{,}33}{16} \cdot \frac{w_0 z^2}{x} \sqrt{\frac{w_0}{\nu x}}.$$

Граничные условия для ω имеют вид: $\omega = \omega_{cm}(x)$ при $z = 0$; $\omega = 0$ при $z = \infty$.

Введем функцию тока $\psi(x, z)$ такую, что

$$w_x = \partial\psi/\partial z; \quad w_z = -\partial\psi/\partial x.$$

Согласно уравнениям (11.32)

$$\psi(x, z) = \frac{1{,}33}{8} w_0 z^2 \sqrt{\frac{w_0}{\nu x}}.$$

При решении уравнения диффузии целесообразно перейти от переменных x, z к переменным[1] x, ψ.

[1] Переменные x, ψ при решении уравнения диффузии в движущейся жидкости были введены В. Г. Левичем (см. Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика. АН СССР, 1952).

Тогда

$$\left(\frac{\partial \omega}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial \omega}{\partial x}\right)_\psi + \left(\frac{\partial \omega}{\partial \psi}\right)_x \frac{\partial \psi}{\partial x} = \frac{\partial \omega}{\partial x} - w_z \frac{\partial \omega}{\partial \psi};$$

$$\left(\frac{\partial \omega}{\partial z}\right)_x = \left(\frac{\partial \omega}{\partial \psi}\right)_x \frac{\partial \psi}{\partial z} = w_x \frac{\partial \omega}{\partial \psi};$$

$$\frac{\partial^2 \omega}{\partial z^2} = \frac{\partial}{\partial \psi}\left(w_x \frac{\partial \omega}{\partial \psi}\right) \frac{\partial \psi}{\partial z} = w_x \frac{\partial}{\partial \psi}\left(w_x \frac{\partial \omega}{\partial \psi}\right).$$

Соответственно этому уравнение для ω в переменных x, ψ примет вид

$$\frac{\partial \omega}{\partial x} = \nu \frac{\partial}{\partial \psi}\left(w_x \frac{\partial \omega}{\partial \psi}\right).$$

Подставив сюда значение $w_x = \sqrt{\frac{1{,}33}{2}} \cdot \sqrt{w_0 \psi} \sqrt[4]{\frac{w_0}{\nu x}}$, будем иметь

$$x^{1/4} \frac{\partial \omega}{\partial x} = a \frac{\partial}{\partial \psi}\left(\psi^{1/2} \frac{\partial \omega}{\partial \psi}\right),$$

где

$$a = \sqrt{\frac{1{,}33}{2}} (w_0 \nu)^{3/4}.$$

Введем безразмерную переменную

$$\zeta = \frac{\psi^{1/2}}{\sqrt{\frac{1{,}33}{2}} (w_0 \nu)^{1/4} x^{1/4}} = \frac{z}{2} \sqrt{\frac{w_0}{\nu x}},$$

тогда

$$\frac{\partial \omega}{\partial x} = \frac{d\omega}{d\zeta} \cdot \frac{\partial \zeta}{\partial x} = -\frac{\psi^{1/2}}{4 \sqrt{\frac{1{,}33}{2}} (w_0 \nu)^{1/4} x^{5/4}} \frac{d\omega}{d\zeta};$$

$$\frac{\partial \omega}{\partial \psi} = \frac{d\omega}{d\zeta} \cdot \frac{\partial \zeta}{\partial \psi} = \frac{1}{2 \sqrt{\frac{1{,}33}{2}} \psi^{1/2} (w_0 \nu)^{1/4} x^{1/4}} \cdot \frac{d\omega}{d\zeta};$$

$$\frac{\partial}{\partial \psi}\left(\psi^{1/2} \frac{\partial \omega}{\partial \psi}\right) = \frac{1}{\left(2 \sqrt{\frac{1{,}33}{2}} (w_0 \nu)^{1/4} x^{1/4}\right)^2 \psi^{1/2}} \cdot \frac{d^2 \omega}{d\zeta^2}.$$

Подставив значения $\frac{\partial \omega}{\partial x}$ и $\frac{\partial}{\partial \psi}\left(\psi^{1/2} \frac{\partial \omega}{\partial \psi}\right)$ в исходное уравнение для ω, получим

$$\frac{d^2 \omega}{d\zeta^2} + \frac{1{,}33}{2} \zeta^2 \frac{d\omega}{d\zeta} = 0.$$

Решение этого уравнения:

$$\omega = C_1(x) \int_0^\zeta e^{-\frac{1{,}33}{6} \zeta^3} d\zeta + C_2(x).$$

Так как при $z = 0$ (и, следовательно, $\zeta = 0$) $\omega = \omega_{cm}(x)$, а при $z = \infty$ $\omega = 0$, то

$$C_1(x) = -\omega_{cm}(x) \Big/ \int_0^\infty e^{-\frac{1{,}33}{6} \zeta^3} d\zeta; \quad C_2(x) = \omega_{cm}(x).$$

Согласно таблицам Г-функций $\int_0^\infty e^{-\alpha^3} d\alpha = 0{,}893$, поэтому

$$\int_0^\infty e^{-\frac{1{,}33}{6}\zeta^3} d\zeta = \frac{0{,}893}{\left(\frac{1{,}33}{6}\right)^{1/3}} = 1{,}5$$

и, следовательно,

$$\omega = \omega_{cm}(x)\left(1 - \frac{1}{1{,}5}\int_0^\zeta e^{-0{,}22\zeta^3} d\zeta\right).$$

Из этого следует, что при $z = 0$

$$\left.\frac{\partial \omega}{\partial z}\right|_{z=0} = -\frac{\omega_{cm}(x)}{3}\sqrt{\frac{w_0}{\nu x}}.$$

В непосредственной близости от пластины величина $\omega_{cm} - \omega$ будет линейной функцией z, т. е.

$$\omega_{cm}(x) - \omega = \frac{\omega_{cm}(x)}{\delta} z.$$

Поэтому

$$-\frac{\omega_{cm}(x)}{\delta} = \left.\frac{\partial \omega}{\partial z}\right|_{z=0} = -\frac{\omega_{cm}(x)}{3}\sqrt{\frac{w_0}{\nu x}}$$

и, следовательно,

$$\delta = 3\sqrt{\frac{\nu x}{w_0}}.$$

Величина δ характеризует распределение возмущений в потоке жидкости над пластиной: при $z \geqslant \delta$ концентрация возмущений практически не отличается от нуля. Поэтому δ определяет границу области возмущенного пластиной движения, т. е. представляет собой толщину релаксации; в дальнейшем δ называется толщиной пограничного слоя.

Из вывода выражения для δ ясно, что значение $\partial w_x/\partial z$ на поверхности пластины, т. е. при $z = 0$, равняется w_0/δ.

Время τ, в течение которого возмущение распространяется поперек потока на расстояние δ, может быть определено из очевидного соотношения $\tau w_0 = x$, выражающего продольный снос возмущения потоком. Подставив сюда значение $x = w_0\delta^2/9$, получим

$$\tau = \delta^2/9\nu,$$

что полностью совпадает с формулой (11.27), причем $m' = 3$.

Уместно обратить внимание на следующую особенность формулы для τ. В неподвижной жидкости, как это известно из теории диффузии, $\tau = \delta^2/2\nu$, т. е. отличается от выражения для τ в случае движущейся жидкости лишь числовым коэффициентом. Последний изменяется от 2 в неподвижной жидкости до 9 в потоке жидкости с линейным распределением скорости. Таким образом, влияние движения жидкости не очень велико и заключается в уменьшении числового коэффициента в выражении для τ примерно в 4 раза.

Любая из величин δ^*, δ^{**}, δ может быть принята в качестве условной характеристики пограничного слоя. При этом наибольший интерес представляет, по-видимому, величина δ. Это связано как с физической интерпретацией δ (δ должна рассматриваться как толщина возмущенной области движения в точке с координатой x или как расстояние, на которое распространяется поперек потока возникшее у твердой стенки возмущение движения), так и с тем, что величина w_0/δ совпадает с действительным значением производной $\partial w_x/\partial z$ для твердой стенки.

Преимущество δ по сравнению с δ^* или δ^{**} особенно сильно проявляется, например, при вычислении плотности потока импульса и коэффициента сопротивления. Как было показано выше, σ' определяется из простого соотношения (11.33):

$$\sigma' = \frac{\eta w_0}{\delta},$$

тогда как при определении σ' по величинам δ^* и δ^{**} приходится пользоваться несравненно более сложным уравнением импульсов. Столь же просто и достаточно точно по величине δ находят и другие параметры ламинарного потока, в частности, как это будет показано в дальнейшем, длина начального участка трубы. Аналогичным образом, что будет ясно из последующего, обстоит дело и в турбулентном потоке.

Обтекание бесконечной пластины. Рассмотрим обтекание тонкой бесконечной пластины продольным плоскопараллельным потоком жидкости. Так как все точки такой пластины эквивалентны, то продольная скорость w_x не должна зависеть от x и будет являться функцией только z; равным образом не зависит от x и поперечная скорость w_z. Но если $\partial w_x/\partial x = 0$, то, как видно из уравнения неразрывности, производная $\partial w_z/\partial z$ равняется нулю, т. е. w_z должна иметь постоянное значение. Так как на поверхности пластины $w_z = 0$, то, следовательно, повсюду $w_z = 0$.

Таким образом, в плоскопараллельном потоке жидкости над бесконечной пластиной

$$w_x = w_x(z);\ w_z = 0.$$

Подставив эти значения w_x и w_z в уравнение Навье-Стокса, получим

$$\nu \frac{\partial^2 w_x}{\partial z^2} = 0.$$

Граничные условия к этому уравнению должны определять значения w_x и $\partial w_x/\partial z$ при $z = 0$ [при этом, конечно, $w_x(z = 0) = 0$] или значение w_x, или $\partial w_x/\partial z$ при некотором значении $z \neq 0$.

В отличие от рассмотренного ранее случая полубесконечной пластины полученное уравнение не приближенное, а точное. Проинтегрировав его, получаем

$$w_x = \text{const}\, z,$$

из которого следует, что скорость течения жидкости, как это и следовало ожидать, является линейной функцией расстояния z от стенки.

Линейная зависимость между w_x и z в случае продольного обтекания бесконечной пластины может быть установлена также исходя из общего выражения для плотности потока импульса. Так как $\partial w_z/\partial x = 0$, $w_z = 0$, то

$$\sigma = -\eta \frac{dw_x}{dz}.$$

Плотность потока импульса из-за эквивалентности всех точек бесконечной пластины должна иметь постоянное значение, т. е. $\sigma = \text{const}$. Соответственно этому и $dw_x/dz = \text{const}$, откуда и вытекает линейная зависимость между w_x и z.

Константа, входящая в выражение для w_x, может быть определена подстановкой значения $\partial w_x/\partial z = \text{const}$ в выражение для плотности потока импульса; в результате получим, что $\sigma/\eta = \text{const}$ и, следовательно,

$$w_x = -\frac{\sigma}{\eta} z. \qquad (11.36)$$

Другой способ установления связи между w_x и z основывается на использовании соображений подобия, или, точнее, на сопоставлении размерностей определяющих движение жидкости параметров. Так как плотность σ потока импульса при обтекании бесконечной пластины имеет постоянное значение, то

в качестве параметров, определяющих рассматриваемое ламинарное движение жидкости, могут быть взяты постоянные величины ρ, η, σ. Все другие параметры движения будут выражаться через эти определяющие параметры. Так как из величин ρ, η, σ можно составить только один комплекс, имеющий размерность градиента скорости, а именно σ/η, то производная $\partial w_x/\partial z$ должна быть пропорциональна $-\sigma/\eta$, т. е.

$$\frac{\partial w_x}{\partial z} \approx -\frac{\sigma}{\eta}.$$

Сопоставление этого выражения с точным выражением для $\partial w_x/\partial z$ выявляет следующую общую особенность методов подобия и анализа размерностей: устанавливаемые на основе этих методов зависимости содержат некоторый числовой коэффициент, который не может быть определен в рамках рассматриваемых методов и должен быть вычислен или по экспериментальным данным, или с помощью точного расчета. Напомним, что с этой особенностью мы уже встречались при определении характеристического времени и толщины ламинарного пограничного слоя.

Вторая особенность этих методов состоит в том, что они приводят к вполне определенным результатам и, следовательно, могут быть использованы лишь в том случае, когда среди определяющих параметров есть только один параметр данной размерности, или, если таких параметров несколько, то только один определенный параметр имеет преимущественное влияние, а остальные по существу не имеют значения. В том случае, когда существенны все параметры одной размерности, нужны дополнительные предположения о степени влияния каждого из них; без этого методы теории подобия и размерностей к успеху не приводят.

Линейное распределение скоростей и постоянство плотности потока импульса в потоке жидкости над бесконечной пластиной показывают, что продольное обтекание бесконечной пластины является аналогом движения жидкости в ламинарном пограничном слое при сравнительно малых расстояниях от обтекаемой поверхности. На этом основании ряд зависимостей, характерных для обтекания бесконечной пластины, могут быть распространены с достаточно хорошей степенью приближения на ламинарный пограничный слой.

Ламинарное течение жидкости в трубе. При течении вязкой жидкости по трубе постоянного сечения соответствующий данным условиям течения профиль скорости устанавливается не сразу, а на некотором расстоянии от входного сечения трубы. Это объясняется тем, что на входе в трубу скорость жидкости обычно одна и та же во всех точках входного сечения, т. е. более или менее постоянна по сечению. По мере удаления от входного сечения слои жидкости, расположенные ближе к стенкам трубы, будут тормозиться сильнее по сравнению с более удаленными слоями, в результате чего профиль скорости будет изменяться, переходя из плоского в выпуклый, пока не достигнет степени выпуклости, вполне отвечающей условиям рассматриваемого течения. В дальнейшем профиль скорости остается неизменным, так что скорость жидкости в любом сечении изменяется от нуля у стенки трубы до одного и того же наибольшего значения w_0 на оси трубы одинаковым образом.

Участок трубы от начального сечения до сечения, в котором установился соответствующий данным условиям течения профиль скорости, называют *начальным участком трубы*; имея в виду неизменность профиля скорости за начальным участком трубы (т. е. на основном участке трубы), начальный участок трубы называют также *участком стабилизации*.

Длину начального участка трубы легко определить из уравнения движения жидкости в трубе, если воспользоваться введенным ранее понятием характеристического времени.

На начальном участке трубы имеются две области движения: пограничный слой у стенок трубы и центральная зона вблизи оси трубы. В пограничном

слое продольная скорость w_x жидкости изменяется от нуля на стенке до значения $w_{вх}$, равного скорости жидкости на входе; последняя, в случае несжимаемой жидкости, практически не отличается от средней скорости $\overline{w}$ течения жидкости по трубе. Появление этих двух областей движения связано с тем, что возмущающее действие стенок распространяется не мгновенно, а с некоторой конечной скоростью. Из этого следует, что соответствующий данным условиям течения профиль скорости установится за то время, в течение которого изменение скорости, вызванное возмущающим действием стенок, достигнет оси трубы, т. е. распространится поперек трубы на расстояние R, равное радиусу трубы.

Уравнение стационарного поступательного движения жидкости в пограничном слое цилиндрической трубы постоянного сечения имеет вид (ось трубы предполагается совпадающей с осью OX, а начало координат совмещено с входным сечением трубы)

$$w_x \frac{\partial w_x}{\partial x} + w_r \frac{\partial w_x}{\partial r} = -\frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial p}{\partial x} + \nu \left(\frac{\partial^2 w_x}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial w_x}{\partial r} \right);$$

здесь, как и при плоском пограничном слое, пренебрегаем производной $\partial^2 w_x / \partial x^2$.

С помощью безразмерных переменных (Δ — местный параметр длины)

$$x' = \frac{x}{\Delta}; \quad r' = \frac{r}{\Delta}; \quad w'_x = \frac{\Delta}{\nu} w_x; \quad w'_r = \frac{\Delta}{\nu} w_r; \quad p' = \frac{\Delta^2 p}{\rho \nu^2}$$

уравнение движения преобразуется к безразмерному уравнению с числовыми коэффициентами

$$w'_x \frac{\partial w'_x}{\partial x'} + w'_r \frac{\partial w'_x}{\partial r'} = -\frac{\partial p'}{\partial x'} + \frac{\partial^2 w'_x}{\partial r'^2} + \frac{1}{r'} \cdot \frac{\partial w'_x}{\partial r'}.$$

Комбинацией параметров Δ, ν, ρ, имеющей размерность времени, является величина Δ^2/ν. Из этого следует, что характеристическое время τ пропорционально Δ^2/ν, а так как коэффициент пропорциональности должен иметь примерно то же значение, что и для пластины, т. е. равняться $\frac{1}{3^2}$, то

$$\tau = \frac{1}{3^2} \cdot \frac{\Delta^2}{\nu}.$$

Положив $\Delta = R$, найдем, что время, в течение которого возмущение достигнет оси трубы,

$$\tau_R = \frac{R^2}{3^2 \nu}.$$

За время τ_R жидкость, движущаяся по оси трубы со скоростью $\overline{w}$, пройдет расстояние $\overline{w}\tau_R$, которое и представляет собой начальную длину трубы:

$$l_{нач} = 0{,}11 \frac{\overline{w} R^2}{\nu}.$$

Это выражение полностью совпадает с результатами расчетов Шиллера, основывающимися на дополнительных предположениях о развитии профиля скоростей на начальном участке трубы[1].

Уместно отметить, что числовой коэффициент в правой части полученного выражения на самом деле должен быть больше 0,11. Это связано с тем, что скорость на оси трубы возрастает на начальном участке от значения $w_{вх}$ (равной средней скорости жидкости в трубе $\overline{w}$) при $x = 0$ до $w_0 = 2\overline{w}$ при $x = l_{нач}$, а соответственно этому увеличивается от $w_{вх}$ до $2\overline{w}$ и скорость w_δ жидкости на внешней границе пограничного слоя. Между тем ранее принималось, что $w_\delta = \overline{w}$; если принять во внимание указанное увеличение w_δ,

[1] Шлихтинг Г. Теория пограничного слоя. М., «Наука», 1969, гл. XI, § 2.

то это приведет к появлению в правой части дополнительного множителя, заключенного между 1 и 2.

Так как $\frac{\bar{w}D}{\nu} = \mathrm{Re}$, то выражение для $l_{нач}$ может быть переписано в виде

$$l_{нач} = n' \mathrm{Re}\, D, \qquad (11.37)$$

где коэффициент n' имеет значение, большее 0,03 и меньшее 0,06. Опыт показывает, что этот коэффициент[1] равен 0,045—0,065.

Из уравнения (11.37) следует, что приведенная длина начального участка трубы (т. е. отношение $l_{нач}/D$) при ламинарном течении пропорциональна числу Рейнольдса. При движении жидкости на начальном участке трубы скорость жидкости является функцией не только r, но и x, т. е. изменяется с расстоянием от входного сечения трубы. На основном участке трубы продольная скорость жидкости при данном r не меняется вдоль трубы: скорость w_x является функцией только расстояния r от оси трубы. Что касается радиальной скорости w_r, то из уравнения неразрывности

$$\frac{\partial w_x}{\partial x} + \frac{\partial w_r}{\partial r} + \frac{w_r}{r} = 0$$

следует, что так как $\frac{\partial w_x}{\partial x} = 0$,

$$w_r r = \mathrm{const}.$$

Но на стенке трубы $w_r = 0$, поэтому константа равняется нулю и, следовательно, при $x \geqslant l_{нач}$ повсюду $w_r = 0$.

Таким образом, скорость жидкости на основном участке трубы направлена по оси трубы и зависит лишь от r, но не от x:

$$w_x = w_x(r); \quad w_r = 0.$$

Подставив эти значения w_x и w_r в уравнение Навье-Стокса:

$$w_x \frac{\partial w_x}{\partial x} + w_r \frac{\partial w_x}{\partial r} = -\frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial p}{\partial x} + \nu \left(\frac{\partial^2 w_x}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial w_x}{\partial r} + \frac{\partial^2 w_x}{\partial x^2} \right);$$

$$w_x = \frac{\partial w_r}{\partial x} + w_r \frac{\partial w_r}{\partial r} = -\frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial p}{\partial r} + \nu \left(\frac{\partial^2 w_r}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial w_r}{\partial r} - \frac{w_r}{r^2} + \frac{\partial^2 w_r}{\partial r^2} \right),$$

найдем, что для движения жидкости на основном участке трубы

$$0 = -\frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial p}{\partial x} + \nu \left(\frac{\partial^2 w_x}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial w_x}{\partial r} \right); \quad 0 = -\frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial p}{\partial r}.$$

Из равенства $\partial p/\partial r = 0$ следует, что p является функцией только x, т. е. $\partial p/\partial x = dp/dx$. Но тогда первый член правой части уравнения для w_x представляет собой функцию x, а второй член — функцию r; разность этих членов может равняться нулю лишь в том случае, если каждый из них представляет собой одну и ту же постоянную величину, т. е.

$$\frac{1}{\rho} \cdot \frac{dp}{dx} = \nu \left(\frac{d^2 w_x}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dw_x}{dr} \right) = \mathrm{const},$$

причем константа имеет отрицательный знак.

Переписав выражение $\frac{d^2 w_x}{dr^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{dw_x}{dr}$ в виде $\frac{1}{r} \cdot \frac{d}{dr} \left(r \frac{dw_x}{dr} \right)$, имеем

$$\frac{1}{r} \cdot \frac{d}{dr} \left(r \frac{dw_x}{dr} \right) = \frac{1}{\eta} \cdot \frac{dp}{dx}.$$

Заметим, что это уравнение выражает баланс сил, действующих на объем жидкости (рис. 11.2) в форме коаксиального полого цилиндра, и могло бы

[1] Петухов Б. С. Теплообмен и сопротивление при ламинарном течении жидкости в трубах (изд-во «Энергия», 1967), § 5.4.

быть получено из условия равенства действующих на рассматриваемый объем жидкости сил давления $2\pi r dr dp$ и сил трения $d\,(2\pi r\eta \cdot dw_x/dr)\,dr$.

Проинтегрируем уравнение для dw_x/dr; в результате получим

$$w_x = \frac{1}{4\eta} \cdot \frac{dp}{dx} r^2 + c_1 \ln r + c.$$

Второй член в правой части при $c_1 \neq 0$ приводит к бесконечно большому значению скорости жидкости на оси трубы; поэтому константа c_1 должна быть равна нулю. Константа c определяется из условия $w_x = 0$ при $r = R$. Таким образом,

$$w_x = -\frac{1}{4\eta} \cdot \frac{dp}{dx} (R^2 - r^2). \qquad (11.38)$$

Из этой формулы следует, что скорость жидкости при ламинарном течении распределена по сечению трубы по параболе.

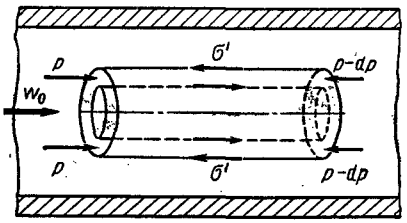


Рис. 11.2. Силы, действующие на элемент жидкости при течении в трубе

Вблизи стенок трубы, т. е. при малых $z = R - r$, когда

$$R^2 - r^2 = (R + r)(R - r) \approx 2Rz,$$

формула (11.38) приводится к виду

$$w_x = -\frac{R}{2\eta} \cdot \frac{dp}{dx} z.$$

Если обозначить скорость на оси трубы через w_0, то согласно формуле (11.38)

$$w_0 = -\frac{R^2}{4\eta} \cdot \frac{dp}{dx}.$$

По определению средняя скорость течения жидкости по трубе

$$\bar{w} = \frac{1}{\pi R^2} \int_0^R w_x 2\pi r\, dr.$$

Подставив сюда значение w_x из уравнения (11.38), после интегрирования получим

$$\bar{w} = -\frac{R^2}{8\eta} \cdot \frac{dp}{dx} = \frac{w_0}{2}.$$

Вычислим теперь плотность потока импульса σ. Для этого подставим в общее уравнение (11.22) значение w_x из уравнения (11.38); учитывая, что $w_r = 0$, получим

$$\sigma = \frac{dp}{dx} \cdot \frac{r}{2}.$$

Отсюда следует, что плотность потока импульса не постоянна, но меняется с расстоянием r от оси трубы; на оси трубы плотность потока импульса равняется нулю, на стенках трубы плотность потока импульса достигает наибольшего значения, равного $\sigma_{ст}$.

Так как $\sigma_{ст} = \frac{dp}{dx} \cdot \frac{R}{2}$, то выражение для σ приводится к виду

$$\sigma = \sigma_{ст} \frac{r}{R}. \qquad (11.39)$$

Формула (11.39) может быть получена также из сопоставления действующих в потоке сил. Выделим в текущей по основному участку трубы жидкости цилиндрический слой толщиной dx, ось которого совпадает с осью трубы, а радиус основания равен r.

Вследствие одинакового распределения скоростей в каждом из сечений рассматриваемый объем жидкости находится в равновесии, несмотря на действие двух сил — разности $\pi r^2 dp$ сил давления, приложенных к основаниям

цилиндрического слоя, и касательных сил трения $\sigma 2\pi r dx$ со стороны прилегающих слоев жидкости. Из условия равенства этих сил и вытекает уравнение (11.39).

С помощью формулы (11.38) легко вычислить коэффициент ξ сопротивления трубы. По определению $\xi = -\frac{2D}{\rho\bar{w}^2}\cdot\frac{dp}{dx}$; но $\frac{dp}{dx} = -\frac{32\eta}{D^2}\bar{w}$, и, следовательно,

$$\xi = \frac{64\eta}{\rho\bar{w}D}$$

или

$$\xi = \frac{64}{\mathrm{Re}}. \qquad (11.40)$$

Таким образом, коэффициент сопротивления трубы при ламинарном течении жидкости обратно пропорционален числу Рейнольдса.

Из сопоставления уравнений (11.40) и (11.37) следует, что

$$\frac{l_{нач}}{D}\xi = \mathrm{const},$$

где константа $64\varkappa'$ имеет значение, лежащее между 2, 9 и 4,2.

11.4. СОПРОТИВЛЕНИЕ ДВИЖЕНИЮ В ТУРБУЛЕНТНОМ ПОТОКЕ ЖИДКОСТИ

Турбулентные пульсации. Движение жидкости при больших значениях числа Рейнольдса, превышающих критическое значение $\mathrm{Re}_{кр}$, является турбулентным.

Турбулентное движение характеризуется хаотическим, беспорядочным движением отдельных, достаточно малых (в макроскопическом смысле) частей жидкости, вследствие чего скорость этих частей изменяется или, лучше сказать, пульсирует по законам случая около некоторого среднего значения. Картина турбулентного движения представляет собой как бы наложение на движение жидкости в целом, происходящее со средней скоростью $\vec{w}$, нерегулярного пульсационного движения, скорость $\vec{w}_t$ которого имеет всевозможные значения. Отдельные макроскопические частицы жидкости движутся при этом по весьма запутанным и сложным траекториям, напоминающим собой траектории движения газовых молекул; эта аналогия с успехом используется при описании турбулентности.

Представление о турбулентном движении как совокупности отдельных неупорядоченных движений макроскопических частиц жидкости, называемых турбулентными пульсациями, принадлежит Рейнольдсу.

Турбулентные пульсации различаются как по величине скорости, так и по величине расстояния, на протяжении которого пульсационная скорость претерпевает заметное изменение; это расстояние называют масштабом пульсации (по Тейлору и Прандтлю — длиной пути перемешивания или смешения) и обозначают через l. Длина пути перемешивания есть переменная величина, меняющаяся в потоке жидкости от точки к точке. Схематически турбулентную пульсацию можно рассматривать как макроскопическую частицу жидкости, движущуюся со скоростью $\vec{w}_t$; вследствие случайного характера пульсационного движения скорость $\vec{w}_t$ может иметь любое значение как по величине, так и по направлению. Каждая из этих «частиц» способна пройти в жидкости в среднем путь l; в конце этого пути она распадается и смешивается с окружающей жидкостью.

Чтобы установить величину пульсационной скорости, рассмотрим для определенности плоскопараллельный поток жидкости, обтекающий лежащую в плоскости XY полубесконечную пластину. Предположим, что в слое

жидкости, отстоящем от пластины на расстоянии $z - l$, образуется турбулентная пульсация (рис. 11.3). Эта пульсация, двигаясь в жидкости, переносит с собой составляющую количества движения в продольном направлении, равную $mw_x(x, z-l)$, где m — масса турбулентной пульсации, а w_x — средняя скорость жидкости в точке образования пульсации. Если $w_{tz} > 0$, то турбулентная пульсация движется вверх по нормали к пластине, при $w_{tz} < 0$ — вниз. Пульсации, движущиеся в перпендикулярном к пластине направлении, называют поперечными, а движущиеся вдоль пластины — продольными.

Положительная (т. е. имеющая $w_{tz} > 0$) поперечная пульсация, образовавшаяся на расстоянии $z - l$ от пластины, перемещается вверх на расстояние l от точки своего образования, т. е. достигает слоя жидкости с координатой z, где и распадается. Так как в слое z средняя скорость жидкости есть $w_x(x, z)$, а пульсация приносит с собой количество движения в продольном направлении, равное $mw_x(x, z-l)$, то в результате распада пульсации скорость жидкости уменьшается от $w_x(x, z)$ до $w_x(x, z-l)$.

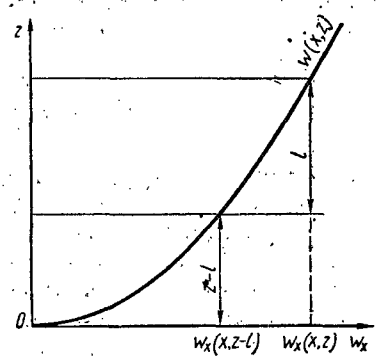


Рис. 11.3. К понятию пути смешения.

Представляя $w_x(x, z-l)$ в виде ряда по степеням $z - l$:

$$w_x(x, z-l) = w_x(x, z) - \frac{\partial w_x(x, z)}{\partial z} l + \frac{1}{2} \cdot \frac{\partial^2 w_x(x, z)}{\partial z^2} l^2 - \ldots$$

(где $\partial w_x(x, z)/\partial z$, $\partial^2 w_x(x, z)/\partial z^2$, ... есть частные производные от средней скорости жидкости по z, т. е. по нормали к твердой стенке в точке z) и ограничиваясь первыми двумя членами ряда, находим, что продольная скорость жидкости в точке распада пульсации уменьшается на величину

$$w_x(x, z) - w_x(x, z-l) = \frac{\partial w_x}{\partial z} l.$$

Но изменение продольной скорости жидкости в данной точке представляет собой продольную пульсацию. Скорость продольной турбулентной пульсации w_{tx} равняется разности скоростей жидкости после образования пульсации и до нее. В рассматриваемом случае $w_{tx}(x, z)$ равна $w_x(x, z-l) - w_x(x, z)$, т. е.

$$w_{tx}(x, z) = -\frac{\partial w_x(x, z)}{\partial z} l,$$

причем, так как $\frac{\partial w_x}{\partial z} > 0$, то w_{tx} имеет отрицательный знак.

Как только что было показано, изменение продольной скорости жидкости в точке x, z, а следовательно, и появление отрицательной продольной турбулентной пульсации происходит вследствие распада в этой точке положительной поперечной пульсации. Таким образом, положительная поперечная турбулентная пульсация, распадаясь, вызывает отрицательную продольную турбулентную пульсацию.

Наоборот, продольная турбулентная пульсация приводит к возникновению поперечной пульсации противоположного знака. Действительно, если в данной точке потока образуется положительная продольная турбулентная пульсация (т. е. $w_{tx} > 0$), то средняя скорость жидкости в этой точке становится больше, чем скорость находящихся спереди или сзади от этой точки частиц жидкости. В результате этого находящиеся впереди частицы жидкости будут выдавливаться вверх и вниз, что приведет к возникновению поперечного движения, а следовательно, и к появлению поперечной турбулентной

пульсации. Очевидно, что величина образующейся поперечной турбулентной пульсации должна быть равна продольной пульсации, в результате которой она образовалась, т. е. $w_{tz} = -w_{tx}$.

Таким образом,

$$-w_{tx} = w_{tz} = \frac{\partial w_x}{\partial z} l. \qquad (11.41)$$

Равенство скоростей поперечных и продольных пульсаций является следствием сохранения кинетической энергии в процессе распада существовавшей и образования новой пульсации.

В турбулентном потоке жидкости имеются турбулентные пульсации всевозможных размеров. Это связано с тем, что турбулентное движение не заключает в себе каких-либо характерных постоянных параметров длины, которые определяли бы масштаб турбулентных пульсаций. Поэтому основной масштаб турбулентных пульсаций должен быть равен по порядку величины расстоянию z от твердой стенки.

Крупномасштабные турбулентные пульсации являются вместе с тем самыми быстрыми, т. е. имеют наибольшую величину турбулентной составляющей скорости $\vec{w}_l$ [это ясно из выражения (11.41)].

Эти пульсации, обладая наибольшими скоростями, заключают в себе основную долю кинетической энергии движущейся жидкости. Мелкомасштабные пульсации, наоборот, не несут сколько-нибудь значительной энергии потока; тем не менее их значение весьма велико, так как именно в мелкомасштабных пульсациях происходит диссипация кинетической энергии. Действительно, мелкомасштабные пульсации характеризуются такими значениями скорости $\vec{w}_l$ и масштаба l, что число Рейнольдса $\mathrm{Re}_l = w_l l/\nu$ для этих пульсаций близко к единице. Но равенство числа Рейнольдса единице означает существенное влияние вязкости, откуда и следует, что мелкомасштабные пульсации с числом $\mathrm{Re}_l \approx 1$ сопровождаются диссипацией кинетической энергии.

Превращения энергии в турбулентном потоке осуществляются схематически следующим образом. Крупномасштабным пульсациям непрерывно передается энергия осредненного движения жидкости. Отбор этой энергии производится продольными пульсациями скорости; от последних кинетическая энергия передается к крупномасштабным поперечным пульсациям. Кинетическая энергия от продольных пульсаций к поперечным передается посредством пульсаций давления, приводящих к возникновению мгновенных градиентов давления, а следовательно, и движению жидкости в перпендикулярном направлении к исходному движению.

Равенство скоростей поперечных и продольных пульсаций выражает, как это уже отмечалось, факт сохранения кинетической энергии в процессе распада и образования пульсаций. Для крупномасштабных пульсаций это равенство очевидно, так как крупномасштабные пульсации не сопровождаются диссипацией кинетической энергии. В случае мелкомасштабных пульсаций равенство w_{tx} и $-w_{tz}$ может не иметь места из-за диссипации кинетической энергии, что придает пульсационному движению анизотропный характер.

Пусть $-\partial E_{кин}/\partial\tau = \varepsilon$ — среднее количество кинетической энергии, диссипируемой в единицу времени в единице массы движущейся жидкости. Величину ε можно рассматривать также как плотность потока энергии от крупномасштабных пульсаций к мелкомасштабным и представлять в виде

$$\varepsilon = -w_{tx} w_{tz} \frac{\partial w_x}{\partial z}.$$

Величина ε характеризует как крупномасштабные пульсации (так как это есть поток энергии от крупномасштабных пульсаций к мелкомасштабным), так и мелкомасштабные пульсации (вследствие того, что диссипация энергии

обусловлена в конечном счете действием вязкости и происходит в мелкомасштабных пульсациях), поэтому является одним из основных параметров, определяющих турбулентность.

Для самых крупных турбулентных пульсаций скорости w_{tx} и w_{tz} имеют порядок величины скорости основного течения жидкости w_0, а масштаб этих пульсаций (его называют также внешним масштабом турбулентности) — такой же, как и геометрические размеры потока L; поэтому из выражения для ε следует, что

$$\varepsilon \approx \frac{w_0^3}{L}.$$

Если сверху размеры турбулентных пульсаций ограничены геометрическими размерами потока, то снизу — некоторой величиной l_v, представляющей собой наименьший размер турбулентных пульсаций (внутренний масштаб турбулентности). Так как частота пульсаций, т. е. величина w_t/l, тем меньше, чем больше l, то крупномасштабные пульсации называют низкочастотными, а мелкомасштабные — высокочастотными.

Размер наименьших или высокочастотных турбулентных пульсаций должен определяться лишь физическими свойствами жидкости, но не условиями течения, если только на движение жидкости не оказывают влияния ограничивающие поток твердые стенки (например, если последние находятся на большом удалении от рассматриваемой области потока). В этом случае, называемом изотропной турбулентностью, величина l_v должна зависеть лишь от ρ, ν, ε. Из этих трех величин можно составить лишь одну комбинацию размерности длины, а именно $(\nu^3/\varepsilon)^{1/4}$, следовательно,

$$l_v \approx \left(\frac{\nu^3}{\varepsilon}\right)^{1/4}.$$

Воспользовавшись ранее найденным выражением для ε, получим также

$$l_v \approx \frac{L}{\mathrm{Re}^{3/4}}.$$

Определим величину ускорения в турбулентном потоке жидкости. Понятно, что наибольшие ускорения имеют место в мелкомасштабных пульсациях. По соображениям размерности

$$\dot{w}_t \approx \left(\frac{\varepsilon^3}{\nu}\right)^{1/2}.$$

Рассмотрим пульсации среднего масштаба $L \gg l \gg l_v$. Очевидно, что для них определяющими параметрами являются ε и l; вязкость ν для этих пульсаций значения не имеет (а плотность ρ, хотя и служит одним из параметров, но как это видно, на примере мелкомасштабных пульсаций фактически в комбинацию параметров не входит). Найдем порядок величины $\Delta\overline{w}_\partial^2$ изменения квадрата действительной или мгновенной скорости турбулентного движения на расстоянии l. Сопоставление размерностей дает

$$\Delta\overline{w}_\partial^2 \approx (\varepsilon l)^{2/3},$$

откуда следует, что изменение скорости на протяжении некоторого малого расстояния пропорционально кубическому корню из этого расстояния. Так как $\Delta\overline{w}_\partial^2 = \Delta\overline{w}^2 + \Delta\overline{w}_t^2$, а изменение средней скорости на малых расстояниях мало (оно пропорционально l) по сравнению с изменением пульсационной скорости w_t, то $\Delta\overline{w}_\partial^2 = \Delta\overline{w}_t^2$; поэтому скорость w_t турбулентных пульсаций масштаба l пропорциональна $(\varepsilon l)^{1/3}$.

Приведенные выше соотношения для l_v и $\Delta\overline{w}_\delta^2$, получены Колмогоровым[1] и Обуховым[2] и относятся к турбулентным движениям с большими числами Рейнольдса.

Изменение давления жидкости вследствие турбулентных пульсаций скорости пропорционально взятому со знаком «минус» произведению плотности жидкости на квадрат пульсационной скорости:

$$p_t = -\rho w_t^2$$

или

$$p_t = -\rho \left(\frac{\partial w_x}{\partial z} l\right)^2. \tag{11.42}$$

Из выражения для p_t видно, что пульсации давления имеют более высокий (а именно — второй) порядок величины по сравнению с пульсациями скорости.

Турбулентные пульсации скорости вызывают также пульсации температуры и других параметров потока.

Величина пульсации температуры может быть определена из следующих соображений. Пусть в слой жидкости, расположенный на расстоянии z от обтекаемой потоком полубесконечной пластины, имеющей температуру T_{cm}, большую температуры жидкости, входит снизу поперечная пульсация, образовавшаяся в слое $z - l$. Так как в слое $z - l$ средняя температура жидкости

$$T(x, z-l) = T(x, z) - \frac{\partial T(x, z)}{\partial z} l + \frac{1}{2} \cdot \frac{\partial^2 T(x, z)}{\partial z^2} l^2 - \ldots$$

(при $T_{cm} > T_0$ производная $\partial T(x, z)/\partial z$ отрицательна), а пульсация приносит в слой z жидкость более высокой температуры, то в точке распада пульсации средняя температура жидкости возрастает от $T(x, z)$ до $T(x, z - l)$. Величину $T(x, z) - T(x, z - l)$ называют турбулентной пульсацией температуры T_t:

$$T_t = \frac{\partial T(x, z)}{\partial z} l.$$

Более точной является формула

$$T_t = \frac{\partial T(x, z)}{\partial z} \beta_T l, \tag{11.43}$$

где коэффициент β_T составляет 1,5—2. Появление этого поправочного коэффициента некоторые авторы связывают с тем, что в процессе переноса теплоты и импульса турбулентными пульсациями количество теплоты и величина импульса могут изменяться (первое — вследствие выделения теплоты за счет диссипации кинетической энергии, вторая — под действием пульсаций давления) и притом не одинаковым образом.

Как уже отмечалось ранее, в турбулентном потоке каждая малая часть (или макроскопическая частица) жидкости одновременно участвует в движениях разных масштабов. Эта многомасштабность турбулентного движения жидкости является специфической особенностью турбулентного движения, придающей ему отличный от всех других механических движений характер.

Вследствие случайной природы пульсационного движения турбулентные пульсации должны подчиняться статистическим закономерностям. Благодаря этому возможен статистический подход к изучению турбулентного движения, причем допустимо считать, что турбулентное движение обладает свойством эргодичности (случайный процесс является эргодическим, если среднее от множества способов осуществления данного процесса не отличается от того,

[1] Колмогоров А. Н. Локальная структура турбулентности в несжимаемой вязкой жидкости при очень больших числах Рейнольдса. ДАН СССР, т. 30. 1941, № 4.

[2] Обухов А. М. О распределении энергии в спектре турбулентного потока. Изв. АН СССР, Серия географическая и геофизическая, 1949, № 4—5.

что дает один преобладающий способ). Представление об эргодичности турбулентных движений позволяет применять к ним временное, пространственное или смешанное пространственно-временное осреднение.

Различают три типа турбулентности: однородная и изотропная турбулентность (в этом случае характеристики турбулентности, например, осредненные квадраты пульсационных скоростей, в данной точке одинаковы по всем направлениям и не меняются от точки к точке); однородная анизотропная турбулентность (осредненные квадраты пульсационных скоростей одни и те же во всех точках и одинаковым образом зависят от направления); неоднородная турбулентность.

Турбулентное течение жидкости в каналах различной формы, в пограничном слое обтекаемых потоком жидкости тел, в следе за обтекаемым телом и в свободной струе является вообще анизотропным и неоднородным.

По Колмогорову при очень больших числах Рейнольдса мелкомасштабные турбулентные движения однородны, изотропны и статистически стационарны независимо от характера крупномасштабных движений (локально изотропная турбулентность).

Согласно уравнениям (11.41)—(11.43) величина пульсаций скорости, температуры и давления в турбулентном потоке жидкости определяется через частные производные первого порядка от средней скорости w_x и средней температуры T жидкости по координате z при $x = \text{const}$, т. е. по нормали к обтекаемой поверхности.

В связи с этим возникает вопрос о величине турбулентных пульсаций в точках потока, где производная $\partial w_x/\partial z$ или $\partial T/\partial x$ равняется нулю. Так как $-\frac{\partial w_x}{\partial z} l$ и $-\frac{\partial T}{\partial z} l$ представляет собой первый член разложения $w_x(x, z-l)$ и $T(x, z-l)$ в ряд по степеням l, казалось бы, что при обращении в нуль $\partial w_x/\partial z$ или $\partial T/\partial z$ надо брать следующий, т. е. третий член ряда. Однако такое решение едва ли является приемлемым, так как, во-первых, неясно, сохраняет ли силу это разложение в ряд для точек, где $\partial w_x/\partial z$ или $\partial T/\partial z$ обращаются в нуль; во-вторых, w_t и T_t могут зависеть от удельной кинетической энергии турбулентности (т. е. от кинетической энергии турбулентных пульсаций $\rho \sum_{j=1}^{3} w_{tj}^2$, отнесенной к единице объема).

Кроме того, введение в выражение для w_t или T_t вторых и более высокого порядка производных от скорости по координате не отвечает схеме зависимостей, устанавливаемых термодинамикой необратимых процессов для явлений переноса, согласно которой, как это было подробно выяснено в гл. X, плотность потока импульса должна выражаться через градиент скорости.

Следует, однако, отметить, что последнее условие не всегда учитывается. В частности, в известной формуле Кармана (она выводится элементарным путем из соображений размерности)

$$l \approx \frac{\partial w_x}{\partial z} \Big/ \frac{\partial^2 w_x}{\partial z^2},$$

вследствие чего в выражение для w_t, а соответственно и в выражение для σ войдет вторая производная скорости.

Турбулентная вязкость и турбулентная теплопроводность. В турбулентном потоке из-за сильного перемешивания отдельных частей жидкости перенос импульса, теплоты и вещества происходит несоизмеримо интенсивнее, чем в покоящейся жидкости. Механизм турбулентного переноса более сложен по сравнению с молекулярным, однако количественному описанию обоих процессов можно придать одну и ту же форму.

Из аналогии между турбулентным движением макроскопических частиц жидкости и хаотическим движением молекул газа следует, что масштаб l турбулентного движения аналогичен длине Λ свободного пробега молекул,

а скорость w_t турбулентных пульсаций — средней скорости w_T теплового движения молекул.

В газе соударения хаотически движущихся молекул приводят к переносу импульса по нормали к вектору скорости и теплоты в направлении, противоположном вектору градиента температуры. Количества переносимого импульса и теплоты, или, точнее, плотности потоков импульса и теплоты, пропорциональны соответственно градиенту составляющих скорости и градиенту температуры. Коэффициенты пропорциональности представляют собой коэффициент вязкости и коэффициент теплопроводности:

$$\eta = \kappa\rho\,\Lambda w_T;\ \lambda = \kappa'\rho\Lambda c_p\ \ w_T,$$

где κ и κ' — числовые множители.

По аналогии величину

$$\eta_t = \rho l w_t$$

называют *турбулентной динамической вязкостью*, а величину

$$\lambda_t = \rho c_p l_T w_t$$

турбулентной теплопроводностью; соответственно η_t/ρ и $\frac{\lambda_t}{\rho c_p}$ называют турбулентными *вязкостью и температуропроводностью*.

Учитывая, что $w_{tz} = \frac{\partial w_x}{\partial z} l$, а $T_t = \frac{\partial T}{\partial z}\beta_T l$, находим также

$$\nu_t = \frac{\partial w_x}{\partial z} l^2;\quad \varkappa_t = \beta_T \frac{\partial w_x}{\partial z} l^2. \tag{11.44}$$

Коэффициенты турбулентной вязкости и теплопроводности много больше молекулярных коэффициентов вязкости и теплопроводности. В самом деле, из выражения для η_t следует

$$\frac{\eta_t}{\eta} = \frac{\rho w_t l}{\eta}.$$

Для крупномасштабных пульсаций величина $\frac{\rho w_t l}{\eta} = \mathrm{Re}_t$ много больше единицы, так что

$$\frac{\eta_t}{\eta} \gg 1.$$

Аналогично коэффициентам турбулентной вязкости и теплопроводности вводится *коэффициент турбулентной диффузии*:

$$D_t = l w_t.$$

Из этого следует, что[1]

$$D_t = \nu_t.$$

Осредненные уравнения движения. Уравнение (11.15), описывающее движение жидкости в пограничном слое, и уравнение (11.21), определяющее плотность потока импульса, имеют самое общее значение, т. е. справедливы как для ламинарного, так и для турбулентного движения жидкости. В эти уравнения входит действительная или полная скорость движения жидкости, равная в случае турбулентного движения сумме средней скорости $\vec{w}$ и пульсационной скорости $\vec{w}_t$. Поэтому, чтобы воспользоваться этими уравнениями для описания турбулентного движения, нужно везде заменить скорость жидкости на сумму $\vec{w} + \vec{w}_t$, давление — на сумму $p + p_t$ и осреднить уравнения по времени, выбрав промежуток времени осреднения достаточно боль-

[1] Опыт показывает, что равенство $D_t = \nu_t$ выполняется в случае достаточно мелких взвешенных в потоке частиц при их невысоких концентрациях.

шим (во избежание путаницы в дальнейшем полная скорость жидкости обозначается через $\vec{w}_\partial$, а средняя и пульсационная скорости через $\vec{w}$ и $\vec{w}_t$).

При осреднении следует пользоваться следующими правилами:

$$\overline{w}_\partial = w; \quad \overline{w}_t = 0; \quad \overline{w_\partial w_\partial} = \overline{w}_\partial \overline{w}_\partial = w^2; \quad \overline{w_\partial w_t} = \overline{w}_\partial \overline{w}_t = 0.$$

Чтобы получить осредненное уравнение движения жидкости в турбулентном пограничном слое плоской пластины, умножим уравнение неразрывности

$$\frac{\partial w_{\partial x}}{\partial x} + \frac{\partial w_{\partial z}}{\partial z} = 0$$

на $w_{\partial x}$ и сложим его почленно с уравнением движения жидкости в пограничном слое:

$$w_{\partial x}\frac{\partial w_{\partial x}}{\partial x} + w_{\partial z}\frac{\partial w_{\partial x}}{\partial z} = \nu\frac{\partial^2 w_{\partial x}}{\partial z^2};$$

в результате получим

$$\frac{\partial w_{\partial x}^2}{\partial x} + \frac{\partial (w_{\partial x} w_{\partial z})}{\partial z} = \nu\frac{\partial^2 w_{\partial x}}{\partial z^2}.$$

Заменим в этом уравнении, а также в уравнении неразрывности $w_{\partial x}$ на $w_x + w_{tx}$ и $w_{\partial z}$ на $w_z + w_{tz}$ и произведем осреднение этих уравнений по времени:

$$\frac{\partial w_x^2}{\partial x} + \frac{\partial (w_x w_z)}{\partial z} = -\frac{\partial \overline{w}_{tx}^2}{\partial x} - \frac{\partial \overline{(w_{tx} w_{tz})}}{\partial z} + \nu\frac{\partial^2 w_x}{\partial z^2};$$

$$\frac{\partial w_x}{\partial x} + \frac{\partial w_z}{\partial z} = 0.$$

Так как w_{tx} согласно уравнению (11.41) равна $-w_{tz}$, а в пограничном слое частная производная по x намного меньше частной производной по z, то член $-\partial \overline{w}_{tx}^2/\partial x$ будет пренебрежимо мал по сравнению с членом $-\partial w_{tx} w_{tz}/\partial z$ и поэтому может быть отброшен.

Что касается члена $-\partial\,(\overline{w_{tx} w_{tz}})/\partial z$, то на основании уравнений (11.41) и (11.44) имеем

$$-\frac{\partial \overline{(w_{tx} w_{tz})}}{\partial z} = -\frac{\partial}{\partial z}\left[-\left(\frac{\partial w_x}{\partial z}\right)^2 l^2\right] = \frac{\partial}{\partial z}\left(\nu_t \frac{\partial w_x}{\partial z}\right).$$

Умножим теперь осредненное уравнение неразрывности на w_x и вычтем его из осредненного уравнения движения, в результате получим

$$w_x\frac{\partial w_x}{\partial x} + w_z\frac{\partial w_x}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z}\left[(\nu + \nu_t)\frac{\partial w_x}{\partial z}\right]. \qquad (11.45)$$

Уравнение (11.45) представляет собой x-компоненту уравнения движения жидкости в турбулентном пограничном слое.

Если произвести осреднение z-компоненты уравнения движения жидкости в пограничном слое, то получится следующее уравнение:

$$w_x\frac{\partial w_z}{\partial x} + w_z\frac{\partial w_z}{\partial z} = -\frac{\partial \overline{w}_{tz}^2}{\partial z} + \nu\frac{\partial^2 w_z}{\partial z^2}.$$

Осредним теперь уравнение (11.21) для плотности потока импульса

$$\sigma = \rho w_{\partial x} w_{\partial z} - \eta\frac{\partial w_{\partial x}}{\partial z}.$$

Заменив $w_{\partial x}$ на $w_x + w_{tx}$, а $w_{\partial z}$ на $w_z + w_{tz}$ и произведя осреднение по времени, получим

$$\sigma = \rho w_x w_z + \rho\overline{w_{tx} w_{tz}} - \eta\frac{\partial w_x}{\partial z}. \qquad (11.46)$$

Если воспользоваться уравнением (11.44) для ν_t и уравнением (11.41) для w_t, то выражение для плотности потока импульса можно представить в виде

$$\sigma = \rho w_x w_z - (\eta + \eta_t)\frac{\partial w_x}{\partial z}. \qquad (11.47)$$

При выводе уравнений (11.45) и (11.47) мы использовали соотношение Буссинеска:

$$-\rho\overline{w_{tx}w_{tz}} = \eta_t \frac{\partial w_x}{\partial z}.$$

Более общим является следующее соотношение:

$$-\rho w_{tm}w_{tl} = \eta_t\left(\frac{\partial w_m}{\partial x_l} + \frac{\partial w_l}{\partial x_m}\right) - \frac{\delta_{ml}}{3}\sum\frac{\rho w_{tm}^2}{2},$$

предложенное Колмогоровым[1]. В течениях, где скорость меняется не слишком быстро, оба соотношения приводят к одним и тем же результатам.

В безразмерных координатах

$$x' = \frac{x}{L};\quad z' = \frac{z}{L};\quad w_x' = \frac{w_x}{w_0};\quad w_z' = \frac{w_z}{w_0};\quad \sigma' = \frac{\sigma}{\rho w_0^2};\quad p' = \frac{p}{\rho w_0^2}$$

уравнение движения и выражение для плотности потока принимают вид

$$w_x'\frac{\partial w_x'}{\partial x'} + w_z'\frac{\partial w_x'}{\partial z'} = -\frac{\partial(w_{tx}w_{tz})}{\partial z'} + \frac{1}{\mathrm{Re}}\cdot\frac{\partial^2 w_x'}{\partial z'^2};$$

$$\sigma' = w_x' w_z' + w_{tx}w_{tz} - \frac{1}{\mathrm{Re}}\cdot\frac{\partial w_x'}{\partial z'}.$$

Отсюда видно, что при больших числах Рейнольдса вязкие члены в обоих уравнениях малы по сравнению с членами, обусловленными турбулентными пульсациями.

Так как турбулентная вязкость тем больше, чем больше число Рейнольдса, то при очень больших числах Рейнольдса во всех точках потока, за исключением точек, расположенных вблизи твердой стенки, можно считать $\eta_t \gg \eta$ и молекулярную вязкость в уравнениях (11.45) и (11.47) не учитывать.

При турбулентном движении абсолютное значение плотности потока импульса на твердой стенке σ_{cm}, или, что то же самое, силу трения σ', удобно представлять в виде

$$|\sigma_{cm}| = \sigma' = \rho w^{*2},$$

где w^* — так называемая *динамическая скорость*.

Длина пути смешения. Предположим, что число Рейнольдса Re в турбулентном потоке имеет весьма большое значение (напомним, что при обтекании полубесконечной пластины $\mathrm{Re} = \frac{w_0 x}{\nu}$; при течении в трубе $\mathrm{Re} = \frac{\bar{w}D}{\nu}$). Тогда в уравнениях (11.45) и (11.47) молекулярная вязкость будет намного меньше турбулентной вязкости и ею можно пренебречь, т. е. положить $\nu \approx 0$. Уравнение движения жидкости в турбулентном пограничном слое плоской пластины в этом случае примет вид

$$w_x\frac{\partial w_x}{\partial z} + w_z\frac{\partial w_z}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z}\left(\nu_t\frac{\partial w_x}{\partial z}\right)$$

[1] Колмогоров А. Н. Уравнения турбулентного движения несжимаемой жидкости. Изв. АН СССР, Серия физическая 6, 1942, № 1–2.

или, так как $\nu_t = \frac{\partial w_x}{\partial z} l^2$,

$$w_x \frac{\partial w_x}{\partial x} + w_z \frac{\partial w_x}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z}\left(l \frac{\partial w_x}{\partial z}\right)^2.$$

Перейдем к безразмерным переменным

$$x' = \frac{x}{\Delta}; \quad z' = \frac{z}{\Delta}; \quad w_x' = \frac{w_x}{w^*}; \quad w_z' = \frac{w_z}{w^*},$$

где Δ — местный параметр длины в перпендикулярном к потоку направлении.

В этих переменных уравнение движения принимает форму

$$w_x' \frac{\partial w_x'}{\partial x} + w_z' \frac{\partial w_z'}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{l}{\Delta} \cdot \frac{\partial w_x'}{\partial z'}\right)^2.$$

Если l/Δ есть постоянная величина, то все коэффициенты полученного безразмерного уравнения будут представлять собой числа и, следовательно, это уравнение будет описывать все турбулентные движения данного типа (т. е. любой из случаев обтекания полубесконечной пластины).

При обтекании пластины турбулентным плоскопараллельным потоком единственным геометрическим размером является расстояние от пластины до рассматриваемой точки потока; поэтому Δ может равняться только z. Положив $\Delta = z$, находим отсюда

$$l = \beta_w z, \tag{11.48}$$

где β_w — константа.

Таким образом, длина пути смешения турбулентных пульсаций при продольном обтекании плоской пластины турбулентным потоком жидкости пропорциональна расстоянию от пластины. На пропорциональность между l и z в плоскопараллельном турбулентном потоке жидкости было впервые указано Прандтлем.

Чтобы выяснить значение коэффициента β_w, подставим значение l в уравнение для η_t; в результате получим

$$\eta_t = \beta_w \rho w_t z.$$

Сравнивая полученное значение η_t с выражением для молекулярной вязкости η и учитывая аналогию между движением турбулентных пульсаций и движением молекул газа, заключаем, что числовые коэффициенты в обоих выражениях должны быть примерно одинаковы[1]. В выражении для молекулярной вязкости числовой коэффициент имеет значение $^1/_3$—$^1/_2$; следовательно, и коэффициент β_w должен иметь примерно такое же значение. Опыт показывает, что β_w равняется[2] 0,39—0,41, т. е. в среднем 0,4.

Обратим внимание на следующую особенность осредненных уравнений турбулентного движения.

Само осреднение уравнений движения, т. е. применение статистического описания турбулентного движения, является неизбежным, поскольку начальные значения скорости жидкости в каждой из точек потока не могут быть заданы. Из-за нелинейности уравнения Навье-Стокса для действительной скорости жидкости при осреднении появляются члены $-\frac{\partial}{\partial x_m}(\overline{\rho w_{tm} \times w_{tl}})$ (величины $-\overline{\rho w_{tm} w_{tl}}$ называют турбулентными напряжениями), значения которых неизвестны. Вследствие этого число неизвестных оказы-

[1] Указанные соображения принадлежат М. Д. Миллионщикову (Миллионщиков М. Д. Турбулентные течения в пограничном слое и в трубах. М., «Наука», 1969).

[2] Лапин Ю. В. Турбулентный пограничный слой в сверхзвуковых потоках газа. М., «Наука», 1970, гл. II.

вается больше числа уравнений, что делает систему уравнений гидродинамики при турбулентном движении неполной или незамкнутой.

Значение соотношений (11.48) и им подобных состоит в том, что они позволяют выразить коэффициент турбулентной вязкости через производные средней скорости течения и координаты и тем самым превращают систему уравнений турбулентного движения в замкнутую. Многие авторы считают, что соотношения типа (11.48) являются дополнительными предположениями, не вытекающими непосредственно из законов гидродинамики.

Бесконечная пластина в турбулентном потоке жидкости. Ранее, при рассмотрении ламинарного течения жидкости, было показано, что задача об обтекании продольным плоскопараллельным потоком жидкости бесконечной пластины имеет точное решение. Аналогичный вывод справедлив и для турбулентного течения.

При турбулентном обтекании бесконечной пластины продольным плоскопараллельным потоком средняя скорость жидкости $\bar{w}_x$ является функцией только z (но не x), причем средняя поперечная скорость жидкости w_z равняется нулю, т. е.

$$w_t = w_x(z); \quad w_z = 0.$$

Подставив эти значения w_x и w_z в осредненное уравнение Навье-Стокса, будем иметь

$$0 = -\frac{\partial(\overline{w_{tx}w_{tz}})}{\partial z} + \nu\frac{\partial^2 w_x}{\partial z^2}.$$

Выражение для плотности потока импульса примет вид

$$\sigma = \rho\overline{w_{tx}w_{tz}} - \eta\frac{\partial w_x}{\partial z}.$$

Сравнивая оба эти уравнения, убеждаемся, что правая часть уравнения Навье-Стокса равняется частной производной от $-\sigma$ по z, поделенной на ρ; таким образом,

$$\frac{1}{\rho}\cdot\frac{\partial\sigma}{\partial z} = 0.$$

Но в рассматриваемом случае течения σ не зависит от x (вследствие независимости w_x от x), так что $\frac{\partial\sigma}{\partial z} = \frac{d\sigma}{dz}$ и, следовательно,

$$\frac{d\sigma}{dz} = 0,$$

т. е. плотность потока импульса имеет во всех точках потока одно и то же постоянное значение, равное $-\sigma'$, где

$$\sigma' = -\sigma_{cm} = \rho w^{*2}.$$

Этот результат вытекает также и из того факта, что все точки бесконечной пластины эквивалентны и поэтому должны характеризоваться одним и тем же значением σ.

Преобразуем выражение для σ, заменив в нем $w_{tx} = -w_{tz}$ через $-l\frac{\partial w_x}{\partial z} = -\beta_w z\frac{\partial w_x}{\partial z}$; в результате получим

$$\sigma = -\rho\left(\beta_w z\frac{\partial w_x}{\partial z}\right)^2 - \eta\frac{\partial w_x}{\partial z}.$$

Так как $\sigma = -\sigma' = \text{const}$, то полученное выражение представляет собой квадратное уравнение относительно $\partial w_x/\partial z$:

$$\left(\frac{\partial w_x}{\partial z}\right)^2 + \frac{\nu}{\beta_w^2 z^2}\cdot\frac{\partial w_x}{\partial z} - \frac{\sigma'}{\rho\beta_w^2 z^2} = 0. \qquad (11.49)$$

Решением этого уравнения, учитывая, что производная $\partial w_x/\partial z$ имеет положительный знак, будет

$$\frac{\partial w_x}{\partial z} = -\frac{\nu}{2\beta_w^2 z^2} + \frac{\nu}{2\beta_w^2 z^2}\sqrt{1 + \frac{4\sigma'\beta_w^2 z^2}{\rho\nu^2}}.$$

Проинтегрировав это уравнение, получим

$$w_x = \frac{\nu}{2\beta_w^2 z} + \int \frac{1}{z^2}\sqrt{\frac{\nu^2}{4\beta_w^4} - \frac{\sigma' z^2}{\rho\beta_w^2}}\, dz.$$

Учитывая, что

$$\int \frac{1}{z^2}\sqrt{b + z^2}\, dz = -\frac{1}{z}\sqrt{b + z^2} + \int \frac{dz}{\sqrt{b + z^2}} =$$

$$= -\frac{1}{z}\sqrt{b + z^2} + \ln\left(z + \sqrt{b + z^2}\right) + C,$$

имеем окончательно

$$w_x = \frac{\nu}{2\beta_w^2 z} - \frac{1}{z}\sqrt{\frac{\nu^2}{4\beta_w^4} + \frac{\sigma' z^2}{\rho\beta_w^2}} +$$

$$+ \sqrt{\frac{\sigma'}{\rho\beta_w^2}}\ln\left(z + \sqrt{\frac{\nu^2\rho}{4\beta_w^2\sigma'} + z^2}\right) + C. \quad (11.50)$$

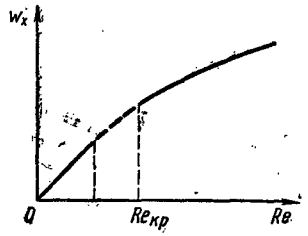


Рис. 11.4. Распределение скоростей при обтекании пластины: линейное при ламинарном течении и логарифмическое при турбулентном течении

В предельном случае больших значений z выражение для $\partial w_x/\partial z$ существенно упрощается.

В случае достаточно больших z, когда величина $\nu^2/4\beta_w^4 \ll \sigma' z^2/\rho\beta_w^2$, первым членом под корнем можно пренебречь; тогда

$$\frac{\partial w_x}{\partial z} = -\frac{\nu}{2\beta_w^2 z^2} + \frac{1}{z}\sqrt{\frac{\sigma'}{\rho\beta_w^2}}.$$

Первый член правой части обратно пропорционален z^2, а второй член $-z$; поэтому в рассматриваемом случае больших z первым членом можно пренебречь по сравнению со вторым и считать

$$\frac{\partial w_x}{\partial z} = \frac{1}{z}\sqrt{\frac{\sigma'}{\rho\beta_w^2}}.$$

Проинтегрировав полученное выражение, будем иметь

$$w_x = \frac{1}{\beta_w}\sqrt{\frac{\sigma'}{\rho}}\ln z + C.$$

Плотность потока импульса в рассматриваемом случае движения является постоянной величиной; заменив σ' через ρw^{*2}, перепишем выражение для w_x в виде

$$w_x = \frac{w^*}{\beta_w}\ln z + C. \quad (11.51)$$

Формула (11.51), как это следует из самого вывода ее, справедлива при сравнительно больших значениях z; в непосредственной близости от пластины она неприменима (об этом свидетельствует бесконечно большое значение w_x и $\partial w_x/\partial z$ при $z = 0$).

Таким образом, на достаточном удалении от пластины (вообще от твердой стенки) средняя скорость жидкости в турбулентном потоке меняется с расстоянием по логарифмическому закону (рис. 11.4).

Обозначим через $\delta_л$ минимальное расстояние от твердой стенки, на котором распределение скоростей еще является логарифмическим, и введем вместо

постоянной интегрирования C новую постоянную C' такую, что $C = -\frac{w^*}{\beta_w} \ln \delta_п + C'$. Тогда формула (11.51) преобразуется к виду

$$w_x = \frac{w^*}{\beta_w} \ln \frac{z}{\delta_п} + C'. \qquad (11.52)$$

Помимо приведенного выше вывода формулы (11.51) последняя могла бы быть получена также, как это было показано Ландау[1], из соображений подобия. Так как в рассматриваемом случае продольного обтекания бесконечной пластины турбулентным потоком жидкости плотность потока импульса σ является постоянной величиной, то $-\sigma = \sigma'$, ρ и z могут быть приняты за основные параметры, определяющие движение жидкости; вязкость η в число определяющих параметров не входит, поскольку ее влияние в турбулентном потоке несущественно. Но из величин σ', ρ и z можно составить только одну комбинацию размерности градиента скорости, а именно $\frac{1}{z}\sqrt{\frac{\sigma'}{\rho}}$. Следовательно,

$$\frac{\partial w_x}{\partial z} = \frac{1}{\beta_w z}\sqrt{\frac{\sigma'}{\rho}},$$

что совпадает с ранее полученным выражением.

Существенно отметить, что этот вывод не содержит никаких предположений относительно структуры турбулентности и исходит из следующих очевидных свойств турбулентного потока: скорость жидкости возрастает с удалением от пластины; на достаточном удалении от пластины (т. е. при $z > \delta_п$) действие молекулярной вязкости независимо от характера поверхности пластины (гладкая она или шероховатая) пренебрежимо мало по сравнению с турбулентной вязкостью, а величина градиента средней скорости определяется плотностью потока импульса.

Из первого и третьего условий вытекает, что полученная указанным путем формула не будет иметь силы в непосредственной близости от стенки. С другой стороны, действие этой формулы ограничено областью, где сказывается влияние конечности геометрических размеров (например, действие противоположной стенки при течении жидкости в канале или трубе).

Логарифмическая зависимость w_x от z могла бы быть установлена также с помощью осредненного уравнения Навье-Стокса, которое согласно сказанному выше в случае обтекания плоскопараллельным потоком жидкости бесконечной пластины при $z > \delta_п$, когда можно пренебречь вязким членом, имеет вид

$$0 = -\frac{\partial}{\partial z}(\overline{w_{tx} w_{tz}}).$$

Так как $w_{tz} = -w_{tx} = \beta_w z \frac{\partial w_x}{\partial z}$, то

$$\frac{\partial}{\partial z}\left(\beta_w z \frac{\partial w_x}{\partial z}\right)^2 = 0$$

и, следовательно, $w_x \sim \ln z$.

Воспользовавшись уравнением (11.52), легко по формуле (11.41) вычислить пульсационную скорость; последняя оказывается равной

$$-w_{tx} = w_{tz} = w^*.$$

Таким образом, в области, где имеет место логарифмическое распределение скоростей (т. е. при $z > \delta_п$), скорость турбулентных пульсаций равна динамической скорости.

Уравнение (11.49) при очень малых расстояниях от стенки, т. е. при $z < \delta_п$, изменяет свой вид. Это связано с тем, что в непосредственной бли-

[1] Ландау Л. Д. и Лифшиц Е. М. Механика сплошных сред. М., Гостехиздат, 1954.

зости от твердой стенки член $\overline{\rho w_{tx} w_{tz}}$, учитывающий турбулентность в выражении для σ, оказывается пренебрежимо малым по сравнению с членом, учитывающим вязкость, поэтому может быть отброшен. Действительно, с приближением к твердой стенке скорость жидкости убывает до нуля и соответственно уменьшается перенос импульса турбулентными пульсациями.

Относительно величины члена $\overline{\rho w_{tx} w_{tz}}$ при $z < \delta_п$ существуют два предположения; согласно первому $\overline{\rho w_{tx} w_{tz}}$ равняется нулю, согласно второму $\overline{\rho w_{tx} w_{tz}}$ убывает, как z^3. Оба эти предположения будут подробнее рассмотрены ниже. Сейчас для нас существенным является лишь то, что при $z < \delta_п$ величина $\overline{\rho w_{tx} w_{tz}}$ пренебрежимо мала по сравнению с $\eta \frac{\partial w_x}{\partial z}$.

Таким образом, при $z < \delta_п$

$$\sigma = -\eta \frac{\partial w_x}{\partial z}$$

и, следовательно,

$$\frac{\partial w_x}{\partial z} = \frac{\sigma'}{\eta}. \qquad (11.53)$$

Из уравнения (11.53) следует, что на очень малых расстояниях от твердой стенки, т. е. при $z < \delta_п$, скорость жидкости пропорциональна расстоянию от стенки. Другими словами, при $z < \delta_п$ имеет место линейное распределение скоростей.

Прилегающую к стенке область $z \leqslant \delta_п$ называют *вязким подслоем*, а величину $\delta_п$, определяющую верхнюю границу вязкого подслоя, — *толщиной вязкого подслоя*. В вязком подслое преобладает влияние молекулярной вязкости; турбулентная вязкость в этой области значения не имеет. Следствием этого являются как линейное распределение скоростей, так и равенство $\sigma' = \eta \partial w_x / \partial z$, вполне аналогичные тем, которые имеют место при ламинарном течении.

Значение толщины вязкого подслоя $\delta_п$ может быть определено из следующих соображений.

Перейдем в уравнении для плотности потока импульса

$$\sigma = -\rho \beta_w^2 z^2 \left(\frac{\partial w_x}{\partial z}\right)^2 - \eta \frac{\partial w_x}{\partial z}$$

$\left(\text{при этом было учтено, что } w_{tx} = -w_{tz} = -\beta_w z \frac{\partial w_x}{\partial z}\right)$ к безразмерным переменным

$$z' = \frac{z}{\Delta}; \quad w_x' = \frac{w_x}{w^*}.$$

Тогда уравнение для σ, учитывая, что в рассматриваемом случае бесконечной пластины $-\sigma = -\sigma_{cm} = \rho w^{*2}$, примет форму

$$1 = \beta_w^2 z'^2 \left(\frac{\partial w_x'}{\partial z'}\right)^2 + \frac{\nu}{w^* \Delta} \cdot \frac{\partial w_x'}{\partial z'}.$$

При больших значениях параметра Δ, т. е. на достаточно больших расстояниях от стенки, величина $\nu / \beta_w^2 w^* \Delta$ намного меньше единицы и второй член правой части будет пренебрежимо мал по сравнению с первым членом; это значит, что при $z \gg \delta_п$, т. е. в области логарифмического распределения скорости плотность потока импульса будет определяться целиком турбулентными пульсациями. При $\nu / \beta_w^2 w^* \Delta \approx 1$ оба члена одинаковы, так что плотность потока в равной степени зависит как от турбулентных пульсаций, так и от молекулярной вязкости. На границе вязкого подслоя действие турбулентных пульсаций становится сравнимым с действием сил молекулярной вяз-

кости, вследствие чего величина $\nu/\beta_w^2 w^* z$ при $z = \delta_п$ должна быть близка к единице, т. е.

$$\frac{w^* \delta_п}{\nu} = a, \tag{11.54}$$

где константа a по данным опыта равняется 10—13,5, в среднем $a = 11{,}5$*.

Условие (11.54) определяет толщину вязкого подслоя $\delta_п$ в зависимости от w^* и ν.

Убедимся теперь, что средняя скорость движения жидкости на границе вязкого подслоя, т. е. при $z = \delta_п$, равняется по порядку величины динамической скорости w^*. Действительно, согласно уравнению (11.53) при $z \leqslant \delta_п$

$$w_x = \frac{\sigma'}{\eta} z.$$

Подставив сюда значение $\sigma' = \rho w^{*2}$ и $z = \delta_п$, получим следующее значение скорости w_x при $z = \delta_п$:

$$w_x(\delta_п) = \frac{w^* \delta_п}{\nu} w^*.$$

Так как $\frac{w^* \delta_п}{\nu} = a$, то

$$w_x(\delta_п) = a w^*. \tag{11.55}$$

Исходя из полученных результатов можно оценить величину $\partial w_x/\partial z$ в области, лежащей незначительно выше границы вязкого подслоя. При $z < \delta_п$ производная $\partial w_x/\partial z$ согласно уравнениям (11.53) и (11.54) равна $\sigma'/\rho\nu = a w^*/\delta_п$. При расстояниях z, незначительно бо́льших $\delta_п$, значение производной $\partial w_x/\partial z$ может быть найдено из общего выражения для σ':

$$\sigma' = -\rho \overline{w_{tx} w_{tz}} + \eta \frac{\partial w_x}{\partial z}.$$

Если учесть, что вблизи границы вязкого подслоя $\overline{w_{tx} w_{tz}} \approx \nu \partial w_x/\partial z$, т. е. $\nu_t \approx \nu$, то

$$\frac{\partial w_x}{\partial z} \approx \frac{\sigma'}{2\eta} = \frac{a}{2} \cdot \frac{w^*}{\delta_п}.$$

Так как $a \approx 11$, то числовой коэффициент в выражении для $\partial w_x/\partial z$ составляет около 5,5. Из этого следует, что если распределение скорости во всей области $z > \delta_п$ считать логарифмическим, то вблизи $z = \delta_п$ числовой коэффициент перед $\ln z$ будет равен примерно 5, тогда как при $z \gg \delta_п$ согласно формуле (11.51) $1/\beta_w = 2{,}5$.

Отметим, что согласно экспернментальным данным (рис. 11.5) переход из вязкого подслоя в зону логарифмического распределения скорости происходит, по-видимому, непрерывно без скачка производной $\partial w_x/\partial z$ на границе вязкого подслоя. Это означает, что резкой границы между вязким подслоем и зоной, где скорость распределена по логарифмическому закону, нет.

Что касается характера движения жидкости в вязком подслое, то на этот счет, как уже отмечалось выше, имеются две точки зрения. Согласно первой (ее называют гипотезой Прандтля—Тейлора) движение жидкости в вязком подслое является полностью ламинарным, согласно второй (она высказана Ландау) — в определенной степени турбулентным, причем по мере приближения к стенке происходит постепенное затухание турбулентности; сходство с ламинарным движением заключается в одинаковом, а именно линейном распределении средней скорости жидкости.

Вторая точка зрения, по-видимому, более правдоподобна, так как трудно представить себе, что в турбулентном потоке существует некоторая плос-

* См. Лапин Ю. В. Турбулентный пограничный слой в сверхзвуковых потоках газа. М., «Наука», 1970, гл. III; Лойцянский Л. Г. Механика жидкости и газа. М., «Наука», 1970, гл. X.

кость, совершенно не проницаемая для турбулентных пульсаций, движущихся к этой плоскости из ядра потока; наоборот, вполне допустимо, что турбулентные пульсации проникают в вязкий подслой.

В вязком подслое из-за малых масштабов пульсаций действие сил молекулярной вязкости приводит к неравенству пульсационных скоростей в продольном и поперечном направлениях, а соответственно и к разным значениям длины пути смешения в продольном и поперечном направлениях, так что $l_x \neq l_z$.

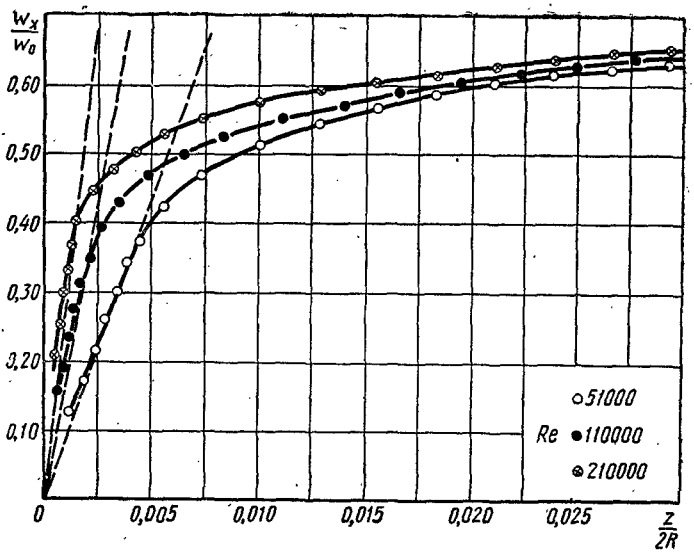


Рис. 11.5. Распределение средних скоростей жидкости вблизи твердой стенки при турбулентном течении жидкости

С учетом неравенства l_x и l_z уравнение (11.49) для $\partial w_x/\partial z$ примет вид

$$\left(\frac{\partial w_x}{\partial z}\right)^2 + \frac{\nu}{l_x l_z}\cdot\frac{\partial w_x}{\partial z} - \frac{\sigma'}{\rho l_x l_z} = 0.$$

Решение этого квадратного уравнения:

$$\frac{\partial w_x}{\partial z} = -\frac{\nu}{2l_x l_z} + \frac{\nu}{2l_x l_z}\sqrt{1 + \frac{4\sigma' l_x l_z}{\rho\nu^2}}.$$

В вязком подслое, т. е. при $z \ll \delta_П$, величина $\sigma' l_x l_z/\rho\nu^2$ намного меньше единицы. Разложив корень в ряд по степеням $\sigma' l_x l_z/\rho\nu^2$ и ограничившись первыми тремя членами разложения, получим

$$\frac{\partial w_x}{\partial z} = \frac{\sigma'}{\rho\nu} = \frac{\sigma'^2 l_x l_z}{\rho^2\nu^3}.$$

Средняя скорость жидкости в вязком подслое согласно уравнению (11.53) пропорциональна z; аналогично пропорциональной z будет и продольная пульсационная скорость w_{tx}, а следовательно, и длина пути смешения в продольном направлении, т. е.

$$l_x \sim z.$$

Другими словами, l_x в вязком подслое будет зависеть от z так же, как и в основном потоке, что достаточно очевидно. Чтобы найти значение длины пути смешения l_z в поперечном направлении, воспользуемся общим выражением (11.29) для $\partial w_x/\partial z$, найденным ранее:

$$\frac{\partial w_x}{\partial z} = A_0 + A_1 z^3.$$

Выражение (11.29) было получено из анализа уравнений движения вязкой жидкости в предположении, что в потоке преобладают силы молекулярной вязкости, а параметры движения, в частности скорость жидкости, есть непрерывные функции координат. Оба эти условия выполняются при течении жидкости в вязком подслое, что позволяет применить выражение (11.29) к вязкому подслою (при этом коэффициенты, в частности A_1, будут иметь вообще иное по сравнению с ламинарным пограничным слоем значение).

В случае полубесконечной или конечной пластины коэффициенты A_0 и A_1 в выражении (11.29) являются функциями расстояния x от переднего края пластины; для бесконечной пластины эти коэффициенты имеют постоянное значение.

Из сопоставления выражения (11.29) с ранее полученным значением $\partial w_x/\partial z$ заключаем, что

$$A_0 = \frac{\sigma'}{\rho\nu}; \quad A_1 z^3 = \frac{\sigma'^2 l_x l_z}{\rho^2\nu^3}.$$

Так как $l_x \sim z$, то из второго уравнения следует

$$l_z \sim z^2/\delta_П. \tag{11.56}$$

Таким образом, длина пути смешения проникающих в вязкий подслой поперечных турбулентных пульсаций пропорциональна квадрату расстояния от твердой стенки[1].

Подставив найденное значение l_z в выражение для поперечной пульсационной скорости

$$w_{tz} = \frac{\partial w_x}{\partial z} l_z$$

и учитывая, что $\frac{\partial w_x}{\partial z} = \frac{\rho w^{*2}}{\eta} = \frac{a w^*}{\delta_П}$, получим

$$w_{tz} \sim \frac{w^*}{\delta_П^2} z^2. \tag{11.57}$$

Продольная пульсационная скорость в вязком подслое

$$w_{tx} \sim \frac{w^*}{\delta_П} z, \tag{11.58}$$

причем коэффициент пропорциональности тот же, что и в формуле (11.57).

Из выражений для w_{tz} и w_{tx} видно, что в вязком подслое поперечные пульсационные скорости пропорциональны квадрату расстояния от стенки, а продольные — первой степени расстояния z, т. е. продольные пульсации больше поперечных[2].

Из рассмотрения турбулентного потока жидкости над бесконечной пластиной становятся ясными главнейшие особенности турбулентного движения. Одной из них является наличие трех областей течения.

Первая из этих областей, называемая областью *развитого турбулентного движения* или *турбулентным ядром*, расположена на сравнительно большом удалении от обтекаемой твердой поверхности, т. е. при $z \gg \delta_П$. В этой области средняя скорость течения жидкости распределена по логарифми-

[1] Приведенный вывод выражения для l_z отличается от того, который содержится в книгах (Ландау Л. Д. и Лифшица Е. М. Механика сплошных сред. М., Гостехиздат, 1954 и Левича В. Г. Физико-химическая гидродинамика. АН СССР, 1952), где используется уравнение неразрывности для турбулентных пульсаций $\partial w_{tx}/\partial x + \partial w_{tz}/\partial z = 0$. В случае бесконечной пластины w_{tx}, так же как и w_x, не зависит от x, т. е. $\partial w_{tx}/\partial x = 0$ (так как все точки с одинаковым значением координаты z эквивалентны), поэтому делать какие-либо заключения о величине w_{tz} исходя из этого уравнения, по-видимому, некорректно.

[2] Этот вывод находится в хорошем соответствии с опытом. Так, например, по данным Лауфера, для канала при $w^*z/\nu = 2$ $\left(\text{т. е. } z = \frac{1}{5{,}7}\delta_П\right)$ $\sqrt{\overline{w_{tx}^2}} = 0{,}5w^*$, $\sqrt{\overline{w_{tz}^2}} = 0{,}10w^*$; по приведенным формулам для w_{tx} и w_{tz} должно быть $w_{tx}/w_{tz} = 5{,}7$.

ческому закону, а скорости поперечных и продольных турбулентных пульсаций одинаковы и равны динамической скорости $w^* = \sqrt{\sigma'/\rho}$. Перенос импульса осуществляется хаотически движущимися турбулентными пульсациями и характеризуется турбулентной вязкостью; молекулярная вязкость в этой области движения значения не имеет.

Вторую область составляет прилегающий к твердой стенке вязкий подслой, толщина которого равна $\delta_л$. В вязком подслое вследствие преимущественного влияния молекулярной вязкости распределение скоростей имеет линейный характер. Несмотря на это, движение жидкости в вязком подслое не является ламинарным. В вязкий подслой проникают сверху поперечные турбулентные пульсации, интенсивность которых сильно убывает с приближением к стенке, вследствие этого движение жидкости в вязком подслое имеет некоторые признаки турбулентности. Граница вязкого подслоя не является резкой; кроме того, она испытывает непрерывные случайные перемещения по нормали к стенке.

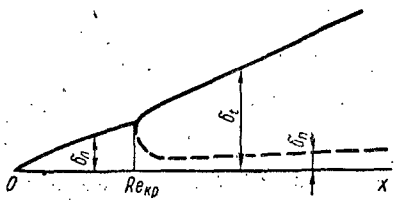


Рис. 11.6. Структура пограничного слоя при обтеканнн пластнны

Третья область турбулентного движения составляет промежуточную зону между вязким подслоем и областью развитого турбулентного движения (ее называют также переходным или буферным слоем). В этой области влияние турбулентной и молекулярной вязкости сравнимо: наряду с переносом импульса турбулентными пульсациями происходит перенос импульса в результате действия сил молекулярной вязкости.

Распределение скоростей в промежуточной зоне имеет более сложный характер, носящий на себе черты перехода от линейного распределения к логарифмическому.

Из рассмотрения хода экспериментальных кривых $w_x(z)$ ранее было установлено, что резкой границы между вязким подслоем и промежуточной зоной нет. Еще более условной является граница между остальными областями течения.

Обтекание полубесконечной пластины турбулентным потоком. Плоский турбулентный пограничный слой. Рассмотрим пограничный слой, образующийся при продольном обтекании полубесконечной пластины турбулентным потоком жидкости.

В начальной своей части пограничный слой является ламинарным. О характере движения жидкости в пограничном слое судят по величине числа Рейнольдса $\mathrm{Re}(\delta) = w_0\delta/\nu$, отнесенного к толщине пограничного слоя δ. Так как δ — возрастающая функция расстояния x от переднего края пластины, то число Рейнольдса $\mathrm{Re}(\delta)$ растет с увеличением x. До тех пор, пока $\mathrm{Re}(\delta)$ меньше некоторого критического значения $\mathrm{Re}_{кр}^{(\delta)}$, движение жидкости в пограничном слое ламинарное. При $\mathrm{Re}(\delta) = \mathrm{Re}_{кр}^{(\delta)}$ движение жидкости в пограничном слое становится турбулентным (рис. 11.6). Таким образом, турбулентный пограничный слой отвечает значениям $\mathrm{Re}(\delta)$, бо́льшим $\mathrm{Re}_{кр}^{(\delta)}$;

$$\mathrm{Re}(\delta) \geqslant \mathrm{Re}_{кр}^{(\delta)}.$$

Значение $\mathrm{Re}_{кр}^{(\delta)}$ для гладкой пластины составляет около 1400.

Движение жидкости в турбулентном пограничном слое определяется уравнениями (11.45) и (11.47).

Умножим уравнение неразрывности

$$\frac{\partial w_x}{\partial x} + \frac{\partial w_z}{\partial z} = 0$$

на w_x и сложим его с уравнением (11.45). В результате, учитывая уравнение (11.47), получим

$$\frac{\partial w_x^2}{\partial x} = -\frac{1}{\rho}\frac{\partial \sigma}{\partial z}.$$

Из этого видно, что в отношении зависимости от z функция σ (z, x = = const) по меньшей мере на один порядок выше, чем функция w_x (z; x = = const). Соответственно этому на малых расстояниях от пластины σ можно считать не зависящей от z величиной, равной σ_{cm}, что, впрочем, очевидно, так как при малом удалении от пластины последнюю можно приближенно считать бесконечной (а для последней, как было показано раньше, σ = const).

Этот вывод мог бы быть получен еще и следующим образом. Напишем осредненное уравнение Навье-Стокса для скорости w_z, которое имеет вид

$$w_x\frac{\partial w_z}{\partial x} + w_z\frac{\partial w_z}{\partial z} = \nu\frac{\partial^2 w_z}{\partial z^2} - \frac{\partial}{\partial z}\overline{w_{tz}^2}.$$

Второй член правой части этого уравнения, учитывая, что $w_{tz} = -w_{tx}$, равняется $\frac{\partial}{\partial z}\overline{w_{tx}w_{tz}} = -\frac{\partial}{\partial z}\left(\nu_t\frac{\partial w_x}{\partial z}\right)$.

В *турбулентном пограничном слое* $\nu_t \gg \nu$, а $\partial w_z/\partial z \ll \partial w_x/\partial z$, поэтому членом $\nu\frac{\partial^2 w_x}{\partial z^2}$ можно пренебречь:

$$w_x\frac{\partial w_z}{\partial x} + w_z\frac{\partial w_z}{\partial z} = -\frac{\partial}{\partial z}\left(\nu_t\frac{\partial w_x}{\partial z}\right).$$

С другой стороны, если в уравнении (11.45) отбросить член $\nu\partial^2 w_x/\partial z^2$, что вполне допустимо, так как $\nu_t \gg \nu$, то

$$w_x\frac{\partial w_x}{\partial z} + w_z\frac{\partial w_x}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z}\left(\nu_t\frac{\partial w_x}{\partial z}\right).$$

Так как в пограничном слое отношение $w_z/w_x \sim \delta/x$ мало, то левая часть уравнения Навье-Стокса для w_z много меньше левой части того же уравнения для w_x; но так как правая часть обоих уравнений одинакова по абсолютной величине и равна $\frac{\partial}{\partial z}\left(\nu_t\frac{\partial w_x}{\partial z}\right)$, то это возможно лишь в том случае, если

$$\frac{\partial}{\partial z}\left(\nu_t\frac{\partial w_x}{\partial z}\right) \approx 0,$$

что эквивалентно условию σ = const.

Проанализируем теперь выражение (11.47) для σ. При больших числах Re величина ν мала по сравнению с ν_t и поэтому может не приниматься во внимание. Согласно уравнению неразрывности

$$w_z = -\int\frac{\partial w_x}{\partial x}dz,$$

так что $w_x w_z = -w_x\int\frac{\partial w_x}{\partial x}\,dz$. Сравнивая полученное значение $w_x w_z$ с $\nu_t\frac{\partial w_x}{\partial z} \approx z^2\left(\frac{\partial w_x}{\partial z}\right)^2$, убеждаемся, что произведение $w_x w_z$, рассматриваемое как функция z, по меньшей мере на один порядок выше, чем $\nu_t\frac{\partial w_x}{\partial z}$, и, следовательно, при малых z величина $w_x w_z$ будет пренебрежимо мала.

Таким образом, при малых z

$$\sigma = -\rho\beta_w^2\left(\frac{\partial w_x}{\partial z}\right)^2 z^2 \approx \sigma_{cm}, \qquad (11.59)$$

причем z считается малым, если отношение z/δ (где δ — толщина турбулентного пограничного слоя) много меньше единицы.

Уравнение (11.59) определяет плотность потока импульса в турбулентном пограничном слое при малых расстояниях от пластины, т. е. при $z \ll \delta$. Из этого уравнения следует, что с точностью до членов высшего порядка малости плотность потока импульса в любой точке нормали к поверхности пластины вблизи ее поверхности можно считать не зависящей от z величиной.

Определим теперь толщину δ турбулентного пограничного слоя, образующегося на пластине. Для этого перейдем в уравнении движения к безразмерным переменным x', z', w'_x, w'_z, определяемым соотношениями

$$x' = \frac{w^*}{w_0 \Delta} x;\ z' = \frac{w^*}{w_0 \Delta} z;\ w'_x = \frac{w_x}{w_0};\ w'_z = \frac{w_z}{w_0},$$

где Δ — местный параметр длины в перпендикулярном к пластине направлении.

В этих переменных уравнение движения [в котором, как и ранее, величиной ν пренебрежено, а ν_t на основании выражений (11.44), (11.48) равняется $\beta_w^2 z^2 (\partial w_x/\partial z)^2$] приводится к следующему безразмерному уравнению с числовыми коэффициентами:

$$w'_x \frac{\partial w'_x}{\partial x'} + w_z \frac{\partial w'_x}{\partial z'} = \beta_w^2 \frac{\partial \left(z'^2 \left(\frac{\partial w'_x}{\partial z'} \right)^2 \right)}{\partial z'}.$$

Из этого следует, что характеристическое время τ, пропорциональное отношению координаты к соответствующей компоненте скорости,

$$\tau = \frac{\Delta}{m'' w^*},$$

где m'' — числовой коэффициент.

Величина τ по определению есть время, в течение которого возмущение движения распространяется поперек потока на расстояние Δ. Так как всякую турбулентную пульсацию можно рассматривать как возмущение движения, то формулу для τ можно распространить и на поперечные турбулентные пульсации. Но поперечная турбулентная пульсация проходит расстояние Δ, равное пути l перемешивания, за время $\tau = l/w^*$. Подставив это значение τ в полученную формулу, будем иметь

$$\frac{l}{w^*} = \frac{l}{m'' w^*}.$$

Отсюда следует, что $m'' = 1$.

Таким образом,

$$\tau = \frac{\Delta}{w^*}. \qquad (11.60)$$

Заметим, что эта формула согласуется с формулой (11.27), как это и следовало ожидать, исходя из диффузионного механизма распространения возмущений в потоке жидкости. Действительно, подставив в формулу (11.27) вместо молекулярной вязкости турбулентную вязкость $\nu_t \approx w^* \Delta$, получим выражение (11.60).

Если в формуле (11.60) принять параметр Δ равным толщине турбулентного пограничного слоя δ, то она определит время τ, которое необходимо для того, чтобы возмущение, вызванное стенкой, распространилось поперек потока до внешней границы пограничного слоя. Вследствие движения жидкости каждая из точек внешней границы пограничного слоя движется со скоростью $w_\delta = w_0$ и смещается за время τ вдоль пластины на расстояние $x = w_0 \tau$; следовательно,

$$\frac{x}{w_0} = \frac{\delta}{w^*} \quad \text{или} \quad \delta = \frac{w^*}{w_0} x. \qquad (11.61)$$

Из уравнения (11.61) следует, что толщина турбулентного пограничного слоя, образующегося на полубесконечной (а также на конечной) пластине, пропорциональна динамической скорости w^* и расстоянию от точки образования турбулентного пограничного слоя x и обратно пропорциональна скорости набегающего потока w_0. Так как w^* — сравнительно медленная функция x, то δ меняется с изменением x почти линейно [1].

При выводе выражения (11.61) не принималось во внимание наличие вязкого подслоя. Поэтому полученное выражение для δ справедливо в том случае, если

$$\delta_П^2/\nu \ll \delta/w^*,$$

что, по-видимому, выполняется в большинстве случаев.

Решим уравнение (11.59) относительно dw_x/dz и проинтегрируем его по z. Имея в виду, что $-\sigma_{ст} = \sigma' = \rho w^{*2}$, а при $z = \delta_П$ скорость $w_x = \frac{\sigma'}{\eta}\delta_П = aw^*$, получим

$$w_x = \frac{w^*}{\beta_w} \ln \frac{z}{\delta_П} + aw^*. \qquad (11.62)$$

Из уравнения (11.62) следует, что при обтекании полубесконечной пластины скорость жидкости распределена в области $\delta \gg z \gg \delta_П$ по логарифмическому закону; однако, в отличие от рассмотренного ранее случая бесконечной пластины, величины w^* и $\delta_П$, входящие в выражение для w_x, не постоянны, а представляют собой функции x. Вблизи внешней границы турбулентного пограничного слоя, т. е. при z, близких к δ, в выражение для w_x помимо логарифмического члена входят члены, пропорциональные z в степени выше второй, т. е. распределение скоростей приобретает сложный характер. Вследствие этого внешняя граница турбулентного пограничного слоя оказывается размытой.

Функция $\ln z$ при сравнительно малых z хорошо аппроксимируется степенной функцией $z^{1/n}$ с показателем степени $1/n \ll 1$; поэтому часто выражение для скорости в турбулентном пограничном слое представляют в виде

$$w_x = w_0 \left(\frac{z}{\delta}\right)^{1/n}. \qquad (11.63)$$

При $3 \cdot 10^3 < \mathrm{Re} < 7 \cdot 10^4$ значение n равняется 7; с увеличением Re значение n несколько увеличивается.

Перейдем теперь к вычислению коэффициента сопротивления пластины. Допустим, что уравнение (11.62) определяет скорость жидкости w_x вплоть до $z = \delta$; из предыдущего известно, что на самом деле скорость w_x зависит от z (особенно в области $z \approx \delta$) более сложным образом, однако можно полагать, что использование уравнения (11.62) не приведет к сколько-нибудь значительным ошибкам. Из этого уравнения следует, что при $z = \delta$, когда w_x равняется w_0,

$$w_0 = \frac{w^*}{\beta_w} \ln \frac{w^{*2}x}{aw_0} + aw^*.$$

Так как $\rho w^{*2} = \sigma'$, а $\xi = 2\sigma'/\rho w_0^2$, то полученное уравнение может быть переписано в форме

$$1 = \frac{\sqrt{\xi}}{\sqrt{2}\,\beta_w} \ln \xi\, \mathrm{Re}(x) - \frac{\sqrt{\xi}\,\ln 2a}{\sqrt{2}\,\beta_w} + \frac{a\sqrt{\xi}}{\sqrt{2}},$$

где $\mathrm{Re}(x) = w_0 x/\nu$. Подставив средние значения $a = 11{,}5$, $\beta_w = 0{,}4$, получим следующую формулу для локального коэффициента сопротивления

[1] В книге Ландау Л. Д. и Лифшица Е. М. (см. сноску на стр. 407) формула (11.61) выводится из других соображений, причем числовой коэффициент остается неопределенным.

полубесконечной (а также и конечной) гладкой пластины, обтекаемой турбулентным плоскопараллельным потоком с одной стороны:

$$\frac{1}{\sqrt{\xi}} = 1{,}77 \ln \xi \operatorname{Re}(x) + 2{,}8. \qquad (11.64)$$

Эта формула несущественно отличается от эмпирической формулы

$$\frac{1}{\sqrt{\xi}} = 1{,}7 \ln \xi \operatorname{Re}(x) + 3.$$

Если воспользоваться вместо логарифмического распределения скоростей степенным, то выражение для ξ будет несколько отличаться по форме. Так как при $z = \delta_П$ скорость $w_x = aw^*$, то, подставив в уравнение (11.63) значения $\delta_П = aw^*/\nu$ и $\delta = w^*x^*/w_0$, получим

$$aw^* = w_0 \left(\frac{a\nu w_0}{w^{*2}x}\right)^{\frac{1}{n}}.$$

Разрешив это уравнение относительно $2w^{*2}/w_0^2 = \xi$, будем иметь

$$\xi = 2a^{\frac{2(1-n)}{2+n}} \operatorname{Re}^{-\frac{2}{2+n}}(x).$$

Обычно показатель степени при $\operatorname{Re}(x)$ принимают равным 0,2, тогда

$$\xi = \frac{0{,}065}{\operatorname{Re}^{0,2}(x)}.$$

Полученная формула лишь незначительно отличается величиной числового коэффициента (0,065 вместо 0,058, по-видимому, вследствие меньшей точности степенного выражения по сравнению с логарифмическим) от обычно принимаемого выражения для ξ:

$$\xi = \frac{0{,}058}{\operatorname{Re}^{0,2}(x)},$$

что еще раз подтверждает правильность исходных выражений (11.60) и (11.61) для характеристического времени и толщины турбулентного пограничного слоя.

Константы турбулентности. В начале этого параграфа была изложена теория турбулентности, основы которой были разработаны Прандтлем. Эта теория удовлетворительно описывает многие важные свойства турбулентного движения. Однако некоторые исходные соотношения этой теории пока еще не могут считаться вполне обоснованными. Неясно, например, почему такая фундаментальная для теории турбулентности величина, как константа β_w (называемая также константной Кармана), имеет согласно опыту значение, близкое к 0,4, или почему другая характеристическая константа $a = w^*\delta_П/\nu$ на порядок больше единицы. Не очень понятно, далее, почему длина перемешивания турбулентных пульсаций температуры в 1,5—2 раза больше длины перемешивания турбулентных пульсаций скорости, т. е. $\beta_T/\beta_w = 1{,}45 \div 2$. Теория не только не определяет точного значения этих констант (рассматриваемых поэтому как эмпирические), но даже не указывает способов, с помощью которых можно хотя бы оценить порядок величины констант. Все это объясняет, почему указанная теория называется полуэмпирической.

Очевидно, что любой подход к проблеме турбулентного движения будет иметь исходным пунктом понятие турбулентной пульсации. Турбулентная пульсация в самом общем плане может рассматриваться как возмущение основного движения жидкости, распространяющееся в условиях турбулентного потока.

Величина возмущения характеризуется вызываемым ею изменением средней скорости движения жидкости в данной точке, т. е. в конечном счете значением производных $\partial w_m/\partial x_l$.

Так как жидкость считается несжимаемой, то механизм распространения этих возмущений не связан с упругими свойствами жидкости (как это имеет место для упругих или акустических возмущений), но обусловлен способностью жидкости передавать от точки к точке импульс или теплоту (в случае тепловых или температурных возмущений) посредством вязкости или соответственно теплопроводности, а при движении с большими числами Рейнольдса за счет «турбулентных» вязкости и температуропроводности.

Возмущения движения имеют место при любом течении жидкости.

В ламинарном потоке жидкости возмущения движения возникают на омываемой жидкостью твердой стенке и сосредотачиваются вблизи последней; они распространяются в условиях действия силы вязкости и поэтому могут быть названы вязкими возмущениями.

В турбулентном потоке разрушение первичных возмущений, возникновение которых связано с различными факторами, в том числе и влиянием твердых стенок (которое, по-видимому, является исходным для развития пульсаций), приводит к образованию вторичных (и последующих) возмущений или пульсаций. Это образование новых пульсаций в результате распада ранее существовавших происходит непрерывно и охватывает значительно большую область движения по сравнению с ламинарным потоком. Другими словами, в турбулентном потоке пульсации постоянно генерируются в самом потоке; непрерывное образование турбулентных пульсаций во всех точках потока составляет отличительную черту турбулентного движения.

Турбулентная пульсация из точки ее образования распространяется в окружающую жидкость по законам диффузии. Диффузионный характер распространения — общее свойство всех необратимых возмущений движения, сопровождающихся диссипацией энергии. Очевидно, что эта наиболее общая особенность возмущений движения, а следовательно и турбулентных пульсаций, должна исследоваться прежде всего.

Для математического описания удобно использовать величину $\mathrm{rot}\,\vec{w}$, т. е. в качестве турбулентной пульсации принимать завихренность, распространяющуюся в условиях турбулентного потока. Такое рассмотрение позволяет выявить кинематику турбулентных пульсаций, а тем самым, по-видимому, и главнейшие особенности турбулентного движения, и, что особенно интересно, определить численные значения характеристических констант турбулентности [1] (очевидно, что возможность вычисления этих констант является пробным камнем для любой из теорий турбулентности).

Предположим, что плоскопараллельный поток несжимаемой жидкости обтекает бесконечную пластину, совпадающую с плоскостью XY. В плоскопараллельном потоке над бесконечной пластиной $\mathrm{rot}\,\vec{w}$ имеет компоненты 0, $\partial w_x/\partial z$, 0, т. е. полностью определяется производной $\partial w_x/\partial z$.

Уравнение движения жидкости в рассматриваемом случае имеет вид

$$\frac{\partial w_{\partial x}}{\partial \tau} + w_{\partial x}\frac{\partial w_{\partial x}}{\partial x} + w_{\partial z}\frac{\partial w_{\partial x}}{\partial z} = \nu\left(\frac{\partial^2 w_{\partial x}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w_{\partial x}}{\partial z^2}\right),$$

где $w_{\partial x}$ и $w_{\partial z}$ — действительные значения компонент скорости жидкости, равные сумме средних значений w_x, w_z и пульсационных составляющих w_{tx}, w_{tz}.

Умножим уравнение неразрывности на $w_{\partial x}$ и вычтем его из уравнения движения; после осреднения полученного уравнения по времени будем иметь

$$\frac{\partial w_x}{\partial \tau} + 2w_x\frac{\partial w_x}{\partial x} + \frac{\partial (w_x w_z)}{\partial z} = \nu\left(\frac{\partial^2 w_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w_x}{\partial z^2}\right) - \frac{\partial \overline{w_{tx}^2}}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial z}(\overline{w_{tx}\, w_{tz}}).$$

[1] Новиков И. И. О характеристических константах турбулентности. ИФЖ, 1972, № 2.

Вычтя отсюда осредненное уравнение неразрывности, умноженное на w_x, окончательно получим

$$\frac{\partial w_x}{\partial \tau} + w_x \frac{\partial w_x}{\partial x} + w_z \frac{\partial w_x}{\partial z} = \nu \left(\frac{\partial^2 w_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w_x}{\partial z^2} \right) - \frac{\overline{\partial w_{tx}^2}}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial z} (\overline{w_{tx} w_{tz}}).$$

Плоское (т. е. одномерное) возмущение в условиях стационарного плоскопараллельного движения характеризуется производной $\partial w_x/\partial z$, которая в дальнейшем обозначается через ω. Продифференцировав данное уравнение по z, получим

$$\frac{\partial \omega}{\partial \tau} + w_x \frac{\partial \omega}{\partial x} + w_z \frac{\partial \omega}{\partial z} = \nu \left(\frac{\partial^2 \omega}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \omega}{\partial z^2} \right) +$$

$$+ \frac{\partial}{\partial z} \left[- \frac{\overline{\partial w}_{tx}^2}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial z} (\overline{w_{tx} w_{tz}}) \right].$$

При стационарном обтекании бесконечной пластины плоскопараллельным потоком все точки потока, отстоящие на одном и том же расстоянии z от пластины, должны быть эквивалентны, так что w_x и w_z зависят лишь от z, вследствие этого все производные по x в уравнении движения будут равны нулю. Далее из уравнения неразрывности, учитывая, что $w_x = w_x(z)$, следует $\partial w_z/\partial z = 0$, т. е. $w_z = \text{const}$. Но на поверхности пластины $w_z = 0$ и, следовательно, повсюду $w_z = 0$.

Таким образом, уравнение для ω в рассматриваемом случае стационарного обтекания бесконечной пластины турбулентным потоком жидкости принимает вид

$$\frac{\partial \omega}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial z} \left[\nu \frac{\partial \omega}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} (\nu_t \omega) \right], \qquad (11.65)$$

где через $\nu_t \omega = \nu_t \partial w_x/\partial z$ обозначена величина $- w_{tx} w_{tz}$; ν_t имеет размерность коэффициента вязкости и представляет собой турбулентную вязкость, которая меняется с изменением расстояния от пластины, т. е. является функцией z. Так как на твердой стенке, т. е. при $z = 0$, турбулентные пульсации отсутствуют, то $\nu_t = 0$ при $z = 0$. Разложим функцию $\nu_t(z)$ в ряд по степеням z (правильнее по степеням $\frac{z}{\delta} < 1$, где δ есть «толщина» области турбулентного движения); в результате получим

$$\nu_t = \alpha z + \beta z^2 + \ldots$$

Коэффициент при первом члене разложения не может равняться нулю, т. е. $\alpha \neq 0$. Это ясно из рассмотрения потока над пластиной и под нею; в первом случае $z > 0$, $\partial w_x/\partial z > 0$, а во втором $z < 0$, $\partial w_x/\partial z < 0$. Так как сила трения $\nu_t \partial w_x/\partial z$, с которой поток жидкости действует на верхнюю и нижнюю поверхности пластины, одинакова, то ν_t над пластиной и под ней должна иметь разный знак, откуда и следует, что $\alpha \neq 0$ (эти и подобные им соображения показывают, что четные степени z в выражении для ν_t, по-видимому, вообще отсутствуют). Вследствие неравенства нулю первого члена αz разложения для ν_t в первом приближении можно не учитывать последующие члены разложения, если только расстояние от стенки не очень велико, т. е. ограничиться линейным приближением

$$\nu_t = \alpha z,$$

где α — константа.

С другой стороны, величина ν, начиная с некоторого (вообще говоря, достаточно малого) расстояния от стенки (равного $\delta_п$ и представляющего собой, как это известно из предыдущего, толщину вязкого подслоя), оказывается много меньшей ν_t, и поэтому членом $\nu \partial \omega/\partial z$ в уравнении (11.65) при $z \geqslant \delta_п$ можно пренебречь.

Допустим, что прилегающая к поверхности пластины жидкость в некоторый определенный момент времени, который далее считается начальным, испытывает во всех точках пластины одинаковое по величине возмущение движения, т. е. на поверхности пластины образуется плоская пульсация. Для простоты будем считать, что вязкость жидкости не отличается от нуля, т. е. $\nu = 0$; в действительности влиянием вязкости в непосредственной близости к пластине пренебречь нельзя, вследствие чего дальнейшие выводы будут справедливы лишь при $z > \delta_П$.

Согласно сделанному предположению образовавшаяся на поверхности пластины пульсация будет распространяться в условиях линейного изменения ν_t с изменением z, так что уравнение (11.65) для завихренности ω примет вид

$$\frac{\partial \omega}{\partial \tau} = \frac{\partial^2}{\partial z^2}(\alpha z \omega). \tag{11.66}$$

Полученное уравнение для ω совпадает с уравнением одномерной диффузии при переменном коэффициенте диффузии (коэффициентом диффузии здесь является $\nu_t = \alpha z$).

Таким образом, возмущения движения, а следовательно, и турбулентные пульсации распространяются в турбулентном потоке жидкости посредством диффузии, т. е. диффундируют из места своего образования в другие области потока. Будем искать решение уравнения (11.66) диффузии завихренности для того случая, когда в начальный момент времени $\tau = 0$ в единице площади плоскости $z = 0$ (точнее, в прилегающем к ней бесконечном тонком слое) сконцентрировано конечное и одинаковое по величине количество диффундирующей субстанции, т. е. импульса, так что $\omega = \infty$ при $\tau = 0$. Это и есть начальное условие к уравнению (11.66).

Что касается граничных условий, то в бесконечности при любом значении τ величина ω должна обращаться в нуль, так как при наличии трения всякое возмущение с течением времени будет затухать. По этой же причине $\omega = 0$ при $\tau = \infty$ и любом z, а интеграл $\int_{\delta_П}^{\infty} \omega \, dz$, представляющий собой (с точностью до множителя, равного плотности жидкости) импульс, связанный с пульсацией, обращается в нуль при $\tau = \infty$.

При очень больших расстояниях от стенки $\nu_t = \alpha z$ меняется с z незначительно и может считаться постоянной величиной. Поэтому решение уравнения (11.65) должно при больших z переходить в известное решение одномерной диффузии с постоянным коэффициентом диффузии, которое содержит экспоненциальный член с показателем степени, пропорциональным $z^2/\nu\tau$. Так как $z/\alpha\tau$ при замене α на ν_t/z дает $z^2/\nu_t\tau$, то ясно, что решение уравнения (11.66) следует искать в виде

$$\omega = \eta(\tau) e^{-z/\alpha\tau},$$

где η — некоторая функция τ.

После подстановки этого выражения в исходное уравнение получим

$$\frac{d\eta}{d\tau} = -\frac{2\eta}{\tau}$$

или

$$\eta = \frac{\text{const}}{\tau^2}.$$

Искомое решение уравнения диффузии завихренности имеет, таким образом, вид

$$\omega = \frac{c_t}{\tau^2} e^{-z/\alpha\tau}, \tag{11.67}$$

где c_l имеет размерность *сек* и равняется произведению числового коэффициента $\frac{1}{\alpha}$ и некоторого геометрического размера, представляющего собой, как это будет видно из дальнейшего, толщину вязкого подслоя $\delta_п$.

Выражение (11.67) определяет распределение величины ω в пространстве и времени после возникновения в плоскости $z = 0$ в начальный момент времени $\tau = 0$ мгновенного плоского возмущения; при этом в начальный момент времени $\omega = \infty$, а интеграл $\int_{\Delta} \omega dz$, отнесенный к единице площади слоя толщины Δ, в котором было сконцентрировано начальное возмущение, имеет конечное не равное нулю значение. Напомним, что решение (11.67) найдено в предположении, что молекулярная вязкость не оказывает влияния на распространение турбулентных пульсаций, т. е. относится ко всей области движения, за исключением вязкого подслоя.

Введем некоторое среднее расстояние l, определяемое соотношением

$$l = \frac{\int_0^{\infty} \omega z\, dz}{\int_0^{\infty} \omega\, dz}. \tag{11.68}$$

Это соотношение аналогично тому, которое используется в кинетической теории газов для вычисления средней длины свободного пробега молекул.

Так как $\omega = \partial w_x/\partial z$, а интеграл $\int_0^{\infty} \omega\, dz$ характеризует импульс, связанный с образовавшейся пульсацией, то l есть эффективное расстояние, на которое переносится в потоке жидкости пульсационный импульс. Другими словами, l представляет собой эффективный путь, проходимый пульсацией, или в обычной терминологии — путь смешения (перемешивания) пульсации.

Подставив в выражение для l приведенное выше значение ω, получим

$$l = \frac{\int_0^{\infty} e^{-z/\alpha\tau} z\, dz}{\int_0^{\infty} e^{-z/\alpha\tau} d\zeta} = \frac{-\alpha\tau z e^{-z/\alpha\tau} + \alpha^2\tau^2 e^{-z/\alpha\tau}\Big|_0^{\infty}}{\alpha\tau e^{-z/\alpha\tau}\Big|_0^{\infty}}$$

или

$$l = \alpha\tau. \tag{11.69}$$

Величина ω, рассматриваемая как функция τ при заданном z, проходит через максимум, определяемый условием $(\partial\omega/\partial\tau)_z = 0$, откуда следует

$$2\alpha\tau = z. \tag{11.70}$$

Это уравнение определяет положение максимума ω; из него вытекает, что максимум возмущения в момент времени τ находится от пластины на расстоянии $z = \sqrt{2\nu_l\tau}$.

Подставив найденное значение $\alpha\tau$ в выражение для l, получим следующее значение l в момент времени τ, или, что то же самое, на расстоянии z от пластины:

$$l = 0{,}5z. \tag{11.71}$$

Из уравнения (11.70) далее следует, что скорость перемещения максимума ω, равная $\partial z/\partial\tau = 2\alpha$, имеет постоянное значение.

Постоянство скорости перемещения максимума ω и конечное значение величины l, определяющей эффективное расстояние, на которое переносится связанный с пульсацией импульс, позволяют рассматривать турбулентную пульсацию как некоторую обособленную массу или частицу жидкости, движущуюся со скоростью $w^* = 2\alpha$ в случайном направлении и проходящую за время своего существования (т. е. с момента образования до момента разрушения) расстояние l.

Итак, проведенный выше теоретический анализ приводит к выводу, что длина пути смешения турбулентных пульсаций равна половине расстояния от твердой стенки, а поперечная скорость турбулентной пульсации постоянна и равна w^*.

Эксперимент дает для величины $l/z = \beta_w$ около 0,4, что достаточно удовлетворительно согласуется с формулой (11.71); возможно, что численное совпадение может быть улучшено путем использования следующего приближения (которое должно учитывать прежде всего переход от плоской к сферической пульсации).

Формула (11.71) совпадает со знаменитым соотношением Прандтля для длины пути смешения. Это соотношение было высказано Прандтлем в виде гипотезы, причем коэффициент пропорциональности между l и z, т. е. величина β_w, имеющая основное значение в теории турбулентности, являлась неопределенной и подлежала вычислению из опыта.

В отличие от этого формула (11.71), согласно которой $l = 0{,}5z$, установлена аналитически из рассмотрения диффузии пульсаций в турбулентном потоке жидкости и выражает кинематические свойства турбулентных пульсаций.

Конечная величина пути смешения и постоянная скорость перемещения пульсаций служат основанием для аналогии между турбулентным движением жидкости и движением молекул газа; при этом скорость перемещения турбулентных пульсаций является аналогом средней скорости теплового движения молекул, а длина пути смешения — аналогом длины свободного пробега молекул (в отличие от последних у турбулентных пульсаций эта величина переменна, что ограничивает указанную аналогию).

Найдем распределение средней скорости при турбулентном движении. В турбулентном потоке происходит непрерывное образование пульсаций, вследствие чего в каждой точке потока в любой момент времени наблюдаются турбулентные пульсации скорости; эти пульсации приводят к соответствующему изменению поля скоростей движущейся жидкости. Наличие в любой точке потока турбулентных пульсаций, налагающихся одна на другую, является наиболее характерной чертой турбулентного движения. В каждой точке турбулентного потока пульсационная скорость одинакова (при наличии анизотропии турбулентности величина пульсационной скорости будет зависеть от направления); так как по определению

$$\nu_t \frac{\partial w_x}{\partial z} = -\overline{w_{tx} w_{tz}},$$

а по предыдущему $\nu_t = \alpha z$, причем $\alpha = \frac{w_{tz}}{2} = \frac{w^*}{2}$ постоянная величина, то, приняв $w_{tx} = -w_{tz}$, получим

$$\frac{w^*}{2} z \frac{\partial w_x}{\partial z} = w^{*2}.$$

Из этого следует, что

$$\frac{\partial w_x}{\partial z} = \frac{2w^*}{z},$$

т. е. скорость жидкости изменяется при изменении расстояния z от пластины по логарифмическому закону

$$w_x = 2w^* \ln z + C.$$

Интересно отметить, что полученное выражение заключает в себе численное значение константы β_w (напомним, что β_w представляет собой обратную величину числового коэффициента перед $\ln z$), которое оказывается равным $\frac{1}{2}$. Таким образом, для определения численного значения β_w не обязательно исходить из приведенного выше интегрального соотношения (11.68) для l. Логарифмическая зависимость для скорости является в конечном счете следствием пропорциональности турбулентной вязкости ν_t расстоянию z от стенки. Это видно из следующего простого рассуждения. По соображениям размерности $\nu_t \sim \frac{\partial w_x}{\partial z} z^2$ (допустимо также предположение $\nu_t \sim \frac{\partial^n w_x}{\partial z^n} z^{n+1}$), а так как $\nu_t = \text{const}\, z$, то $\frac{\partial w_x}{\partial z} \sim \frac{1}{z}$ $\left(\text{или } \frac{\partial^n w_x}{\partial z^n} \sim z^{-n}\right)$, т. е. $w_x \sim \ln z$.

Если воспользоваться найденным ранее значением $l = z/2$, то выражение для $\partial w_x/\partial z$ может быть переписано в виде

$$\frac{\partial w_x}{\partial z} = \frac{w^*}{l} = \frac{w_{tz}}{l},$$

откуда следует, что

$$w_{tz} = l \frac{\partial w_z}{\partial z}.$$

Заменив, наконец, в выражении $\nu_t = \alpha z$ величину α через $w_{tz}/2$, а z через $2l$, получим

$$\nu_t = w_{tz} l.$$

Полученные выражения для w_{tz} и ν_t представляют собой основные соотношения полуэмпирической теории турбулентности. Уместно отметить, что при их выводе не делалось никаких предположений, выходящих за рамки собственно гидродинамики.

Уравнения для l, w_x, w_t, ν_t были выведены для случая обтекания бесконечной пластины турбулентным потоком жидкости. Ясно, что их можно распространить на обтекание полубесконечной пластины и другие случаи турбулентного движения.

Турбулентное движение жидкости при наличии в потоке твердых стенок отличается рядом характерных особенностей.

В случае изотропной турбулентности, наблюдающейся вообще вдали от твердых стенок, когда влияние последних отсутствует, масштаб турбулентных пульсаций ограничен сверху геометрическими размерами потока L, а снизу — внутренним масштабом турбулентности l_ν, меньшим L в $\mathrm{Re}^{3/4}$ раз.

В большинстве практически важных случаев турбулентное движение жидкости происходит вблизи твердых стенок, вследствие чего пренебрегать влиянием стенок нельзя.

С твердой стенкой органически связано наличие вязкого подслоя; появление его обусловлено тем, что твердая стенка препятствует переносу импульса турбулентными пульсациями в направлении к стенке и приводит к затуханию последних по мере приближения к стенке. Таким образом, при обтекании турбулентным потоком жидкости твердых тел, при турбулентном течении жидкости по каналам и т. д. область развитого турбулентного движения всегда соседствует с областью вязкого движения (вязким подслоем), вследствие чего имеются не один, а два характерных геометрических размера движения: во-первых, размер всего потока в целом L и, во-вторых, размер области вязкого движения, т. е. толщина δ_Π вязкого подслоя. Естественно считать, что в рассматриваемых условиях именно эти характерные размеры будут определять масштаб турбулентных пульсаций; сверху масштаб турбулентных пульсаций должен ограничиваться размером потока L, а снизу —

толщиной вязкого подслоя $\delta_П$[1]). Соответственно этому в турбулентном ядре потока наивысшая частота пульсаций будет равна $w^*/\delta_П$; наинизшая частота турбулентных пульсаций равняется, как и при изотропной турбулентности, w_0/L.

Диссипирующая в потоке жидкости кинетическая энергия выделяется в основном у твердых стенок. Так как диссипация кинетической энергии происходит преимущественно в высокочастотных пульсациях, то последние оказывают также влияние на формирование вязкого подслоя, чтобы структура его соответствовала величине диссипации энергии в данных условиях движения. Это влияние осуществляется проникновением высокочастотных пульсаций в вязкий подслой. В свою очередь, возникающие у твердой стенки вязкие возмущения также воздействуют на основной поток. Весьма вероятно, что на границе вязкого подслоя идущие от стенки вязкие возмущения трансформируются в турбулентные пульсации; так как геометрические размеры области, в которой происходит эта трансформация, есть толщина вязкого подслоя $\delta_П$, то указанные турбулентные пульсации будут иметь масштаб $\delta_П$, т. е. окажутся наименьшими.

Определим теперь толщину вязкого подслоя $\delta_П$. Значение завихренности на границе вязкого подслоя в предположении, что при $z \leqslant \delta_П$ молекулярная вязкость ν равняется нулю, составит согласно формуле (11.67) $\omega_t = \frac{c_t}{\tau^2} e^{-z/\alpha\tau}$. Наоборот, когда влияние турбулентной вязкости при $z \leqslant \delta_П$ исчезающе мало, решение уравнения (11.65) для ω равняется $\omega_\nu = \frac{c_\nu}{\tau^{1/2}} e^{-z^2/4\nu\tau}$ (c_t и c_ν — константы). На границе вязкого подслоя действие молекулярной и турбулентной вязкости одинаково; поэтому оба решения ω_t и ω_ν при $z = \delta_П$ и одном и том же τ должны совпадать. Приравнивая показатели экспонент, получим

$$\frac{2\delta_П}{w^*} = \frac{\delta_П^2}{4\nu}$$

или

$$\frac{w^*\delta_П}{\nu} = 8, \qquad (11.72)$$

откуда следует, что характеристическая константа $a = 8$. Согласно опытным данным значение a в среднем равно 11,5; как видно, совпадение вычисленного и экспериментального значений a является достаточно удовлетворительным.

Если иметь в виду, что согласно уравнению (11.27) для вязких возмущений величина $1/\tau$ при $z = \delta_П$ равная $9\nu/\delta_П^2$, представляет собой частоту вязких возмущений на границе вязкого подслоя, а отношение $w^*/\delta_П$ есть частота турбулентных пульсаций на границе вязкого подслоя, то равенство (11.72) можно толковать как условие одинаковости частот вязких возмущений и турбулентных пульсаций при $z = \delta_П$ (некоторое различие в числовых коэффициентах — 8 и 9 — не существенно).

Следовательно, в данной точке потока, где могут существовать (и взаимно трансформироваться) вязкие возмущения и турбулентные пульсации, их частоты должны быть одинаковыми.

Допустим теперь, что турбулентная пульсация, проникшая в вязкий подслой на глубину z, распадается, образуя вязкое возмущение одинаковой

[1] Если бы это было не так и внутренний масштаб турбулентности был бы, как и в случае изотропной турбулентности, равен $l_\nu \sim L/\mathrm{Re}^{3/4}$ (числовой коэффициент опущен), то толщина вязкого подслоя имела бы тот же порядок величины, что и l_ν, т. е. $\delta_П \sim L/\mathrm{Re}^{3/4}$. Но тогда после замены $\delta_П$ на $\frac{a\nu}{w^*}$, например, для течения в трубе получилось бы $\xi \sim \mathrm{Re}^{-1/2}$, в то время как в действительности $\xi \sim \mathrm{Re}^{-1/4}$.

частоты. Но частота турбулентных пульсаций в вязком подслое вследствие переменности ω_{tz} (т. е. зависимости ее от расстояния z от стенки) равна $\left/\int_{\delta_П - l_z}^{\delta_П} \frac{dz}{\omega_{tz}}\right.$ (где $\omega_{tz} = \frac{a\omega^*}{\delta_П} l_z$), а частота вязких возмущений $9\nu/z^2$; приравнивая эти частоты, получим

$$\frac{\delta_П}{a\omega^*} \int_{\delta_П - l_z}^{\delta_П} \frac{dz}{l_z} = \frac{z^2}{9\nu}.$$

Чтобы вычислить стоящий в левой части интеграл, примем, что $l_z = \beta' z^n$, где показатель степени n пока неизвестен. Тогда, имея в виду, что $\frac{l_z}{\delta_П} \ll 1$ и, следовательно, $(1 - l_z/\delta_П)^{1-n} \approx 1 - (1-n)\, l_z/\delta_П$, будем иметь

$$\frac{\delta_П^{1-n} l_z}{a\omega^*\beta'} = \frac{z^2}{9\nu}.$$

Из этого следует, что l_z пропорционален z^2, т. е. $n = 2$. Что касается коэффициента β', то он определяется из условия равенства величины $\overline{\omega_{tx}\omega_{tz}}$ при подходе к границе вязкого подслоя сверху (когда $\overline{\omega_{tx}\omega_{tz}} = \omega^{*2}$) и снизу (когда $\overline{\omega_{tx}\omega_{tz}} = l_x l_z (\partial w_x/\partial z)^2$); полагая, что в вязком подслое путь перемешивания продольных пульсаций l_x такой же, что и в основном потоке, т. е. $l_x = \beta_\omega z$, находим $\beta' = 1/\beta_\omega a^3 \delta_П$.

Таким образом, при $z < \delta_П$

$$l_z = \frac{z^2}{\beta_\omega a^3 \delta_П}; \quad l_x = \beta_\omega z. \tag{11.73}$$

Согласно уравнениям (11.73) длина пути смешения поперечной турбулентной пульсации в вязком подслое пропорциональна квадрату расстояния от твердой стенки. Этот вывод совпадает со второй гипотезой, из чего можно заключить, что названная выше гипотеза, по-видимому, является следствием диффузионного характера распространения возмущений в потоке жидкости.

Интересно отметить, что в вязком подслое турбулентная вязкость ν_t, равная $\overline{\omega_{tx}\omega_{tz}} \Big/ \frac{\partial w_x}{\partial z}$, оказывается пропорциональной z^3, а не z, как в основном потоке.

Из уравнений (11.73) также видно, что в вязком подслое турбулентные пульсации по своему масштабу меньше $\delta_П$, а в основной части потока они больше или в крайнем случае равны $\delta_П$.

Соотношению (11.72), выражающему равенство частот наименьших турбулентных пульсаций в области развитого турбулентного движения и возмущений движения, исходящих от твердой стенки и достигших границы вязкого подслоя, можно придать также следующее истолкование. Возмущение движения в вязком подслое перемещается на расстояние z от стенки за время $\tau_z = z^2/9\nu$. Если учесть, что отношение z/τ_z представляет собой среднюю скорость перемещения этого возмущения $w_в$, а $w_в z/\nu$ есть число Рейнольдса $\mathrm{Re}_в$, характеризующее данное возмущение, то $\mathrm{Re}_в = 9$. Таким образом, при ламинарном течении возмущения движения характеризуются постоянным значением числа Рейнольдса.

При турбулентном движении число Рейнольдса для турбулентной пульсации $\mathrm{Re}_в = w_в z/\nu$ не постоянно, но равно $w^* z/\nu$, т. е. возрастает пропорционально удалению от стенки. Турбулентное движение будет полностью развитым, если в основном потоке для всех турбулентных пульсаций, за исключением самых малых, указанное число Рейнольдса имеет значение

большее, чем для вязких возмущений движения, а для самых малых пульсаций одинаково (при $z = \delta_П$) с вязкими возмущениями.

Мелкомасштабные турбулентные пульсации имеют частоту, порядка $w^*/\delta_П = 9\nu/\delta_П^2$, у самых крупных пульсаций частота равна w_0/L. Соответственно этому

$$\frac{w_0}{L} < \frac{9\nu}{\delta_П^2}.$$

При возрастании числа Рейнольдса в потоке жидкости появляются, как известно, сначала крупномасштабные пульсации. Возникновение этих пульсаций знаменует начало перехода ламинарного движения в турбулентное, причем к этому моменту формируется (по крайней мере в начальной стадии) и вязкий подслой. Эти единственные пульсации есть не что иное, как трансформированные вязкие возмущения. Поэтому их частота та же, что и у возмущений в вязком подслое, вследствие чего знак неравенства в приведенном выше выражении должен быть заменен на знак равенства. Соответственно этому для критического числа Рейнольдса, отвечающего переходу ламинарного движения в турбулентное, получается следующее соотношение:

$$\frac{w_0}{L} = \frac{9\nu}{[\delta_П(\mathrm{Re}_{кр})]^2}. \qquad (11.74)$$

Применим это соотношение к течению жидкости по трубе. Так как

$$\delta_П = \frac{8\nu}{w^*}, \quad L = 2R, \quad w^{*2} = \frac{\xi}{8}\bar{w}^2$$

(ξ — коэффициент сопротивления трубы), то

$$\frac{w_0}{R} = \frac{\xi(\mathrm{Re}_{кр})}{57\nu}\bar{w}^2.$$

Без большой погрешности можно принять, что скорость w_0 жидкости в средней части трубы равна средней скорости $\bar{w}$ жидкости в трубе (при турбулентном течении по трубе $\bar{w}$ составляет около 0,5 скорости жидкости на оси трубы). Поэтому

$$\mathrm{Re}_{кр} = \frac{114}{\xi(\mathrm{Re}_{кр})}.$$

По известной зависимости ξ от Re (см. рис. 11.10) из решения этого уравнения может быть определено значение $\mathrm{Re}_{кр}$. Можно, однако, поступить и следующим образом. Воспользуемся экспериментальным значением ξ в точке перехода ламинарного движения в турбулентное ($\xi = 0{,}043$) и подставим его в выражение для $\mathrm{Re}_{кр}$. В результате получим

$$\mathrm{Re}_{кр} = 2700,$$

что удовлетворительно согласуется с экспериментальным значением $\mathrm{Re}_{кр} \approx \approx 3000$.

Изложенные выше соображения приводят, таким образом, к приемлемому значению критического числа Рейнольдса.

Рассмотрим, наконец, вопрос о величине пути смешения турбулентных пульсаций температуры. Пусть в изотермическом плоскопараллельном турбулентном потоке, омывающем бесконечную пластину той же температуры, на поверхности пластины образуется мгновенная плоская пульсация температуры, которая распространяется затем поперек потока [1].

[1] Рассматриваемый случай отвечает нулевому значению теплового потока, что не обязательно; аналогичное рассуждение может быть приведено и для $q \neq 0$.

Заменив в общем уравнении (11.4) переноса теплоты в несжимаемой жидкости

$$\frac{\partial T_\partial}{\partial \tau} + w_{\partial x}\frac{\partial T_\partial}{\partial x} + w_{\partial z}\frac{\partial T_\partial}{\partial z} = \frac{\nu}{2c_p}\left(\frac{\partial w_{\partial m}}{\partial x_l} + \frac{\partial w_{\partial l}}{\partial x_m}\right)^2 + \operatorname{div}\varkappa \operatorname{grad} T_\partial$$

действительную температуру жидкости T_∂ на сумму средней и пульсационной температур $T + T_t$ и $\vec{w}_\partial$ на $\vec{w} + \vec{w}_t$, с помощью уравнения неразрывности находим следующее осредненное уравнение для распределения температуры в турбулентно движущейся жидкости (при этом членами, содержащими ν и $\varkappa$, пренебрегаем):

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial z}\left(\overline{w_{tz}T_t}\right),$$

где $\vartheta = T - T_0$, а T_0 — первоначальная, т. е. до возмущения, температура жидкости, одинаковая во всех точках потока.

В турбулентном потоке теплота распространяется посредством захватывающих весь поток турбулентных пульсаций скорости. Так как возмущение температуры вследствие своей быстротечности и независимости ν от температуры не приводит к изменению поля скоростей (или во всяком случае не оказывает на него заметного влияния), то коэффициент турбулентной теплопроводности $\varkappa_t = \frac{\overline{w_{tz}T_t}}{\partial T/\partial z}$ можно по аналогии с коэффициентом турбулентной вязкости положить равным βz. Тогда уравнение для ϑ принимает вид

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial z}\left(\beta z \frac{\partial \vartheta}{\partial z}\right).$$

Решение этого уравнения (при условиях $\vartheta = \infty$, $z = 0$, $\tau = 0$ и $\vartheta = 0$ при $z = \infty$ или $\tau = \infty$, причем $\int_0^\infty \vartheta dz \neq 0$), как легко убедиться, есть

$$\vartheta = \frac{\text{const}}{\tau} e^{-z/\beta\tau}.$$

С помощью полученного выражения из интегрального соотношения (11.68) для l находим

$$l_T = \frac{\int_0^\infty \vartheta z\, dz}{\int_0^\infty \vartheta\, dz} = \beta\tau.$$

С другой стороны, из условия максимума ϑ, т. е. из уравнения $\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial \tau}\right)_z = 0$, следует

$$-\frac{1}{\tau^2} + \frac{z}{\beta\tau^3} = 0,$$

т. е. $\beta\tau = z$. Подставив это значение $\beta\tau$ в выражение для l_T, окончательно получим

$$l_T = z. \qquad (11.75)$$

Отсюда следует, что коэффициент пропорциональности β_T между l_T и z равняется единице. Из сравнения выражений (11.71) и (11.75) для l и l_T видно, что

$$\frac{\beta_T}{\beta_w} = 2. \qquad (11.76)$$

Следовательно, длина пути смешения турбулентных пульсаций температуры примерно в 2 раза больше длины пути смешения турбулентных пульсаций скорости.

Найденное значение $\beta_T/\beta_w = 2$ удовлетворительно согласуется с опытом, по которому это отношение составляет 1,45—2.

Уместно отметить, что различие в значениях пути смешения для пульсаций скорости и пульсаций температуры не является неожиданным. Уже из кинетической теории газов становится очевидным, что длина свободного пробега для внутреннего трения может иметь иную величину, чем для теплопроводности [1].

Турбулентное течение жидкости в трубе. Чтобы получить осредненное уравнение стационарного турбулентного движения несжимаемой жидкости в цилиндрической трубе постоянного сечения, воспользуемся уравнениями Навье-Стокса и неразрывности в цилиндрических координатах. Так как $w_\varphi = 0$, а w_x и w_r не зависят от φ, то

$$w_{\partial x}\frac{\partial w_{\partial x}}{\partial x} + w_{\partial r}\frac{\partial w_{\partial x}}{\partial r} = -\frac{1}{\rho}\cdot\frac{\partial p}{\partial x} + \nu\left(\frac{\partial^2 w_{\partial x}}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 w_{\partial x}}{\partial x^2} + \frac{1}{r}\cdot\frac{\partial w_{\partial x}}{\partial r}\right);$$

$$\frac{\partial w_{\partial x}}{\partial x} + \frac{\partial w_{\partial r}}{\partial r} + \frac{w_{\partial r}}{r} = 0.$$

Умножим обе части уравнения неразрывности на $w_{\partial x}$ и сложим его с первым уравнением; в результате получим

$$\frac{\partial w_{\partial x}^2}{\partial x} + \frac{\partial\left(w_{\partial x}w_{\partial r}\right)}{\partial r} + \frac{w_{\partial x}w_{\partial r}}{r} =$$

$$= -\frac{1}{\rho}\cdot\frac{\partial p}{\partial x} + \nu\left(\frac{\partial^2 w_{\partial x}}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 w_{\partial x}}{\partial x^2} + \frac{1}{r}\cdot\frac{\partial w_{\partial x}}{\partial r}\right).$$

Заменим действительную скорость $\vec{w}_\partial$ суммой средней скорости $\vec{w}$ и пульсационной скорости $\vec{w}_t$. После осреднения получим

$$\frac{\partial w_x^2}{\partial x} + \frac{\partial\left(w_x w_r\right)}{\partial r} + \frac{w_x w_r}{r} = -\frac{1}{\rho}\cdot\frac{\partial p}{\partial x} - \overline{\frac{\partial w_{tx}^2}{\partial x}} - \overline{\frac{\partial\left(w_{tx}w_{tr}\right)}{\partial r}} -$$

$$- \overline{\frac{w_{tx}w_{tr}}{r}} + \nu\left(\frac{\partial^2 w_x}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 w_x}{\partial x^2} + \frac{1}{r}\cdot\frac{\partial w_x}{\partial r}\right);$$

$$\frac{\partial w_x}{\partial x} + \frac{\partial w_r}{\partial r} + \frac{w_r}{r} = 0.$$

Умножив осредненное уравнение неразрывности на w_x и вычтя его из осредненного уравнения движения, получим

$$w_x\frac{\partial w_x}{\partial x} + w_r\frac{\partial w_x}{\partial r} = -\frac{1}{\rho}\cdot\frac{\partial p}{\partial x} - \overline{\frac{\partial w_{tx}^2}{\partial x}} + \nu\frac{\partial^2 w_x}{\partial x^2} +$$

$$+ \frac{1}{r}\cdot\frac{\partial}{\partial r}\left[r\left(\nu\frac{\partial w_x}{\partial r} - \overline{w_{tx}w_{tr}}\right)\right].$$

Из предыдущего известно, что в случае плоской твердой стенки, расположенной в плоскости XY, произведение $\overline{w_{tx}w_{tz}}$ при $\partial w_x/\partial z > 0$ имеет отрицательный знак; такое же значение имеет $\overline{w_{tx}w_{tz}}$ и для движения в трубе. В цилиндрических координатах, учитывая, что ось Or направлена противоположно оси OZ, произведение $\overline{w_{tx}w_{tr}}$ будет положительно, а $\partial w_x/\partial r < 0$.

[1] Зоммерфельд А. Термодинамика и статистическая физика. М., изд-во иностр. лит., 1955, § 44.

Величину $-\overline{w_{tx}w_{tr}}$ обозначают через $\nu_t \partial w_x/\partial r$:

$$-\overline{w_{tx}w_{tr}} = \nu_t \frac{\partial w_x}{\partial r};$$

ν_t есть турбулентная вязкость; она имеет положительное значение.

Соответственно этому уравнение турбулентного движения жидкости по цилиндрической трубе может быть переписано в виде

$$w_x \frac{\partial w_x}{\partial x} + w_r \frac{\partial w_x}{\partial r} = -\frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial p}{\partial x} - \frac{\overline{\partial w_{tx}^2}}{\partial x} + \nu \frac{\partial^2 w_x}{\partial x^2} + \\ + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left[r (\nu + \nu_t) \frac{\partial w_x}{\partial r} \right]. \qquad (11.77)$$

r-я компонента уравнения Навье-Стокса после осреднения дает

$$\frac{\partial p}{\partial r} = 0. \qquad (11.78)$$

Из уравнения (11.77) далее может быть получено уравнение движения жидкости в пограничном слое. Так как w_{tx} и w_{tr} — величины одного и того же порядка, а частная производная по x намного меньше частной производной по z, то членами $\overline{\partial w_{tx}^2}/\partial x$ и $\partial^2 w_x/\partial x^2$ в уравнении движения можно пренебречь. Вследствие этого уравнение движения жидкости в турбулентном пограничном слое цилиндрической трубы примет вид

$$w_x \frac{\partial w_x}{\partial x} + w_r \frac{\partial w_x}{\partial r} = -\frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left[r (\nu + \nu_t) \frac{\partial w_x}{\partial r} \right]. \qquad (11.79)$$

При больших числах Рейнольдса и расстояниях от стенки, значительно превышающих толщину вязкого подслоя, турбулентная вязкость ν_t существенно больше молекулярной вязкости ν, т. е. $\overline{w_{tx}w_{tr}} \gg \nu$, поэтому в правой части уравнения движения членом $\nu \partial w_x/\partial r$ можно пренебречь.

Уравнения (11.77) — (11.79) описывают стационарное турбулентное движение несжимаемой жидкости в цилиндрической трубе.

На основном участке трубы, т. е. при $x \geqslant l_{нач}$, компонента скорости w_x не зависит от x [$w_x = w_x(r)$], а $w_r = 0$. Поэтому для движения жидкости на основном участке трубы получается следующее уравнение:

$$0 = -\frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left[r (\nu + \nu_t) \frac{\partial w_x}{\partial r} \right]. \qquad (11.80)$$

Осредним теперь уравнение (11.23) для плотности σ потока импульса; на основном участке трубы оно принимает вид

$$-\sigma = \rho \overline{w_{tx}w_{tr}} - \eta \frac{\partial w_x}{\partial r} = -\rho (\nu_t + \nu) \frac{\partial w_x}{\partial r}. \qquad (11.81)$$

Подставив значение $(\nu + \nu_t) \frac{\partial w_x}{\partial r}$ из уравнения (11.81) в уравнение движения (11.80), получим

$$0 = \frac{\partial p}{\partial x} - \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial (\sigma r)}{\partial r}. \qquad (11.82)$$

Согласно выражению (11.78) $\partial p/\partial r = 0$, т. е. p зависит от x, но не от r; σ есть функция только r. Поэтому уравнение (11.82) может удовлетворяться лишь в том случае, если $\frac{\partial p}{\partial x} = \frac{dp}{dx} = \text{const}$. Таким образом, при турбулентном течении жидкости по трубе градиент давления имеет постоянное значение; то же самое условие выполняется, как мы убедились ранее, и при ламинарном течении, однако численные значения σ в обоих случаях течения различны.

Проинтегрировав уравнение (11.82) по r, будем иметь

$$\frac{r^2}{2}\cdot\frac{dp}{dx}=r\sigma.$$

При $r=R$ находим отсюда

$$\frac{R^2}{2}\cdot\frac{dp}{dx}=R\sigma_{cm},$$

так что

$$\sigma=\sigma_{cm}\frac{r}{R}. \tag{11.83}$$

Следовательно, плотность потока импульса пропорциональна расстоянию от оси трубы.

На достаточном удалении от стенок трубы (при $R-r\gg\delta_{\Pi}$) плотность потока импульса целиком обусловлена турбулентными пульсациями, т. е.

$$-\sigma=\overline{\rho w_{tx}w_{tr}}.$$

Так как $w_{tr}=-w_{tx}$, а значение плотности потока импульса на стенке трубы $-\sigma_{cm}=\rho w^{*2}$, где w^* — динамическая скорость, то на основании выражения (11.83) имеем

$$w_{tr}=w^*\sqrt{\frac{r}{R}}, \tag{11.84}$$

т. е. скорость поперечных турбулентных пульсаций убывает по мере приближения к оси трубы, как $\sqrt{r}$.

Воспользовавшись полученным выражением для w_{tr}, легко оценить длину пути смешения l.

В области, где $dw_x/dr\neq 0$, связь между w_{tr} и l определяется соотношением

$$w_{tr}=-\frac{\partial w_x}{\partial r}l.$$

При $r\to R$ длина пути смешения не должна отличаться от значения l для плоского течения, т. е. должна равняться $\beta_w(R-r)$. Общее выражение для l вблизи стенок трубы должно представлять собой поэтому произведение $\beta_w(R-r)$ на некоторую функцию от r/R, учитывающую геометрию потока. Вид этой функции может быть определен из следующих соображений. Так как производная $\partial w_x/\partial r$ вблизи стенок трубы не должна по аналогии с плоским течением содержать в качестве множителя величину r/R, то из уравнения (11.83), учитывая сказанное выше о виде зависимости l от r до R, следует

$$l=\beta_w(R-r)\sqrt{\frac{r}{R}}. \tag{11.85}$$

Воспользовавшись полученным выражением для пути l смешения, легко определить распределение скорости в пристенной области при больших Re. Подставим в осредненное выражение (11.81) для σ значение $\overline{w_{tx}w_{tr}}$, равное

$$\left(l\frac{\partial w_x}{\partial r}\right)^2=\beta_w^2(R-r)^2\frac{r}{R}\left(\frac{\partial w_x}{\partial r}\right)^2.$$

В результате [с учетом уравнения (11.83)] получим

$$-\sigma_{cm}\frac{r}{R}=\rho\beta_w^2(R-r)^2\frac{r}{R}\left(\frac{\partial w_x}{\partial r}\right)^2-\eta\frac{\partial w_x}{\partial r}.$$

Разрешив это квадратное уравнение относительно $\partial w_x/\partial r$, будем иметь

$$\frac{\partial w_x}{\partial r}=\frac{\nu R}{2\beta_w^2(R-r)^2r}-\sqrt{\frac{\nu^2R^2}{4\beta_w^4(R-r)^4r^2}-\frac{\sigma_{cm}}{\rho\beta_w^2(R-r)^2}}. \tag{11.86}$$

Так как w_x — убывающая функция r, то взят отрицательный корень уравнения.

При сравнительно больших расстояниях $z = R - r$ от стенки (но малых по сравнению с R) первый член подкоренного выражения мал по сравнению со вторым; равным образом первым членом правой части можно пренебречь по сравнению со вторым. Тогда, учитывая, что $\sigma_{cm} = -\rho w^{*2}$, получим

$$\frac{\partial w_x}{\partial r} = -\frac{w^*}{\beta_w (R - r)}.$$

После интегрирования приходим к следующему выражению для w_x на достаточном удалении от стенки:

$$w_x = \frac{w^*}{\beta_w} \ln \frac{(R - r) w^*}{\nu} + c_1. \qquad (11.87)$$

Таким образом, в пристенной области на достаточном удалении от стенки скорость жидкости в трубе распределена по логарифмическому закону; при этом числовой коэффициент при логарифмическом члене в выражении для w_x равняется $1/\beta_w$, т. е. около 2,5. Уравнение (11.87) справедливо в той части пристенной области, где молекулярная вязкость намного меньше турбулентной вязкости и где величиной ν можно пренебречь. Это ясно из сделанного ранее предположения

$$\frac{\nu^2 R^2}{4\beta_w^4 (R - r)^4 r^2} \ll -\frac{\sigma_{cm}}{\rho \beta_w^2 (R - r)^2},$$

которое, учитывая, что

$$-\frac{\sigma_{cm}}{\rho \beta_w^2 (R - r)^2} = \left(\frac{\partial w_x}{\partial r}\right)^2,$$

приводится к виду

$$\nu^2 \ll \beta_w^4 (R - r)^4 \frac{r^2}{R^2} \left(\frac{\partial w_x}{\partial r}\right)^2 = \nu_t^2.$$

Вблизи границы вязкого подслоя при $z \to \delta_П$ члены, учитывающие турбулентность $\overline{\rho w_{tx} w_{tr}}$ и вязкость $\eta \partial w_x/\partial r$ в выражении для плотности потока импульса, имеют один и тот же порядок величины, поэтому так же, как это было для плоской пластины, можно считать, что при $z = \delta_П$ производная $\partial w_x/\partial r$ будет примерно равна $5w^*/\delta_П$. Поэтому, если при z, близких к $\delta_П$, выражать скорость с помощью логарифмической формулы типа (11.87), то числовой коэффициент в этой формуле нужно брать равным 5, т. е.

$$w_x = \frac{2}{\beta_w} \ln \frac{(R - r) w^*}{\nu} + c_2. \qquad (11.88)$$

Из сопоставления полученного выражения для w_x с выражением (11.87) видно, что сразу же над вязким подслоем скорость жидкости распределена по логарифмическому закону, однако числовой коэффициент при логарифмическом члене примерно в 2 раза больше по сравнению с тем, что имеет место на значительном удалении от стенки, и равняется $2/\beta_w$, т. е. около пяти.

Тонкий слой жидкости, прилегающий непосредственно к стенкам трубы, составляет вязкий подслой, в котором влияние турбулентной вязкости исчезающе мало; поэтому в уравнении движения жидкости в пограничном слое величиной ν_t можно пренебречь. Решение этого уравнения для основного участка трубы, учитывая, что $\frac{\partial p}{\partial x} = \frac{2\sigma_{cm}}{R} = -\frac{2\rho w^{*2}}{R}$; принимает вид

$$w_x = -\frac{w^{*2}}{2\nu R} r^2 + c.$$

К этому же выражению для w_x приводит уравнение (11.86) при условии

$$-\frac{\sigma_{cm}}{\rho\beta_w^2(R-r)^2} \ll \frac{\nu^2 R^2}{4\beta_w^4(R-r)^4 r^2}.$$

Постоянная интегрирования c определяется из условия $w_x = 0$ при $r = R$ и равняется $\frac{w^{*2}}{2\nu}R$, поэтому

$$w_x = \frac{w^{*2}}{2\nu R}(R^2 - r^2). \tag{11.89}$$

Так как в вязком подслое значение r мало отличается от R, то с достаточной степенью приближения

$$w_x = \frac{w^{*2}}{\nu}(R - r). \tag{11.90}$$

Толщина вязкого подслоя удовлетворяет тому же соотношению, что и для плоского течения:

$$\frac{\delta_n w^*}{\nu} = a,$$

где константа a в среднем равна 11,5.

Из всего сказанного выше вытекает, что пристенная область при турбулентном течении жидкости по трубе состоит из следующих трех частей:

а) вязкого подслоя, где скорость жидкости распределена по линейному закону

$$w_x = \frac{w^{*2}}{\nu}(R - r),$$

а границы определяются условием

$$(R - r)\, w^*/\nu < 6;$$

б) переходной зоны, в которой скорость жидкости распределена по логарифмическому закону

$$w_x = 5w^* \ln\frac{(R-r)\,w^*}{\nu} - 3{,}05w^*, \tag{11.91}$$

а границы определяются условием

$$6 < (R - r)\, w^*/\nu < 30;$$

Таблица 11.2

Значения коэффициентов в выражениях для распределения скоростей (по данным Ж. Конт-Белло)

Re	$\frac{w_x}{w^*} = K\log\times\frac{(R-r)\,w^*}{\nu}+C$		$\frac{w_0-w_x}{w^*} = K'\log\times\frac{R-r}{R}+C'$	
	K	C	K'	C'
$57\cdot10^3$	6,2	5,9	6,2	0,5
$120\cdot10^3$	6,2	4,5	6,2	0,5
$230\cdot10^3$	6,3	6,0	6,3	1,0

в) зоны логарифмической зависимости (эту зону называют также турбулентным ядром), где скорость жидкости изменяется по логарифмическому закону, который аналитически может быть выражен любым из следующих двух уравнений:

$$w_x = 2{,}5w^* \ln\frac{(R-r)\,w^*}{\nu} + 5{,}5w^*; \tag{11.92}$$

$$w_0 - w_x = w^*\left(-2{,}5\ln\frac{R-r}{R} + 0{,}65\right). \tag{11.93}$$

Границы зоны заключены в пределах

$$(R - r)\, w^*/\nu > 25;\quad 1 - r/R < 0{,}2.$$

При этом числовые коэффициенты формул для скорости в переходной и логарифмической зонах несколько (вообще незначительно) изменяются в зависимости от числа Рейнольдса (табл. 11.2).

На рис. 11.5 и 11.7 изображены зависимости w_x/w_0 от $(R-r)/2R$ и $w_0 - w_x/w^*$ от $(R-r)/2R$ в логарифмическом масштабе, полученные в опытах с прямоугольным каналом [1]. Из графиков хорошо видны как сами области логарифмической зависимости, так и границы этих областей.

Обратим внимание на то обстоятельство, что определенная из опытов граница линейного распределения скоростей в вязком подслое $(R-r)_{гр} \approx \approx 6\nu/w^*$ значительно меньше толщины вязкого подслоя $\delta_л = 11{,}5\nu/w^*$. Это связано, по-видимому, с тем, что проникающие сверху в вязкий подслой поперечные турбулентные пульсации приводят к искажению результатов эксперимента и в последнем фиксируется некоторый суммарный эффект, обусловленный наложением турбулентных пульсаций на линейное распределение скоростей.

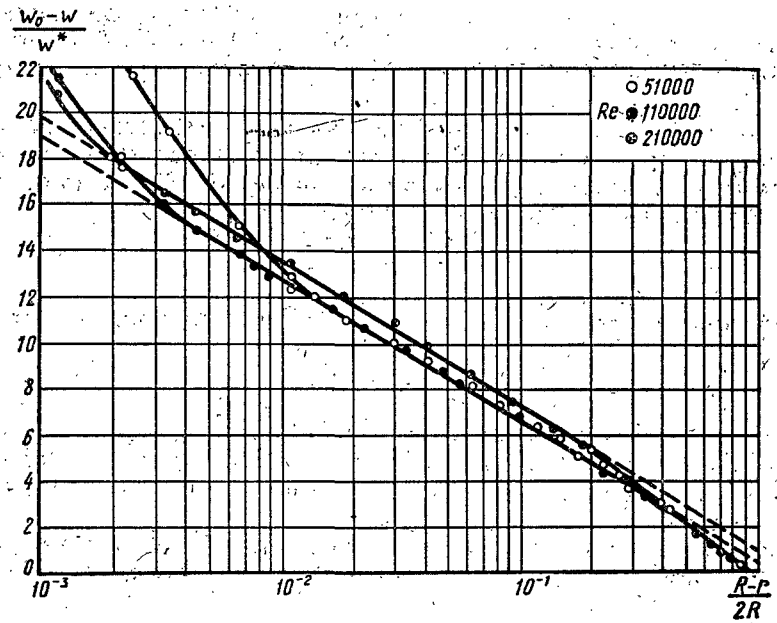


Рис. 11.7. Распределение средних скоростей жидкости при турбулентном течении по каналу прямоугольного сечения

Перейдем к рассмотрению распределения скоростей в центральной зоне трубы, т. е. в приосевой области. Согласно приведенным выше экспериментальным данным эта область начинается с $(R-r)/R = 0{,}2$, т. е. охватывает наибольшую часть трубы. Что касается распределения скоростей, т. е. вида зависимости $w_x(r)$ в центральной части трубы, то, по-видимому, полной ясности в этом вопросе пока нет. По мнению одних авторов [2], логарифмический профиль скоростей можно распространить на все сечение трубы, поскольку такая экстраполяция не приводит к большим ошибкам; по мнению других авторов [3], вблизи оси трубы $w_0 - w_x$ пропорциональна $r^{3/2}$.

Аналогичные замечания могут быть высказаны и по поводу длины пути перемешивания. По одним формулам длина пути перемешивания имеет в цен-

---

[1] Конт-Белло Ж. Турбулентное течение в канале с прямоугольными стенками. М., «Мир», 1968.

[2] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Механика сплошных сред. Изд-во техн.-теорет. лит., 1954, § 43.

[3] Лойцянский Л. Г. Механика жидкости и газа. М., «Наука», 1970, § 117.

тре трубы конечное, не равное нулю значение; по другим l равняется нулю [1]. Формула (11.85) имеет силу только при малых значениях отношения $R - r/R$, т. е. вблизи стенки. Это следует как из самого вывода этой формулы, так и из того, что если подставить вытекающее из нее значение ν_t в уравнение (11.81) для плотности потока импульса и учесть выражение (11.83), то $\partial w_x/\partial r$ в центре трубы окажется равной $\frac{1}{\beta_w R}\sqrt{-\frac{\sigma_{cm}}{\rho}}$, тогда как, на самом деле производная $\partial w_x/\partial r$ при $r = 0$ равняется нулю.

Никурадзе в результате своих опытов установил следующее соотношение между скоростью жидкости на оси трубы, средней по сечению трубы скоростью, и динамической скоростью [2]:

$$\overline{w} = w_0 - 4{,}07w^*. \qquad (11.94)$$

Чтобы найти распределение скоростей в центральной части трубы, воспользуемся общими уравнениями (11.80), (11.81) и (11.83). Эти уравнения относятся к основному участку трубы, вследствие чего и все последующие выводы справедливы только при $x \geqslant l_{нач}$.

В приосевой части трубы движение жидкости является турбулентным; поэтому $\nu_t \gg \nu$, причем плотность потока импульса полностью обусловлена турбулентными пульсациями, так что в уравнении (11.81) членом, учитывающим вязкость, можно пренебречь и считать

$$\sigma = \rho\nu_t \frac{\partial w_x}{\partial r}.$$

Предположим, что вблизи оси трубы $\partial w_x/\partial r$ — функция r вида

$$\frac{\partial w_x}{\partial r} = -br^k,$$

где показатель степени k и коэффициент b положительны.

Такое предположение оправдывается тем, что при $r = 0$ производная $\partial w_x/\partial r$, как это следует из опыта, равняется нулю и поэтому выражение для $\partial w_x/\partial r$ не содержит постоянного члена.

Подставив значение $\partial w_x/\partial r$ в выражение для σ и имея в виду, что согласно уравнению (11.83) σ пропорциональна r, заключаем, что

$$\nu_t = -\frac{\sigma_{cm} r^{1-k}}{\rho b R}.$$

ν_t не может обращаться в точке $r = 0$ ни в нуль, ни в бесконечность. Первое невозможно из-за того, что при $\nu_t = 0$ в уравнениях (11.80) и (11.81) член $\nu_t \partial w_x/\partial r$ оказался бы пренебрежимо малым по сравнению с членом $\nu \partial w_x/\partial r$ (поскольку $\nu \neq 0$ при $\partial w_x/\partial r \to 0$) и, следовательно, движение жидкости

---

[1] В качестве примера формул первой группы можно указать на формулу, приводимую Шлихтингом (см. Шлихтинг Г., Теория пограничного слоя, М., «Наука», 1969):

$$\frac{l}{R} = 0{,}14 - 0{,}08\left(1 - \frac{R-r}{R}\right)^2 - 0{,}06\left(1 - \frac{R-r}{R}\right)^4$$

или формулу Миллионщикова (см. Миллионщиков М. Д. Турбулентные течения в пограничном слое и в трубах. М., «Наука», 1969)

$$l = 0{,}39\,[R - (r + \delta_{\Pi})]\sqrt{1 - 0{,}97^2\frac{R-r}{R}}.$$

Сюда же относятся формулы Ван-Дриста, Сполдинга и др.
К формулам второй группы принадлежит известная формула Кармана

$$l = 0{,}4\frac{\partial w_x}{\partial r}\Big/\frac{\partial^2 w_x}{\partial r^2}.$$

[2] Шлихтинг Г. Теория пограничного слоя. М., «Наука», 1969, гл. XX.

вблизи оси трубы имело бы не турбулентный, а вязкий характер, что не соответствует действительности.

Равенство $\nu_t = \infty$ при $r = 0$ не имеет физического смысла.

Таким образом, остается лишь одна возможность, а именно, конечное, не равное нулю значение ν_t на оси трубы.

Но ν_t пропорциональна r^{1-k}; следовательно, ν_t будет иметь конечное и не равное нулю значение при $r = 0$ лишь в том случае, если $k = 1$.

Таким образом, в приосевой области

$$\nu_t = -\frac{\sigma_{cm}}{\rho b}; \quad \frac{\partial w_x}{\partial r} = -br,$$

где $b = \text{const}$.

Из этого следует, что в приосевой области коэффициент турбулентной вязкости ν_t не зависит от расстояния от оси трубы r, т. е. имеет постоянное значение, а производная скорости жидкости $\partial w_x/\partial r$ пропорциональна r.

Из сказанного следует, что

$$b = -\left.\frac{\partial^2 w_x}{\partial r^2}\right|_{r=0}.$$

Проинтегрируем выражение для $\partial w_x/\partial r$; в результате получим

$$w_x = w_0 - \frac{1}{2} \cdot \left.\frac{\partial^2 w_x}{\partial r^2}\right|_{r=0} r^2.$$

Таким образом, скорость жидкости в центральной части трубы изменяется с изменением r по параболе.

Чтобы раскрыть зависимость $\left.\frac{\partial^2 w_x}{\partial r^2}\right|_{r=0}$ от Re, воспользуемся уравнением (11.93). На границе центральной зоны, т. е. при $r = 0{,}8R$, оба уравнения должны приводить к одному и тому же значению w_x:

$$w_0 - \frac{0{,}64R^2}{2} \cdot \left.\frac{\partial^2 w_x}{\partial r^2}\right|_{r=0} = w_0 + 2{,}5w^* \ln 0{,}2 - 0{,}65w^*.$$

Из этого следует, что

$$\left.\frac{\partial^2 w_x}{\partial r^2}\right|_{r=0} = 14{,}6\frac{w^*}{R^2}.$$

Подставив это значение $\left.\frac{\partial^2 w_x}{\partial r^2}\right|_{r=0}$ в уравнение для w_x, получим

$$w_x = w_0 - 7{,}3\frac{w^* r^2}{R^2}. \tag{11.95}$$

Выразим w^* через w_0 и ξ, воспользовавшись для этого уравнением (11.94) и соотношением $\xi = 8w^{*2}/\overline{w}^2$. В результате получим

$$w_x = w_0\left(1 - \frac{2{,}6\sqrt{\xi}}{1 + \frac{4{,}07}{\sqrt{8}}\sqrt{\xi}} \cdot \frac{r^2}{R^2}\right). \tag{11.96}$$

Сравним w_x, полученные по уравнению (11.96) и из опыта. Измерения скорости турбулентного движения жидкости по сечению канала были произведены французской исследовательницей Конт-Белло (см. рис. 11.7). Из рис. 11.7 видно, что при $r/R \approx 0{,}8$ характер распределения скорости меняется; в свете проведенного выше теоретического анализа это означает, что профиль скоростей переходит из логарифмического в параболический. Ж. Конт-Белло отмечает, что профиль скоростей вблизи оси канала хорошо описывается параболой, хотя и не приводит доказательств этого.

На рис. 11.8 построены кривые по уравнению (11.96), а также нанесены экспериментальные точки Ж. Конт-Белло. Совпадение экспериментальных и вычисленных значений w_x вполне удовлетворительное; отклонение нигде не превышает 4% [уместно подчеркнуть при этом, что уравнение (11.96) не содержит ни одной эмпирической константы, которая определялась бы по экспериментальным данным о распределении скоростей].

Таким образом, можно считать установленным, что распределение скоростей в центральной части трубы имеет параболический характер.

Тот факт, что распределение скоростей жидкости вблизи оси трубы не является логарифмическим, может быть объяснен еще и следующим образом. Логарифмическое распределение скоростей, как это уже отмечалось раньше, характерно для области движения жидкости вблизи данной твердой стенки,

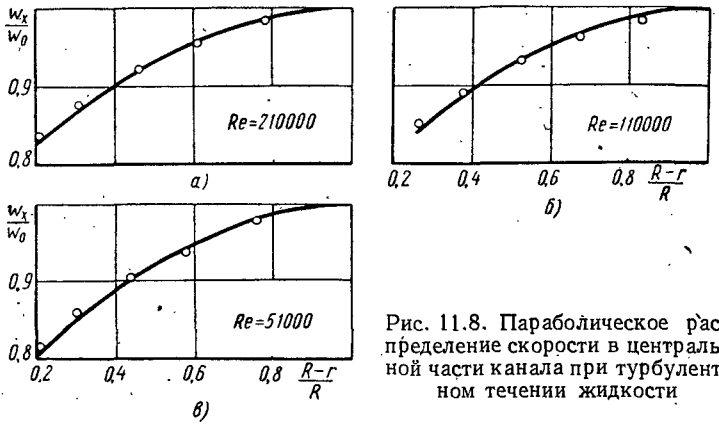


Рис. 11.8. Параболическое распределение скорости в центральной части канала при турбулентном течении жидкости

где влияние других стенок, в частности противоположной стенки трубы, не сказывается. В центральной части трубы существенно влияние обеих стенок; вследствие этого распределение скоростей не может быть логарифмическим. Интересно отметить, что если учитывать влияние обеих стенок, то легко получить параболическое распределение скоростей вблизи оси канала с параллельными стенками (а также и трубы) исходя из предположения, что каждая из стенок стремится сформировать логарифмический профиль скорости. Действительно, если бы имелась только нижняя стенка, то вблизи оси трубы скорость

$$w_x^- \sim c' \ln (R - r) + c'',$$

а если бы имелась только верхняя стенка, то скорость в той же точке

$$w_x^+ \sim c' \ln (R + r) + c''.$$

Очевидно, что вследствие наличия обеих стенок действительное значение w_x будет равно $\frac{1}{2}(w_x^- + w_x^+)$, т. е.

$$w_x \sim \frac{1}{2} c' \ln (R^2 - r^2) + c''.$$

Вследствие малости r величина $\ln (R^2 - r^2) = \ln R^2 - r^2/R^2$, поэтому в выражение для w_x войдет член $-r^2/R^2$, т. е. скорость w_x будет изменяться по параболическому закону:

$$w_x = c' - c'' \frac{r^2}{R^2},$$

где c', c'' — константы.

Следствием параболического распределения скоростей является, как уже отмечалось раньше, постоянство коэффициента турбулентной вязкости в центральной части трубы. Это вполне ясно из сказанного выше; в этом же

можно убедиться и непосредственно, подставив в уравнение (11.81) значение $\partial w_x/\partial r$ из уравнения (11.96) и решив его относительно ν_t.

Покажем, что характер распределения скоростей в трубе может быть установлен также и из соображений подобия. При течении жидкости по трубе продольный градиент давления $\partial p/\partial x$ имеет постоянное значение, зависящее от условий течения. Это значит, что каждое из возможных течений жидкости по трубе может характеризоваться определенным значением $-\frac{1}{\rho}\cdot\frac{\partial p}{\partial x}$ и, наоборот, заданному значению $-\frac{1}{\rho}\cdot\frac{\partial p}{\partial x}$ отвечает вполне определенный вид течения. Таким образом, величину $-\frac{1}{\rho}\cdot\frac{\partial p}{\partial x}$, а при постоянном диаметре трубы и величину $-\frac{R}{\rho}\cdot\frac{\partial p}{\partial x}$ можно рассматривать как один из основных параметров, определяющих течение жидкости по трубе.

Что касается других определяющих параметров, то выбор их зависит от того, в какой зоне (пристенной или приосевой) рассматривается движение жидкости.

В приосевой области трубы, где турбулентная вязкость ν_t намного больше ν (и притом имеет, как было показано выше, постоянное значение), ясно, что в качестве второго определяющего параметра может быть выбрана величина ν_t, а в качестве третьего определяющего параметра — расстояние r от оси трубы.

Производная $\partial w_x/\partial r$ должна представлять собой комбинацию определяющих параметров. Так как размерность $\frac{1}{\rho}\cdot\frac{\partial p}{\partial x}$; r, ν_t соответственно есть *м/сек*², *м*, *м*²/*сек*², то ясно, что единственной комбинацией этих параметров, имеющей размерность градиента скорости 1/*сек*, есть $\frac{r}{\rho\nu_t}\cdot\frac{\partial p}{\partial x}$.

Следовательно,

$$\frac{\partial w_x}{\partial r}\sim\frac{r}{\rho\nu_t}\cdot\frac{\partial p}{\partial x},$$

откуда и вытекает параболический закон изменения скорости в центральной части трубы.

В пристенной области в качестве первого определяющего параметра целесообразнее брать величину $-\frac{R}{\rho}\cdot\frac{\partial p}{\partial x}$, равную плотности потока импульса на стенке $\sigma_{ст}$, а в качестве второго определяющего параметра — расстояние $R-r$ от стенки (радиус трубы в пристенной области сам по себе значения не имеет). В вязком подслое определяющим параметром является также вязкость жидкости ν; вследствие этого комбинацией параметров, имеющей размерность градиента скорости, является $-\frac{R}{\rho\nu}\cdot\frac{\partial p}{\partial x}$, поэтому

$$\frac{\partial w_x}{\partial r}\sim\frac{R}{\rho\nu}\cdot\frac{\partial p}{\partial x}.$$

Между вязким подслоем и приосевой областью, где $\nu_t\geqslant\nu$ и переменна, ни ν, ни ν_t не могут служить определяющими параметрами; здесь ими являются $-\frac{R}{\rho}\cdot\frac{\partial p}{\partial x}$ и $R-r$, вследствие чего

$$\frac{\partial w_x}{\partial r}\sim-\sqrt{-\frac{R}{\rho}\cdot\frac{\partial p}{\partial x}}\cdot\frac{1}{R-r}.$$

Определим численное значение турбулентной вязкости ν_t в центральной части трубы. Левая часть уравнения (11.83) представляет собой $\nu_t\left|\frac{\partial w_x}{\partial r}\right|$; воспользовавшись уравнением (11.95), находим (учитывая, что $-\sigma_{ст}=\rho w^{*2}$)

$$\nu_t=\frac{\bar{w}^*R}{14{,}6}$$

или после замены w^* на $\sqrt{\frac{\xi}{8}}\,\overline{w}$

$$\nu_t = 0{,}024\nu\,\mathrm{Re}\sqrt{\xi}. \qquad (11.97)$$

С помощью формул (11.96) и (11.97) легко найти выражение для длины пути смешения в центральной части трубы. По определению

$$l = \sqrt{\nu_t \Big/ \left|\frac{\partial \overline{w}_x}{\partial r}\right|}.$$

Подставив сюда значения $\frac{\partial \overline{w}_x}{\partial r} = -14{,}6\cdot w^* r/R$ и $\nu_t = w^* R/14{,}6$, получим

$$l = 0{,}069\,\frac{R^{3/2}}{r^{1/2}}. \qquad (11.98)$$

Из этого следует, что при $r \to 0$ длина пути смешения l стремится к бесконечности, как $1/\sqrt{r}$.

С помощью формул (11.95) и (11.98) находим далее, что

$$\overline{w_{tx}w_{tr}} = l^2\left(\frac{\partial \overline{w}_x}{\partial r}\right)^2 = w^{*2}\frac{r}{R},$$

как это и должно быть на основании выражения (11.83).

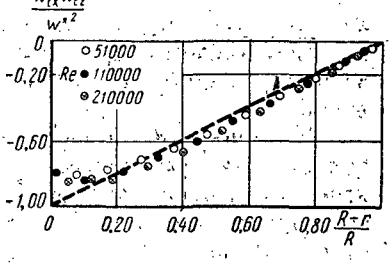


Рис. 11.9. Величина $\overline{w_{tx}w_{tz}}/w^{*2}$ при турбулентном течении жидкости по каналу прямоугольного сечения

Ж. Конт-Белло измерила значения произведения $\overline{w_{tx}w_{tz}} = -\overline{w_{tx}w_{tr}}$ при разных $(R-r)/R$ (рис. 11.9). При $r/R \leqslant 0{,}8$ измеренные значения $\overline{w_{tx}w_{tr}}$ точно удовлетворяют приведенному соотношению, подтверждая тем самым, что в центральной части трубы перенос импульса полностью определяется турбулентными пульсациями. При $(R-\delta_л)/R > \frac{r}{R} > 0{,}8$ величина $\overline{w_{tx}w_{tr}}$ равна w^{*2}, что соответствует логарифмическому распределению скоростей.

Из формулы (11.98) следует, что при $r \to 0$ длина пути смешения l стремится к бесконечности. Обращение l в бесконечность на оси трубы делает нецелесообразным использование величины l для описания турбулентного движения жидкости в центральной части трубы. Понятие пути смешения имело известные преимущества перед турбулентной вязкостью при описании движения жидкости в пристенной области, поскольку l изменялась более простым образом, чем ν_t. В центральной части трубы, где ν_t постоянна, а l возрастает до бесконечности, предпочтение следует отдать ν_t.

Уместно отметить, что известные из литературы формулы для l приводят к конечному значению l при $r = 0$ и соответственно к нулевому значению ν_t, что, как мы уже знаем из предыдущего, неправильно; поэтому следует заключить, что эти формулы для l при $r \to 0$ не имеют силы.

Вычислим коэффициент сопротивления трубы ξ. Для этого сложим уравнения (11.92) и (11.93) и воспользуемся уравнением (11.94), в результате получим

$$\overline{w} = 2{,}5w^* \ln\frac{Rw^*}{\nu} + 2{,}08w^*.$$

Подставив сюда значение $w^* = \overline{w}\sqrt{\xi/8}$, после очевидных преобразований будем иметь

$$\frac{1}{\sqrt{\xi}} = \frac{2{,}5}{\sqrt{8}}\ln\frac{\overline{w}R}{\nu}\sqrt{\frac{\xi}{8}} + \frac{2{,}08}{\sqrt{8}}$$

или

$$\frac{1}{\sqrt{\xi}} = 2{,}03\log \mathrm{Re}\sqrt{\xi} - 1{,}09. \qquad (11.99)$$

Эта формула незначительно отличается от эмпирической формулы

$$1/\sqrt{\xi} = 2 \log \mathrm{Re} \sqrt{\xi} - 0{,}8.$$

Полученная формула определяет коэффициент сопротивления гладкой трубы при турбулентном течении и относится к основному участку трубы. Ее иазывают предельной формулой, так как в ней не учитывается молекулярная вязкость; вследствие этого предельная формула справедлива только при больших числах Рейнольдса ($\mathrm{Re} > 10^5$).

На рис. 11.10 представлена зависимость ξ от Re. Левая кривая отвечает ламинарному режиму течения, правая — турбулентному (линия *1* соответствует уравнению $\xi = 64/\mathrm{Re}$, линия *2* — предельной формуле с эмпирическими коэффициентами).

При описании турбулентного течения жидкости в трубах часто предполагают, что изменение скорости жидкости при изменении r может быть представлено в виде степенной зависимости

$$w_x = w_0 \left(\frac{R-r}{R}\right)^{1/n}; \quad w_x = b' \left[\frac{(R-r)\, w^*}{\nu}\right]^{1/n}, \qquad (11.100)$$

где b' — числовой коэффициент; показатель степени $1/n$ есть слабая функция Re (при $\mathrm{Re} \leqslant 50 \cdot 10^3$ $n = 7$; при Re порядка $35 \cdot 10^4$ $n = 8$).

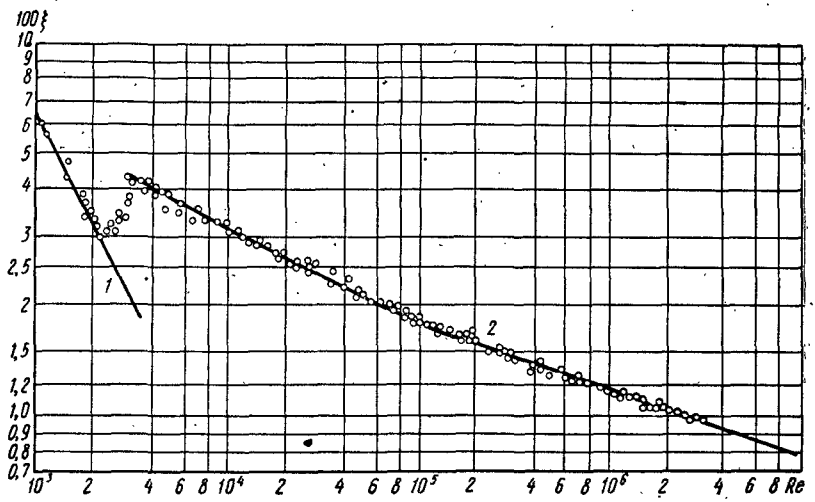


Рис. 11.10. Коэффициент сопротивления трубы

Такое описание является, понятно, приближенным, так как на самом деле скорость течения в разных частях трубы изменяется с изменением r различным образом (в пристенном слое по логарифмическому закону, а в центральной зоне — по параболе), и поэтому она не может быть выражена одним единым уравнением. Тем не менее подобное приближенное описание вследствие своей простоты имеет известные преимущества, проявляющиеся, в частности, при вычислении коэффициентов сопротивления и теплопередачи.

Средняя скорость течения $\bar{w}$ связана с максимальной скоростью w_0 простым соотношением, которое может быть получено при подстановке в интеграл

$$\bar{w} = \frac{2}{R^2} \int_0^R w_x r\, dr$$

приведенного выше степенного выражения для w_x. Вычисление показывает, что при $n = 7$ $\bar{w}/w_0 = 0{,}817$, а при $n = 9$ величина $\bar{w}/w_0 = 0{,}852$.

Вычислим коэффициент сопротивления трубы исходя из степенной зависимости для w_x. С этой целью воспользуемся вторым из уравнений (11.100). Значение константы b' определим из условия, что при $R - r = \delta_п$ скорость w_x равняется aw^*, где $a = 11{,}5$; в результате находим $b' = a^{\frac{n-1}{n}}$.

Подставим, далее, вместо w^* ее значение $\sqrt{\frac{\xi}{8}}\,\overline{w}$ и учтем, что $\overline{w} = \alpha' w_0$, где $\alpha' < 1$. Разрешив полученное уравнение относительно ξ, будем иметь

$$\xi = 8(\alpha' b')^{-\frac{2n}{1+n}} \mathrm{Re}^{-\frac{2}{1+n}}. \qquad (11.101)$$

Определим значение ξ для случая $n = 7$, когда $\alpha' = 0{,}817$. Проделав вычисления, получим

$$\xi = 0{,}292\ \mathrm{Re}^{-0{,}25}.$$

Полученная формула близка к формуле

$$\xi = 0{,}316\ \mathrm{Re}^{-0{,}25},$$

установленной Блаузиусом путем обработки многочисленных экспериментальных данных.

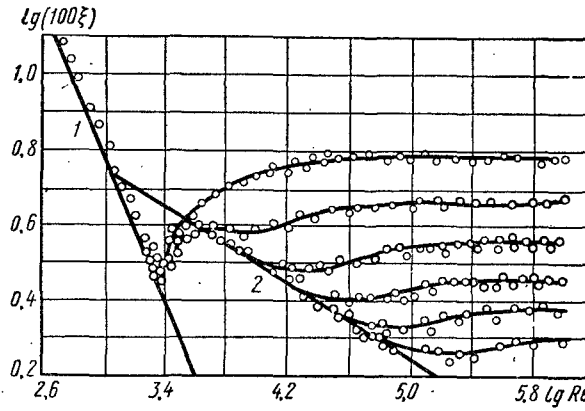


Рис. 11.11. Коэффициент сопротивления шероховатой трубы

Формулы (11.99) или (11.101) относятся к трубам, поверхность которых достаточно гладкая (поверхность считается гладкой, если величина выступов шероховатости Λ намного меньше толщины вязкого подслоя, т. е. $\Lambda \ll \delta_п$). Если поверхность очень шероховатая, то вокруг выступов шероховатости развивается турбулентное движение жидкости, определяющими параметрами которого служат величины $\sigma_{ст}$, ρ и Λ. На расстояниях от стенки порядка Λ скорость жидкости будет мала и по порядку величина равна w^*. Соответственно этому распределение скорости должно иметь вид

$$w_x = 2{,}5w^* \ln\frac{R-r}{\Lambda}, \qquad (11.102)$$

т. е. будет отличаться от формул для гладкой поверхности вследствие замены в них величины $\delta_п$ на Λ. Если принять, как это делают часто, что формула для w_x справедлива вплоть до оси трубы, то из выражения (11.102) легко определить значение ξ. Для этого достаточно взять r равным нулю, заменить w^* на $\sqrt{\xi/8}$ и сократить обе части на w_0.

Но тогда в полученном выражении для ξ под знаком логарифма будет стоять постоянная величина, равная R/Λ, и, следовательно, ξ не будет зависеть от Re. Этот режим течения реализуется, в частности, при очень больших Re, когда толщина вязкого подслоя станет меньше высоты выступов шероховатости.

Если толщина вязкого подслоя того же порядка, что и высота выступов шероховатости (это имеет место при не очень больших значениях числа Re), то в величину сопротивления движению войдет дополнительная составляющая трения, обусловленная наличием выступов шероховатости, вследствие

чего увеличится коэффициент сопротивления по сравнению с коэффициентом сопротивления гладкой трубы. Коэффициент сопротивления такой трубы является функцией (и притом универсальной) Re и Λ. При $\Lambda \ll \delta_л$ шероховатость не сказывается на структуре вязкого подслоя и поэтому не влияет на течение жидкости и величину ξ.

Характер зависимости ξ от степени шероховатости ясен из рис. 11.11.

Все полученные выше формулы для распределения скоростей, коэффициентов турбулентной вязкости и сопротивления относятся к основному участку трубы, т. е. к течению жидкости с установившимся, не меняющимся вдоль трубы, профилем скоростей. В связи с этим возникает вопрос о величине начального участка трубы.

Чтобы оценить длину $l_{нач}$ начального участка трубы, вспомним, что согласно выражению (11.60) в турбулентном потоке возмущения параметров движения (в частности, скорости жидкости) распространяются поперек потока со скоростью, равной скорости поперечных пульсаций; для трубы эта скорость и определяется по формуле (11.84). Соответственно этому возмущение распространяется по радиусу на расстояние $-dr$ за время

$$d\tau = -\frac{dr}{w^* \sqrt{\frac{r}{R}}}.$$

Проинтегрировав это выражение от $r = R$ до $r = 0$ (при этом временем прохождения вязкого подслоя пренебрегаем), найдем, что возмущение, возникшее у стенки трубы, достигает оси трубы за время

$$\tau_0 = \frac{2R}{w^*}.$$

Другими словами, через время τ_0 внешняя граница турбулентного пограничного слоя окажется на оси трубы, т. е. пограничные слои, образующиеся на противоположных стенках трубы, сомкнутся. Но за время τ_0 поток жидкости перемещается по трубе на расстояние $x = w_\delta \tau_0$, равное $l_{нач}$, где w_δ — скорость жидкости на внешней границе пограничного слоя. Скорость w_δ при $\delta \ll R$ равна скорости жидкости на входе в трубу, т. е. $\overline{w}$; при $\delta \approx R$ близка к w_0. Так как $\overline{w}$ составляет около $0{,}8w_0$, то можно приближенно принять $w_\delta = \frac{\overline{w} + w_0}{2} = 1{,}1\overline{w}$. Умножив полученное выражение для τ_0 на w_δ и заменив w^* через $\sqrt{\frac{\xi}{8}}\,\overline{w}$, получим

$$l_{нач} = \frac{3{,}11}{\sqrt{\xi}} D. \qquad (11.103)$$

Эта формула относится, как это вытекает из самого вывода ее, к тому случаю, когда образующийся на стенках трубы пограничный слой является с самого начала (т. е. с входного сечения) турбулентным.

Никурадзе (в 1932 г.) провел измерения длины начального участка трубы при $\mathrm{Re} = 4{,}5 \cdot 10^5$ с сильной завихренностью потока и нашел, что $l_{нач}/D = 40$. По формуле (11.103) для указанного значения Re получается $l_{нач}/D = 30$, т. е. совпадение является удовлетворительным. Возможно, однако, что числовой коэффициент в формуле (11.103) следует брать равным не 3,11, а 4,5; во всяком случае по данным разных авторов значения этого коэффициента составляют 2,2—5,4.

12.1. ОСНОВНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Теплопередача, т. е. обмен теплотой между телами различной температуры, представляет собой один из основных процессов термодинамики необратимых процессов.

В простейшем случае передачи теплоты посредством теплопроводности, имеющем место при соприкосновении тел (или частей тела), плотность теплового потока

$$q = -\lambda \operatorname{grad} T, \tag{12.1}$$

где λ — коэффициент теплопроводности.

Соотношение (12.1) представляет собой закон Фурье для теплопроводности. Напомним, что согласно уравнению (10.40) соотношение (12.1) имеет силу и для потока жидкости.

При конвективном теплообмене, когда текущая жидкость омывает поверхность твердого тела, плотность теплового потока от твердого тела к жидкости или обратно

$$q = \alpha (T_{ст} - T_{ж}), \tag{12.2}$$

где $T_{ст}$ — температура поверхности твердого тела; $T_{ж}$ — температура жидкости в потоке; α — коэффициент теплоотдачи; при этом под температурой жидкости в потоке подразумевают среднемассовую (среднюю по расходу) температуру жидкости, а в некоторых случаях — температуру жидкости в определенной точке потока (например, на оси трубы).

Коэффициент теплоотдачи определяется на основании уравнения переноса теплоты и уравнений движения жидкости.

В металлических твердых телах перенос теплоты связан в основном с переносом энергии свободными электронами. В газах и жидкостях перенос теплоты связан как с переносом энергии молекулами и атомами (молекулярная теплопроводность), так и с движением отдельных частей жидкости или газа (конвекция).

При теплообмене излучением тело, имеющее температуру T, излучает в единицу времени с единицы поверхности теплоту

$$q = cT^4, \tag{12.3}$$

где c — коэффициент излучения тела, который равняется произведению постоянной излучения Стефана-Больцмана σ [для абсолютно черного тела $\sigma = 5{,}67 \cdot 10^{-8}$ *вт/(м²·град)*] на степень черноты излучающего тела.

Пропорциональность количества испускаемой энергии четвертой степени абсолютной температуры является, как было показано в § 5.1, следствием общих термодинамических законов.

Теплообмен, в котором участвуют все виды теплопередачи, называют сложным теплообменом.

12.2. ПЕРЕДАЧА ТЕПЛОТЫ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬЮ

Дифференциальное уравнение теплопроводности. Уравнение Фурье приводит, как легко убедиться, к следующему дифференциальному уравнению теплопроводности в частных производных:

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = \varkappa \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right), \tag{12.4}$$

где $\varkappa = \dfrac{\lambda}{c_p \rho}$ — температуропроводность тела.

Если в теле имеются внутренние источники теплоты, то уравнение теплопроводности примет вид

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = \varkappa \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + \frac{q_i}{c_p \rho},$$

где q_i — удельная мощность внутренних источников, т. е. количество теплоты, выделяемой этими источниками в единице объема в единицу времени.

Граничные условия к уравнению (12.4) определяются одним из следующих трех способов:

а) заданием распределения температур на граничной поверхности как функции времени (граничное условие первого рода);

б) заданием плотности теплового потока на граничной поверхности как функции времени (граничное условие второго рода);

в) заданием закона теплопередачи между рассматриваемым телом и окружающей средой при условии, что поток теплоты от тела к окружающей среде является постоянным (граничное условие третьего рода);

г) заданием температуры поверхности рассматриваемого тела, когда последнее находится в жидкой среде и между ними имеет место конвективный теплообмен, или заданием постоянной температуры на поверхности соприкосновения двух обменивающихся твердых тел теплотой (граничное условие четвертого рода).

Параметры подобия. Если ввести безразмерные переменные $x' = x/l_0$, $y' = y/l_0$, $z' = z/l_0$, $\tau' = \tau/\tau_0$, $\vartheta' = \frac{T - T_0}{T_{cm} - T_0}$, где T_{cm} — температура на поверхности тела (твердой стенки), а T_0 — температура окружающей среды, то уравнение теплопроводности примет вид (при постоянных λ, ρ, c_p)

$$\frac{\partial \vartheta'}{\partial \tau'} = \frac{\varkappa \tau_0}{l_0^2} \left(\frac{\partial^2 \vartheta'}{\partial x'^2} + \frac{\partial^2 \vartheta'}{\partial y'^2} + \frac{\partial^2 \vartheta'}{\partial z'^2} \right).$$

Безразмерную величину $\varkappa\tau_0/l_0^2$, входящую в правую часть уравнения, называют числом Фурье Fo:

$$\mathrm{Fo} = \frac{\varkappa \tau_0}{l_0^2}.$$

В случае стационарной теплоотдачи от нагретой стенки в окружающую среду плотность потока теплоты q, равная $\alpha (T_{cm} - T_0)$, составляет

$$\alpha (T_{cm} - T_0) = -\lambda \left(\frac{\partial T}{\partial n} \right)_{cm},$$

где $\vec{n}$ — единичный вектор нормали к стенке, направленный в окружающую среду.

Введя безразмерные переменные x', y', z' и $\vartheta' = T/T_{cm}$, получим

$$\frac{\alpha l_0}{\lambda} (\vartheta'_{cm} - \vartheta_0) = -\left(\frac{\partial \vartheta'}{\partial n'} \right)_{cm}.$$

Безразмерную величину $\frac{\alpha l_0}{\lambda}$ называют критерием Био Bi:

$$\mathrm{Bi} = \frac{\alpha l_0}{\lambda}.$$

Отношение l_0/λ представляет собой термическое сопротивление стенки.

Кроме параметров Fo, Bi, в зависимости от условий рассматриваемой задачи о распространении теплоты теплопроводностью могут быть введены также другие параметры подобия.

12.3. ТЕПЛООБМЕН ПРИ ВНЕШНЕМ ОБТЕКАНИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА ЖИДКОСТЬЮ

Основные условия. Плотность потока теплоты от омываемой потоком жидкости твердой поверхности к жидкости, или, что то же самое, количество теплоты, передаваемой жидкости единицей площади твердой поверхности в единицу времени,

$$q = \alpha (T_{cm} - T).$$

На поверхности омываемого жидкостью твердого тела скорость жидкости $\vec{w} = 0$, а $T = T_{cm}$; для плотности потока теплоты справедливо уравнение (12.1), согласно которому

$$q = -\lambda \frac{\partial T}{\partial n}\Big|_{cm}.$$

Для определения теплообмена в потоке жидкости достаточно знать распределение температуры жидкости.

Распределение температур в потоке жидкости может быть установлено из уравнения движения, уравнения переноса теплоты и уравнения неразрывности. Как это очевидно из гл. 11, при постоянных коэффициентах вязкости и теплопроводности уравнение движения оказывается не связанным (т. е. «расцепленным») с уравнением переноса теплоты, вследствие чего решение уравнения движения не зависит от температурного поля.

Эта несвязанность уравнения движения с уравнением переноса теплоты, наблюдающаяся при постоянных ρ, ν и $\varkappa$, имеет существенное значение и позволяет наметить сравнительно простой (по крайней мере в принципиальном отношении) путь расчета теплообмена в потоке жидкости. Для этого достаточно решить уравнения движения и подставить найденное значение скорости течения в уравнение переноса теплоты.

Решение этого уравнения определит распределение температур в потоке жидкости, а тем самым и количество теплоты, передаваемой от горячих твердых стенок к жидкости или, наоборот, от жидкости к холодным стенкам. Так как температура жидкости оказывается зависящей от скорости течения, то от скорости будет зависеть и величина теплового потока, а следовательно, и коэффициент теплоотдачи. Таким образом, интенсивность конвективного теплообмена определяется как величиной теплопроводности жидкости, так и условиями ее течения.

К сожалению, из-за сложности уравнения Навье-Стокса для движения вязкой жидкости даже в случае постоянных ρ, ν и $\varkappa$ расчет теплообмена сопряжен со значительными математическими трудностями. Поэтому часто прибегают к приближению пограничного слоя, заключающемуся, как это уже отмечалось ранее, в том, что в качестве исходных уравнений берут уравнения движения жидкости и переноса теплоты в пограничном слое, которые в стационарном случае имеют вид

$$\left.\begin{aligned} w_x \frac{\partial w_x}{\partial x} + w_z \frac{\partial w_x}{\partial z} &= \nu \frac{\partial^2 w_x}{\partial z^2}; \\ w_x \frac{\partial T}{\partial x} + w_z \frac{\partial T}{\partial z} &= \varkappa \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}; \\ \frac{\partial w_x}{\partial x} + \frac{\partial w_z}{\partial z} &= 0. \end{aligned}\right\} \qquad (12.5)$$

Решение этих, более простых по сравнению с общими, уравнений приводит к правильному виду основных зависимостей для сопротивления движения и теплопередачи, однако входящие в эти зависимости числовые коэффициенты могут отличаться от тех, которые содержатся в точных решениях. Так как физические свойства жидкости зависят от параметров состояния и главным образом от температуры, то числовые коэффициенты все равно

должны корректироваться по данным опыта, поэтому отмеченный недостаток приближения пограничного слоя не является существенным.

Вид зависимости между определяющими теплообмен величинами может быть установлен исходя из соображений подобия.

В уравнениях движения жидкости и переноса теплоты в пограничном слое $\vec{w}$ и T представляют собой осредненные значения скорости и температуры жидкости. При этом в уравнении переноса теплоты отброшен малый член $\frac{\nu}{c_p} \cdot \frac{\partial^2 w_x}{\partial z^2}$, представляющий собой теплоту, выделяющуюся в жидкости из-за действия сил вязкости, так как теплота трения всегда много меньше теплоты, поступающей к жидкости от стенок трубы.

Тепловой пограничный слой при ламинарном течении жидкости. Пусть тонкая полубесконечная пластина, плоскость которой совпадает с плоскостью XY, а передний край с осью OX, обтекается продольным плоскопараллельным потоком жидкости; скорость и температура жидкости в набегающем потоке, т. е. при $x \leqslant 0$, равняются w_0 и T_0, причем T_0 отлична от температуры пластины $T_{ст}$, а $T_{ст} = \text{const}$.

На поверхности пластины формируется пограничный (скоростной и тепловой) слой, причем на начальном участке, т. е. при $x \leqslant \frac{\nu}{w_0} \mathrm{Re}_{кр}$, скоростной пограничный слой является ламинарным, а на расстояниях $x \geqslant \frac{\nu}{w_0} \mathrm{Re}_{кр}$ — турбулентным. На внешней границе теплового пограничного слоя, т. е. на расстоянии δ_T от пластины, температура жидкости равняется температуре жидкости в набегающем потоке T_0.

Толщина плоского ламинарного скоростного пограничного слоя была вычислена в § 11.3 и оказалась

$$\delta = 3\sqrt{\frac{\nu x}{w_0}}.$$

Толщина ламинарного теплового пограничного слоя, образующегося на пластине, может быть определена из тех же соображений, которые были использованы при вычислении δ.

Перейдем в уравнении переноса теплоты

$$w_x \frac{\partial T}{\partial x} + w_z \frac{\partial T}{\partial z} = \varkappa \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}$$

к безразмерным переменным $x' = \frac{x}{\Delta}$, $z' = \frac{z}{\Delta}$, $w_x' = \frac{\Delta}{\varkappa} w_x$, $w_z' = \frac{\Delta}{\varkappa} w_z$, $\vartheta' = \frac{T - T_0}{T_0}$, где Δ — некоторый местный параметр длины в перпендикулярном к пластине направлении.

В этих переменных уравнение переноса теплоты принимает форму безразмерного уравнения с числовыми коэффициентами перед членами, содержащими скорость и производные температуры:

$$w_x' \frac{\partial \vartheta'}{\partial x'} + w_z' \frac{\partial \vartheta'}{\partial z'} = \frac{\partial^2 \vartheta'}{\partial z'^2}.$$

Так как числовой коэффициент при $\partial^2\vartheta'/\partial z'^2$ равняется единице, то такого же порядка должны быть величины w_x' и w_z'.

Твердая стенка может служить источником температурных возмущений, т. е. может вызывать изменение температуры в прилегающем к ней слое жидкости, которое будет передаваться от стенки к близлежащим слоям жидкости. Так как поперечная скорость жидкости равняется w_z, то отношение Δ/w_z с точностью до некоторого числового коэффициента определяет собой время, в течение которого температурное возмущение, или, что то же самое, изменение температуры, распространится поперек потока на расстояние Δ

от стенки. Учитывая, что $w_z = \frac{\varkappa}{\Delta} w_z'$, причем порядок величины w_z' равен единице, находим, что время распространения температурных возмущений поперек на расстояние Δ от твердой стенки потока составит

$$\tau = \frac{\Delta^2}{m_T'^2 \varkappa},$$

где m_T' — константа.

Распределение температуры в нижней части теплового пограничного слоя, т. е. вблизи стенки, является линейным. Это ясно видно из уравнения переноса теплоты

$$w_x \frac{\partial T}{\partial x} + w_z \frac{\partial T}{\partial z} = \varkappa \frac{\partial^2 T}{\partial z^2},$$

которое при $z = 0$, когда $w_x = w_z = 0$, приводит к значению $\partial^2 T/\partial z^2 = 0$. Соответственно этому из разложения $\partial T/\partial z$ в ряд по степеням z имеем

$$\frac{\partial T}{\partial z} = \frac{\partial T}{\partial z}\Big|_{cm} + \frac{1}{3!} \cdot \frac{\partial^3 T}{\partial z^3}\Big|_{cm} z^3,$$

откуда следует, что при малых значениях z производная $\partial T/\partial z$ с точностью до членов третьего порядка малости является постоянной величиной. Ограничиваясь в разложении для $\partial T/\partial z$ первым членом ряда и учитывая, что при $z = \delta_T$ температура жидкости равняется T_0, получим

$$\frac{\partial T}{\partial z} = \frac{T_0 - T_{cm}}{\delta_T}. \qquad (12.6)$$

Напомним, что в том же приближении

$$\frac{\partial w_x}{\partial z} = \frac{w_0}{\delta}.$$

Скорость жидкости $w_{гр}$ на внешней границе теплового пограничного слоя, т. е. при $z = \delta_T$, равняется или w_0, если $\delta_T > \delta$, или $w_0 \frac{\delta_T}{\delta}$, если $\delta_T < \delta$.

Внешняя граница теплового пограничного слоя представляет собой поверхность, отделяющую невозмущенную область от возмущенной. Так как за время τ возмущение распространяется на расстояние δ_T от стенки и достигает внешней границы теплового пограничного слоя, а частицы жидкости, находящиеся на границе пограничного слоя, перемещаются вдоль пластины со скоростью $w_{гр}$, проходя за время τ в направлении оси OX расстояние $w_{гр}\tau$, то из уравнений

$$\tau = \frac{\delta_T^2}{m_T'^2 \varkappa}; \quad x = w_{гр}\tau$$

находим

$$\delta_T = m_T' \sqrt{\frac{\varkappa x}{w_{гр}}}.$$

То, что время распространения температурных возмущений пропорционально отношению $z^2/\varkappa$, вполне очевидно не только из предыдущих рассуждений, но также и на основании соображений размерности или из анализа уравнения для температурных возмущений. В этом последнем случае становится возможным, кроме того, вычислить коэффициент пропорциональности $m_T'^2$ между τ и $z^2/\varkappa$, в связи с чем следует более подробно рассмотреть распространение температурных возмущений в потоке жидкости.

В § 11.2 было показано, что одномерные скоростные возмущения в случае, когда пластина конечных размеров рассматривается как непрерывно

действующий источник возмущений, распространяются в соответствии с уравнением

$$w_x \frac{\partial \omega}{\partial x} + w_z \frac{\partial \omega}{\partial z} = \nu \frac{\partial^2 \omega}{\partial z^2},$$

которое с учетом блаузиусовского распределения скоростей [см. выражения (11.32)] приводит к выражению $\delta = 3\sqrt{\nu x / w_0}$.

Аналогичное дифференциальное уравнение получается и для одномерных температурных возмущений, распространяющихся в первоначально изотермическом потоке:

$$w_x \frac{\partial \vartheta}{\partial x} + w_z \frac{\partial \vartheta}{\partial z} = \varkappa \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial z^2}.$$

Здесь ϑ представляет собой вызываемое возмущением отклонение температуры жидкости, т. е. разность $T - T_н$, при этом $T_н$ — температура первоначального, т. е. до возникновения возмущений потока, которая была везде одинакова.

Таким образом, в зависимости от характера движения жидкости в той области, где распространяются температурные возмущения, коэффициент пропорциональности между τ и $z^2/\varkappa$ (и между x и δ_T^2) будет иметь разные значения.

При $\mathrm{Pr} \geqslant 1$ температурные возмущения захватывают ту же область (всю или часть ее), что и возмущения скорости, поэтому они распространяются вполне аналогично последним.

Отличие уравнений для ϑ и ω в случае $\mathrm{Pr} \geqslant 1$ заключается лишь в коэффициенте в правой части; поэтому их решения аналогичны и, как легко убедиться, приводят к следующему выражению для δ_T (см. стр. 382—385)

$$\delta_T = .3 \left(\frac{\varkappa}{\nu}\right)^{1/3} \sqrt{\frac{\nu x}{w_0}}. \qquad (12.7)$$

В случае малых чисел Прандтля температурные возмущения захватывают значительно бо́льшую область по сравнению с возмущениями скорости. Только в непосредственной близости от пластины температурные и скоростные возмущения распространяются аналогичным образом; за пределами скоростного пограничного слоя температурные возмущения распространяются уже в других условиях, а именно при постоянной повсюду скорости жидкости, тогда как до этого скорость жидкости возрастала с удалением от пластины.

Если число Прандтля очень мало (т. е. $\mathrm{Pr} \to 0$), то область, в которой скорость жидкости переменна, составляет малую долю области температурных возмущений и ее можно не учитывать, т. е. считать, что температурные возмущения распространяются при $\vec{w} = \vec{w}_0 = \mathrm{const}$. Поэтому уравнение распространения температурных возмущений при $\mathrm{Pr} \to 0$ будет иметь вид

$$w_0 \frac{\partial \vartheta}{\partial x} = \varkappa \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial z^2}.$$

Для решения этого уравнения введем переменную $\zeta = \frac{z}{2}\sqrt{\frac{w_0}{\nu x}}$, тогда

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial x} = -\frac{z}{4x}\sqrt{\frac{w_0}{\nu x}} \cdot \frac{d\vartheta}{d\zeta}; \qquad \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial z^2} = \left(\frac{1}{2}\sqrt{\frac{w_0}{\nu x}}\right)^2 \frac{d^2\vartheta}{d\zeta^2};$$

в результате чего уравнение для ϑ приводится к виду

$$\frac{d^2\vartheta}{d\zeta^2} + 2\frac{\nu}{\varkappa} \cdot \frac{d\vartheta}{d\zeta} = 0.$$

Решение этого уравнения (при граничных условиях: $\vartheta = \vartheta_{cm}(x)$ при $z = 0$; $\vartheta \quad 0$ при $z \geqslant \delta_T$):

$$\vartheta = \vartheta_{cm}(x)\left(1 - \int_0^{\zeta} e^{\frac{\nu}{-\varkappa}\zeta^2}\, d\zeta \Big/ \int_0^{\infty} e^{-\frac{\nu}{\varkappa}\zeta^2}\, d\zeta\right).$$

Из этого следует, что

$$\left.\frac{\partial\vartheta}{\partial z}\right|_{z=0} = -\frac{\vartheta_{cm}(x)\, e^{-\frac{\nu}{\varkappa}\zeta^2}}{\int_0^{\infty} e^{-\frac{\nu}{\varkappa}\zeta^2}\, d\zeta} \cdot \frac{1}{2}\sqrt{\frac{w_0}{\nu x}}.$$

Выполнив интегрирование, окончательно получим

$$\left.\frac{\partial\vartheta}{\partial z}\right|_{z=0} = -\frac{\vartheta_{cm}(x)}{\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{\frac{\nu}{\varkappa}}\sqrt{\frac{w_0}{\nu x}}.$$

Толщина температурного пограничного слоя определяется из условия $\left.\frac{\partial\vartheta}{\partial z}\right|_{z=0} = -\vartheta_{cm}/\delta_T$;

$$\delta_T = \sqrt{\pi}\sqrt{\frac{\varkappa}{\nu}}\sqrt{\frac{\nu x}{w_0}}$$

или

$$\delta_T = 0{,}59\ \mathrm{Pr}^{-1/2}\,\delta. \tag{12.8}$$

Теплоотдача от плоской пластины при обтекании ламинарным потоком жидкости. Воспользовавшись формулами (12.6)—(12.8), легко вычислить плотность теплового потока:

$$q = \frac{\lambda}{\delta_T}(T_{cm} - T_0).$$

Отношение $\frac{q}{T_{cm} - T_0} \cdot \frac{x}{\lambda}$ представляет собой местное число Нуссельта Nu, отнесенное к точке пластины с координатой x. Таким образом,

$$\mathrm{Nu}(x) = \frac{x}{\delta_T}.$$

Подставив сюда значения δ_T из уравнений (12.7) и (12.8), находим: для $\mathrm{Pr} \geqslant 1$

$$\mathrm{Nu}(x) = 0{,}33\ \mathrm{Pr}^{1/3}\sqrt{\mathrm{Re}(x)}; \tag{12.9}$$

для $\mathrm{Pr} \ll 1$

$$\mathrm{Nu}(x) = 0{,}55\ \mathrm{Pr}^{1/2}\sqrt{\mathrm{Re}(x)}. \tag{12.10}$$

Для пластины конечных размеров (шириной b и длиной L) пользуются средним значением коэффициента теплоотдачи

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{bL}\int_0^L \frac{\lambda}{x}\,\mathrm{Nu}(x)\, b\,dx$$

и средним значением числа Нуссельта

$$\mathrm{Nu} = \frac{\bar{\alpha}L}{\lambda}.$$

Из уравнений (12.9) и (12.10) имеем: для $\mathrm{Pr} \geqslant 1$

$$\bar{\alpha} = 0{,}67\lambda\,\mathrm{Pr}^{1/3}\left(\frac{w_0}{\nu L}\right)^{1/2}, \quad \mathrm{Nu} = 0{,}67\,\mathrm{Pr}^{1/3}\mathrm{Re}^{1/2}; \tag{12.11}$$

для $\mathrm{Pr} \ll 1$

$$\bar{\alpha} = 1{,}1\lambda \mathrm{Pr}^{1/2} \left(\frac{w_0}{\nu L}\right)^{1/2}, \quad \mathrm{Nu} = 1{,}1\, \mathrm{Pr}^{1/2}\mathrm{Re}^{1/2}. \qquad (12.12)$$

Уравнения (12.11)—(12.12) хорошо подтверждаются опытом и используются для расчета теплообмена между пластиной и обтекающей ее жидкостью при ламинарном движении.

Отметим, в заключение, что использование значений δ_T, полученных из рассмотрения диффузии температурных возмущений в ламинарном потоке жидкости, приводит к достаточно точным соотношениям для теплопередачи, вполне аналогично тому, что имело место при расчете сопротивления движению. Не только функциональная зависимость, но также и числовые коэффициенты оказываются в большинстве случаев такими же, как в точных решениях (если последние существуют), или же такими, к которым приводит опыт. Такое же положение, как это будет ясно из дальнейшего, имеет место и для теплообмена в турбулентном потоке.

Теплоотдача от плоской пластины при обтекании пластины турбулентным потоком жидкости. Рассмотрим теплообмен между пластиной и жидкостью при турбулентном движении последней. Как и ранее, ограничимся приближением пограничного слоя, которое может быть найдено из анализа уравнений движения жидкости и переноса теплоты в турбулентном пограничном слое.

Осредненное уравнение движения жидкости в турбулентном пограничном слое согласно § 11.4 имеет вид

$$w_x \frac{\partial w_x}{\partial x} + w_z \frac{\partial w_x}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z}\left[(\nu + \nu_t)\frac{\partial w_x}{\partial z}\right].$$

Плотность потока импульса

$$\sigma = \rho w_x w_z - \rho(\nu + \nu_t)\frac{\partial w_x}{\partial z}.$$

Чтобы найти осредненное уравнение переноса теплоты в турбулентном пограничном слое, надо в уравнении переноса теплоты, предварительно умноженном на T_∂:

$$w_{\partial x}\frac{\partial T_\partial}{\partial x} + w_{\partial z}\frac{\partial T_\partial}{\partial z} = \varkappa \frac{\partial^2 T_\partial}{\partial z^2},$$

заменить истинные скорости $\vec{w}_\partial$ и температуры T_∂ суммой средних и пульсационных значений $\vec{w} + \vec{w}_t$ и $T + T_t$ и произвести осреднение по времени. В результате получим

$$\frac{\partial}{\partial x}(w_x T) + \frac{\partial}{\partial z}(w_z T) = -\frac{\partial}{\partial x}(\overline{w_{tx}T_t}) - \frac{\partial}{\partial z}(\overline{w_{tz}T_t}) + \varkappa\frac{\partial^2 T}{\partial z^2}.$$

Умножим осредненное уравнение неразрывности на T и вычтем его из полученного уравнения. Так как w_{tx} и w_{tz} различаются только знаком, а частная производная какой-либо величины по x в пограничном слое намного меньше частной производной той же величины по z, то $\frac{\partial}{\partial x}(\overline{w_{tx}T_t}) \ll \frac{\partial}{\partial z}(\overline{w_{tz}T_t})$, поэтому

$$w_x\frac{\partial T}{\partial x} + w_z\frac{\partial T}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z}\left[\varkappa\frac{\partial T}{\partial z} - \overline{w_{tz}T_t}\right].$$

Ранее было показано, что

$$w_{tz} = l\frac{\partial w_x}{\partial z}; \quad T_t = l_T\frac{\partial T}{\partial z},$$

где знак «плюс» берется при $\partial T/\partial z > 0$ и «минус» — при $\partial T/\partial z < 0$, причем длина пути смешения для пульсаций скорости и температур различается на постоянный множитель, равный β_T/β_w.

Величина

$$\varkappa_t = -\frac{\overline{w_{1z}T_t}}{\frac{\partial T}{\partial z}} = ll_T \frac{\partial w_x}{\partial z}$$

есть при $\frac{\partial T}{\partial z} < 0$ коэффициент турбулентной температуропроводности. Уравнение переноса теплоты в турбулентном пограничном слое может быть переписано в следующем окончательном виде:

$$w_x \frac{\partial T}{\partial x} + w_2 \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z}\left[(\varkappa + \varkappa_t)\frac{\partial T}{\partial z}\right].$$

Анализ теплообмена между пластиной и обтекающим ее турбулентным потоком целесообразно начать с рассмотрения бесконечной пластины (передний край такой пластины находится в бесконечности).

В случае бесконечной пластины каждая из точек потока, равноудаленных от пластины, ничем не отличается одна от другой, поэтому средняя скорость и температура жидкости не меняются с изменением координаты x (это означает также, что температура пластины постоянна, т. е. $T_{cm} = \text{const}$) и, следовательно, все частные производные по x обращаются в нуль, а $w_z = 0$. Уравнения движения и переноса теплоты в случае продольного обтекания бесконечной пластины не отличаются от таковых для пограничного слоя.

Эквивалентность всех равноудаленных от пластины точек означает, что поток импульса направлен повсюду одинаково, а именно перпендикулярно к пластине, причем плотность потока импульса вследствие независимости w_x от z и равенства $w_z = 0$, имеет на любом расстоянии от пластины одно и то же значение. Это же по вполне аналогичным причинам относится и к плотности теплового потока.

Таким образом, при продольном обтекании бесконечной пластины плотность потока импульса и плотность потока теплоты имеют постоянные значения:

$$\sigma = \text{const}; \quad q = \text{const}.$$

Оба эти вывода могут быть, понятно, получены и из общих уравнений. Действительно, так как $\partial w_x/\partial x = 0$, $\partial T/\partial x = 0$, а $w_z = 0$, то из уравнения движения имеем

$$\frac{\partial}{\partial z}\left[(\nu + \nu_t)\frac{\partial w_x}{\partial z}\right] = 0, \tag{12.13}$$

а из уравнения переноса теплоты

$$\frac{\partial}{\partial z}\left[(\varkappa + \varkappa_t)\frac{\partial T}{\partial z}\right] = 0. \tag{12.14}$$

Так как согласно общему выражению для плотности потока импульса в случае бесконечной пластины, когда $w_z = 0$,

$$-\frac{\partial}{\partial z}\left[(\nu + \nu_t)\frac{\partial w_x}{\partial z}\right] = \frac{1}{\rho}\cdot\frac{\partial \sigma}{\partial z},$$

то, следовательно, плотность потока импульса постоянна:

$$(\nu + \nu_t)\frac{\partial w_x}{\partial z} = -\frac{\sigma}{\rho} = \text{const}. \tag{12.15}$$

Согласно уравнению переноса теплоты

$$(\varkappa + \varkappa_t)\frac{\partial T}{\partial z} = \text{const}.$$

Значение константы может быть определено на основании граничных условий: $z = 0$, $\partial T/\partial z = -q/\lambda$, $\varkappa_t = 0$. Поэтому const $= -q/\lambda$ и, следовательно,

$$(\varkappa + \varkappa_t)\frac{\partial T}{\partial z} = -\frac{q}{c_p\rho} = \text{const}. \qquad (12.16)$$

Уравнения (12.15) и (12.16) позволяют найти распределение скоростей и температур в потоке жидкости над пластиной.

Рассмотрим прежде всего скоростной и тепловой подслои, составляющие самую нижнюю, лежащую на пластине, часть пограничного слоя. В этой области путь смешения, согласно выражению (11.73), пропорционален квадрату расстояния от пластины, вследствие чего ν_t и $\varkappa_t$ при $z \to 0$ оказываются пренебрежимо малыми по сравнению с ν и $\varkappa$, а при $z = 0$ обращаются в нуль. Поэтому в соответствии с уравнениями (12.15) и (12.16) производные $\partial w_x/\partial z$ и $\partial T/\partial z$ имеют постоянные значения, равные $-\sigma/\nu$ и $-q/\lambda$, т. е. распределение скоростей и температур в непосредственной близости от пластины является линейным.

Граница линейного закона изменения скорости, т. е. толщина вязкого подслоя, определяется соотношением $\delta_\Pi = a\nu/w^*$, где константа a составляет около 11,5.

Что касается границы линейного закона изменения температуры, то следует различать случаи $\mathrm{Pr} \geqslant 1$ и $\mathrm{Pr} < 1$. При больших значениях числа Прандтля скорость распространения температурных возмущений меньше скорости вязких возмущений, поэтому толщина теплового подслоя $\delta_{\Pi T}$ меньше δ_Π. Турбулентная температуропроводность $\varkappa_t$ с учетом выражения (11.73) составит

$$\varkappa_t = \frac{\beta_{\Pi T}}{\beta_\Pi} l_z^2 \frac{\partial w_x}{\partial z} = \beta_{\Pi T}\beta_w^{-1} a^{-1}\nu \frac{z^4}{\delta_\Pi^4}.$$

Для области $z < \delta_\Pi$ точное значение коэффициента $\beta_{\Pi T}$ неизвестно. Подставив выражение для $\varkappa_t$ в уравнение (12.16), убеждаемся, что $\partial T/\partial z$ будет иметь постоянное значение, если только $\varkappa_t \sim \left(\frac{z}{\delta_\Pi}\right)^4$ существенно меньше $\varkappa$. При значениях $\varkappa_t$, близких к $\varkappa$, величина $\partial T/\partial z$ будет зависеть от z, вследствие чего толщину теплового подслоя можно условно характеризовать равенством

$$\varkappa_t = \varkappa.$$

Воспользовавшись выражением для $\varkappa_t$, после очевидных преобразований получим

$$\delta_{\Pi T} = \sqrt[4]{\frac{\beta_w a}{\beta_{\Pi T}}}\,\mathrm{Pr}^{-1/4}\delta_\Pi. \qquad (12.17)$$

Заменив в уравнении (12.16) $\partial T/\partial z$ через $(T_{cm} - T_{\Pi T})/\delta_{\Pi T}$, где $T_{\Pi T}$ — температура жидкости на границе теплового подслоя, найдем распределение температур при $z \leqslant \delta_{\Pi T}$:

$$T_{cm} - T_{\Pi T} = \sqrt[4]{\frac{\beta_w a}{\beta_{\Pi T}}}\cdot\frac{q\delta_\Pi}{\lambda}\,\mathrm{Pr}^{-1/4}.$$

Выше вязкого подслоя расположена переходная или промежуточная зона, характеризующаяся примерно одинаковым влиянием молекулярной и турбулентной вязкости, причем влияние молекулярной вязкости быстро убывает с удалением от поверхности пластины. Как было показано в § 11.3, распределение скоростей в этой зоне является логарифмическим и описывается уравнением

$$w_x = 5w^* \ln\frac{zw^*}{\nu} - 3{,}05w^*,$$

причем границы переходной зоны заключены между $6\frac{\nu}{w^*} < x < 30\frac{\nu}{w^*}$.

Соответственно над тепловым подслоем расположена переходная тепловая зона, в которой $\varkappa_t > \varkappa$. Так как нижняя часть этой зоны лежит в вязком подслое, где распределение скоростей линейно, а верхняя часть — в переходной зоне, где распределение скоростей логарифмическое, то на основании уравнения (12.16) при $\delta_{ПТ} \leqslant z \leqslant \delta_П$

$$\frac{\beta_{ПТ}\beta_\omega^{-1}a^{-1}\nu z^4}{\delta_П^4}\cdot\frac{\partial T}{\partial z} = -\frac{q}{c_p\rho},$$

а при $z_{пр} > z > \delta_П$

$$5\beta_\omega\beta_T\omega^* z\,\frac{\partial T}{\partial z} = -\frac{q}{c_p\rho}.$$

Проинтегрировав эти уравнения, получим

$$T_{ПТ} - T_П = \frac{q\delta_П^4}{3\rho\beta_{ПТ}\beta_\omega^{-1}a^{-1}c_p\nu}\left(\frac{1}{\delta_{ПТ}^3} - \frac{1}{\delta_П^3}\right);$$

$$T_П - T_{пр} = \frac{q}{5\beta_\omega\beta_T c_p\rho\omega^*}\ln\frac{z_{пр}}{\delta_П},$$

где $T_{пр}$ — температура на границе логарифмической зоны.

В логарифмической зоне, расположенной выше $z_{пр}$, скорость жидкости

$$\omega_x = \frac{\omega^*}{\beta_\omega}\ln\frac{z\omega^*}{\nu}$$

и соответственно

$$T_{пр} - T = \frac{q}{\beta_T c_p\rho\omega^*}\ln\frac{z}{z_{пр}}.$$

При малых числах Прандтля во всех точках вязкого подслоя $\varkappa_t \ll \varkappa$, поэтому распределение температур является линейным. Оно будет оставаться линейным и над вязким подслоем до тех пор, пока $\varkappa_t$ не достигнет значения $\varkappa$. Таким образом, граница линейного распределения температур $z = \delta_{ТЛ}$ условно может характеризоваться равенством $\varkappa_t = \varkappa$, или

$$\beta_T\omega^*\delta_{ТЛ} = \varkappa,$$

откуда следует

$$\delta_{ТЛ} = \frac{\varkappa}{\beta_T\omega^*}. \qquad (12.18)$$

Соответственно для температуры жидкости будем иметь при $z \leqslant \delta_{ТЛ}$

$$T_{ст} - T = \frac{q}{\lambda}.$$

Выше $z = \delta_{ТЛ}$ распределение температур будет логарифмическим. Действительно, подставив в уравнение (12.16) значение $\varkappa_t = \beta_T\omega^* z$ и пренебрегая $\varkappa$, получим

$$\beta_T\omega^* z\,\frac{\partial T}{\partial z} = -\frac{q}{c_p\rho},$$

откуда вытекает

$$T_Л - T = \frac{q}{c_p\beta_T\rho\omega^*}\ln\frac{z}{\delta_{ТЛ}}.$$

Обратим внимание на следующую особенность распределения температур при $\mathrm{Pr} = 1$. В этом случае отношение $(\nu + \nu_t)/(\varkappa + \varkappa_t)$ практически имеет во всей области течения одно и то же значение [$(\nu + \nu_t)/(\varkappa + \varkappa_t)$ меняется от 1 у пластины до 2 вдали от пластины]. Вследствие этого скоростные и теп-

ловые зоны совпадают одна с другой, поэтому отношение $\frac{\partial T}{\partial z} \Big/ \frac{\partial w_x}{\partial z}$ будет постоянно и согласно уравнениям (12.15) и (12.16)

$$\frac{\partial T}{\partial z} \Big/ \frac{\partial w_x}{\partial z} = \frac{q}{c_p \sigma} = \text{const}.$$

Проинтегрировав это уравнение, будем иметь (учитывая граничные условия)

$$T_{cm} - T = -\frac{q}{c_p \sigma} w_x. \qquad (12.19)$$

Отсюда следует, что распределения температур и скоростей подобны.

Уравнение (12.19) выражает так называемую термогидродинамическую аналогию. Согласно Рейнольдсу она является следствием одинакового механизма переноса импульса и теплоты в турбулентном потоке.

Более строгое обоснование термогидродинамической аналогии можно дать, если исходить из непосредственных уравнений движения и переноса теплоты. В пограничном слое пластины они имеют вид

$$w_{\partial x} \frac{\partial w_{\partial x}}{\partial x} + w_{\partial z} \frac{\partial w_{\partial x}}{\partial z} = \nu \frac{\partial^2 w_{\partial x}}{\partial z^2}; \qquad w_{\partial x} \frac{\partial T_\partial}{\partial x} + w_{\partial z} \frac{\partial T_\partial}{\partial z} = \varkappa \frac{\partial^2 T_\partial}{\partial z^2}.$$

При $\nu = \varkappa$ оба уравнения оказываются идентичными, откуда и следует подобие полей температур и скоростей:

$$\frac{T_{cm} - T}{w_x} = \text{const}.$$

Уравнение (12.16), связывающее значения q и $\partial T/\partial z$ при теплообмене между бесконечной пластиной и потоком обтекающей пластины жидкости, может быть получено (по крайней мере для логарифмической области и вязкого подслоя) также и из соображений подобия. Действительно, так как σ и q имеют во всех точках бесконечной пластины одно и то же значение, то эти величины могут служить определяющими движение и теплообмен параметрами. Другими параметрами являются плотность и теплоемкость жидкости и расстояние z от пластины. Так как, далее, при движении с большими числами Рейнольдса изменение скорости и температуры на достаточно большом удалении от пластины не зависит от молекулярной вязкости и температуропроводности, то ν и $\varkappa$ в число определяющих параметров не входят (за исключением вязкого подслоя). Учитывая, что вследствие однородности уравнения переноса теплоты величины $\partial T/\partial z$ и q пропорциональны, из пяти параметров σ, q, ρ, c_p, z можно составить (и притом единственным образом) следующие комбинации размерности градиента скорости и градиента температуры:

$$\frac{\partial w_x}{\partial z} \sim \frac{1}{z} \sqrt{\frac{\sigma}{\rho}}; \qquad \frac{\partial T}{\partial z} \sim -\frac{q}{c_p \sqrt{\sigma \rho z}},$$

что совпадает с уравнениями (12.15) и (12.16) для логарифмической области.

В тепловом подслое, где ν_t и $\varkappa_t$ из-за их малости не принимаются во внимание, в число определяющих параметров входят σ, q, ν и $\varkappa$ (а z не является таковым):

$$\frac{\partial T}{\partial z} \sim -\frac{q}{c_p \rho \varkappa}.$$

Для зоны над тепловым подслоем, где наряду с σ, q, c_p, ρ, z действует и ν, получить выражение для $\partial T/\partial z$ только на основании соображений подобия не удается (так как при этом требуются дополнительные предположения о влиянии каждой из величин, в частности ν и z).

Обратимся теперь к теплообмену между пластиной и турбулентным потоком жидкости, когда пластина полубесконечна или имеет конечную длину,

равную L. В этом случае σ и q изменяются вдоль пластины, т. е. являются функциями расстояния x от переднего края пластины; равным образом функциями x и, конечно, z будут скорость и температура жидкости, причем w_x и продольный градиент температуры $\partial T/\partial x$ не равняются нулю.

Если температура пластины постоянна, то для расчета теплообмена можно использовать формулы, полученные ранее для бесконечной пластины. Это связано с тем, что основное изменение температуры и скорости жидкости происходит вблизи пластины (т. е. в пограничном слое), а при сравнительно небольшом удалении конечную пластину можно рассматривать как бесконечную. Вследствие этого градиенты температуры и скорости оказываются вблизи пластины весьма значительными, а поэтому то обстоятельство, что в отличие от бесконечной пластины продольный градиент температуры не равняется нулю, не имеет значения.

Пусть скорость и температура жидкости в набегающем потоке будут w_0 и T_0, причем $T_0 < T_{ст}$, а $\mathrm{Pr} \approx 1$. Если $\mathrm{Pr} = 1$, то $\delta_{ПТ} = \delta_П$, поэтому

$$q = -\lambda \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{\lambda}{\delta_П}(T_{ст} - T_0).$$

Воспользуемся уравнением (12.19); если в нем обозначить для краткости $-q/c_p\sigma$ через A, то

$$T_{ст} - T = Aw_x.$$

При $z = \delta_П$, $w_x = aw^*$; следовательно,

$$T_{ст} - T_П = Aaw^* = \frac{aw^*}{w_0}(T_{ст} - T_0).$$

Подставив это значение $T_{ст} - T_П$ в выражение для q, найдем

$$q = \frac{aw^*\lambda}{\delta_П}(T_{ст} - T_0).$$

Заменим теперь $\delta_П$ через $a\nu/w^*$, w^{*2} через $\frac{1}{2}\xi w_0^2$; в результате, имея в виду, что $qx/\lambda\,(T_{ст} - T_0) = \mathrm{Nu}\,(x)$, получим

$$\mathrm{Nu}\,(x) = \frac{\xi w_0 x}{2\nu}.$$

В § 11.4 было показано, что $\xi = b/\mathrm{Re}^{0,2}(x)$, где константа $b = 0{,}058$. Подставив это значение в выражение для $\mathrm{Nu}\,(x)$, получим следующие уравнения для средних значений коэффициента теплоотдачи и числа Нуссельта для пластины длины L:

$$\bar{\alpha} = 0{,}036\frac{\lambda}{L}\mathrm{Re}^{0,8}; \quad \mathrm{Nu} = 0{,}036\mathrm{Re}^{0,8}. \tag{12.20}$$

Опыты по охлаждению пластины воздухом ($\mathrm{Pr} = 0{,}7$) приводят к формуле

$$\mathrm{Nu} = 0{,}032\mathrm{Re}^{0,8},$$

что хорошо согласуется с выражениями (12.20).

В случае $\mathrm{Pr} \gg 1$ имеем, как и ранее,

$$T_П - T_0 = -\frac{\beta_w q}{\beta_T c_p \sigma}(w_0 - aw^*).$$

При изменении z от $\delta_П$ до $\delta_{ПТ}$ температура жидкости изменяется на $T_П - T_{ПТ}$. Из уравнения для $\partial T/\partial z$, учитывая, что в рассматриваемой области $\varkappa \ll \varkappa_t$, имеем

$$\frac{\beta_{ПТ}\nu z^4}{\beta_w a \delta_П^4}\cdot\frac{\partial T}{\partial z} = -\frac{q}{c_p\rho}.$$

Из этого [после замены $\delta_П^2$ на $(a\nu/w^*)^2$ и $\delta_{ПТ}$ на $\sqrt[4]{\beta_w a/\beta_{ПТ}}\ \mathrm{Pr}^{-1/4}\delta_П$] следует

$$T_{ПТ} - T_П = -\frac{\beta_w a^3 \nu q}{3\beta_{ПТ} c_p \sigma \delta_П}\left[\left(\frac{\beta_{ПТ}}{\beta_w a}\right)^{3/4}\mathrm{Pr}^{3/4} - 1\right].$$

Для разности температур $T_{ст} - T_{ПТ}$ находим

$$T_{ст} - T_{ПТ} = \sqrt[4]{\frac{\beta_w a^5}{\beta_{ПТ}}}\cdot\frac{q}{c_p \rho w^*}\mathrm{Pr}^{3/4}.$$

Сравнивая значения $T_{ПТ} - T_П$ и $T_{ст} - T_{ПТ}$, убеждаемся, что вследствие $\mathrm{Pr} \gg 1$ $T_{ПТ} - T_П \ll T_{ст} - T_{ПТ}$. Сложив полученные выражения для $T_П - T_0$, $T_{ПТ} - T_П$, $T_{ст} - T_{ПТ}$, после очевидных преобразований получим

$$\mathrm{Nu}(x) = \frac{\mathrm{Pr}}{1 - A\frac{w^*}{w_0} + B\frac{w^*}{w_0}\mathrm{Pr}^{3/4}}\cdot\frac{\beta_T w^{*2} x}{\beta_w w_0 \nu}$$

или, учитывая вид зависимости ξ от $\mathrm{Re}(x)$,

$$\mathrm{Nu}(x) = \frac{b\mathrm{Pr}}{1 - A\frac{w^*}{w_0} + B\frac{w^*}{w_0}\mathrm{Pr}^{3/4}}\mathrm{Re}^{0,8}, \qquad (12.21)$$

где

$$A = \left(1 + \frac{\beta_T a}{3\beta_{ПТ}}\right)a = 11{,}5\left(1 + \frac{0{,}77}{\beta_{ПТ}}\right); \quad B = \frac{\beta_T a^{5/4}}{3\beta_{ПТ}^{1/4}\beta_w^{3/4}} + \frac{\beta_T a^{5/4}}{\beta_w^{3/4}\beta_{ПТ}^{1/4}}.$$

Найдем теперь выражение для $\mathrm{Nu}(x)$ при $\mathrm{Pr} \ll 1$. Пусть число Прандтля настолько мало, что в пограничном слое повсюду $\varkappa \gg \varkappa_t$. В этом случае температура жидкости в скоростном пограничном слое и даже за его пределами будет меняться линейно от $T_{ст}$ до T_0, причем граница линейного распределения температур будет отстоять от пластины на расстоянии, равном $m_T' \sqrt{\varkappa x/w_0}$. Этот результат станет очевидным, если учесть, что вследствие условия $\varkappa \gg \varkappa_t$ время распространения температурных возмущений на расстояние Δ от пластины равняется $\Delta/m_T'^2\varkappa^2$. Коэффициент m_T' зависит от распределения скоростей (и в случае $\xi\mathrm{Pr} \ll m_T'$, когда толщина теплового пограничного слоя намного больше толщины скоростного пограничного слоя, по-видимому, близок к 1,77). Поэтому

$$q = \frac{\lambda(T_{ст} - T_0)}{m_T'\sqrt{\frac{\varkappa x}{w_0}}}, \qquad (12.22)$$

т. е.

$$\mathrm{Nu}(x) = \frac{1}{m_T'}\sqrt{\mathrm{Pe}(x)}.$$

Теплообмен при свободной конвекции. В жидкости с неравномерным распределением температур и находящейся в поле сил тяжести при определенных условиях возникают беспорядочные течения, стремящиеся перемещать отдельные части жидкости так, чтобы установилась повсюду одинаковая температура. Такое движение жидкости называют *свободной конвекцией*.

Обозначим переменную температуру T жидкости через $T_0 + \vartheta$, где T_0 — некоторое среднее значение температуры, а величина ϑ мала по сравнению с T_0. Плотность жидкости соответственно $\rho = \rho_0 + \rho'$, причем вследствие малости ϑ

$$\rho' = \left(\frac{\partial\rho}{\partial T_0}\right)_p\vartheta = -\beta_p\rho_0\vartheta,$$

где $\beta_p = -\frac{1}{\rho_0}\left(\frac{\partial\rho}{\partial T_0}\right)_p$ — коэффициент теплового расширения жидкости.

Давление жидкости из-за действия силы тяжести будет меняться с высотой по уравнению

$$p = \rho_0 \vec{g}\vec{r} + p',$$

где g — ускорение силы тяжести, а $\vec{r}$ — радиус-вектор.

Подставив значения p, ρ, T в уравнения движения и переноса теплоты и отбросив члены второго порядка малости (содержащие ρ'^2, p'^2, ϑ^2), получим

$$\frac{\partial w_x}{\partial \tau} + w_x \frac{\partial w_x}{\partial x} + w_z \frac{\partial w_x}{\partial z} = -\frac{1}{\rho_0} \cdot \frac{\partial p'}{\partial x} + \nu \left(\frac{\partial^2 w_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w_x}{\partial z^2} \right);$$

$$\frac{\partial w_z}{\partial \tau} + w_x \frac{\partial w_z}{\partial x} + w_z \frac{\partial w_z}{\partial z} = -\frac{1}{\rho_0} \cdot \frac{\partial p'}{\partial z} + \nu \left(\frac{\partial^2 w_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w_z}{\partial z^2} \right) - \beta_p g \vartheta;$$

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial \tau} + w_x \frac{\partial \vartheta}{\partial x} + w_z \frac{\partial \vartheta}{\partial z} = \varkappa \left(\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x} + \frac{\partial \vartheta}{\partial z^2} \right).$$

Для стационарной конвекции $\partial w_x/\partial \tau = \partial w_z/\partial \tau = 0$; $\partial \vartheta/\partial \tau = 0$. В уравнения, описывающие конвекцию, входят шесть определяющих параметров, а именно: ν, $\varkappa$, β_p, g, характеристическая длина L, и характеристическая разность температур $T_{cm} - T_0$ твердого тела и жидкости на удалении от тела. Из этих величин можно составить два независимых безразмерных комплекса:

$$\mathrm{Pr} = \frac{\nu}{\varkappa}; \quad \mathrm{Gr} = \frac{\beta_p g L^3 (T_{cm} - T_0)}{\nu^2}.$$

Последний комплекс называется *числом Грасгофа.*

Число Грасгофа является важной характеристикой конвекционного движения. Конвекционное движение возникает при значениях числа Грасгофа, бо́льших некоторого предельного.

При очень больших числах Грасгофа конвекционное движение является турбулентным; в остальных случаях оно ламинарное.

Так как конвекционное движение характеризуется числами Pr и Gr, то для распределения скоростей и температур при стационарной свободной конвекции должны иметь место следующие соотношения:

$$\vec{w} = \frac{\nu}{L} f_w \left(\frac{\vec{r}}{L}, \mathrm{Gr} \right); \quad T = (T_{cm} - T_0) f_T \left(\frac{\vec{r}}{L}, \mathrm{Pr}, \mathrm{Gr} \right).$$

Два конвекционных течения будут подобны, если их числа Прандтля и Грасгофа имеют одинаковое значение.

Теплопередача при свободной конвекции зависит от чисел Pr и Gr:

$$\mathrm{Nu} = f(\mathrm{Pr}, \mathrm{Gr}).$$

Рассмотрим в качестве примера теплопередачу от вертикальной плоской пластины при свободной конвекции.

Предположим, что скорость жидкости и разность температур пластины и жидкости заметно отличаются от нуля лишь в тонком пограничном слое. Если начало координат совмещено с передним краем пластины, а ось $0x$ направлена вдоль пластины, то при $z = 0$ $w_x = w_z = 0$, $T = T_{cm}$; при $z \geqslant \delta$ $w_x = w_z = 0$, $T = T_0$ (где T_0 — температура окружающей жидкости).

В том случае, когда конвекционное движение жидкости ламинарное, толщина пограничного слоя у поверхности пластины

$$\delta \sim \sqrt{\frac{\nu x}{w_x(\delta)}}.$$

Согласно уравнению конвекционного движения

$$\frac{w_x^2(\delta)}{x} \sim \beta_p g \vartheta,$$

откуда следует, что $w_x(\delta) \sim \sqrt{\beta_p g \vartheta x}$.

Воспользовавшись этим значением $w_x(\delta)$, находим

$$\delta \sim \sqrt[4]{\frac{\nu^2 x}{\beta_p g \vartheta}}.$$

Полный поток теплоты от единицы площади пластины

$$q = -\frac{1}{L}\int_0^L \lambda \frac{\partial T}{\partial z}\Big|_{z=0} dx.$$

Подставив сюда значение $\frac{\partial T}{\partial z}\Big|_{z=0} = \frac{T_{cm} - T_0}{\delta}$, получим для ламинарного конвекционного движения

$$q \sim \frac{4}{3}\frac{\lambda}{L}(T_{cm} - T_0)\,\mathrm{Gr}^{1/4}$$

или

$$\mathrm{Nu} \sim \mathrm{Gr}^{1/4}.$$

Коэффициент пропорциональности может зависеть, кроме того, от Pr, так что в общем случае

$$\mathrm{Nu} = f(\mathrm{Pr})\,\mathrm{Gr}^{1/4}. \qquad (12.23)$$

К этому же выражению для Nu можно прийти еще и следующим путем.

Теплообмен между вертикальной пластиной и окружающей жидкостью при ламинарном конвекционном движении будет аналогичен теплообмену в случае ламинарного обтекания пластины жидкостью, если вместо скорости набегающего потока жидкости w_0 в формулу для Nu при вынужденной конвекции подставить скорость на границе пограничного слоя, т. е. заменить w_0 на $w_x(\delta)$.

Так как при внешнем обтекании пластины в случае $\mathrm{Pr} \geqslant 1$ согласно уравнению (12.11)

$$\mathrm{Nu} = f'(\mathrm{Pr})\sqrt{\mathrm{Re}},$$

то, заменив w_0 на $w_x \sim \sqrt{\beta_p g \vartheta x}$, получим для свободной конвекции

$$\mathrm{Nu} \sim f'(\mathrm{Pr})\sqrt{\frac{\sqrt{\beta_p g \vartheta L}\,L}{\nu}} = f(\mathrm{Pr})\,\mathrm{Gr}^{1/4}.$$

Помимо приведенных приближенных решений задачи о конвекции у вертикальной пластины имеется точное решение, приводящее к той же зависимости Nu от Gr.

Опыт показывает, что при числах $\mathrm{Pr} = 1 \div 10$ и $\mathrm{Pr}\cdot\mathrm{Gr} = 5\cdot 10^2 \div 2\cdot 10^7$ функция $f(\mathrm{Pr}) = 0{,}54\mathrm{Pr}^{1/4}$.

Чтобы найти значение Nu при турбулентном конвекционном движении для случая вертикальной нагретой пластины, воспользуемся вторым приемом приближенного решения, т. е. заменим в формуле (12.21) скорость w_0 на $w_x(\delta) \sim \sqrt{\beta_p g \vartheta x}$. В результате получим

$$\mathrm{Nu} \sim \left(\frac{\beta_p g \vartheta L}{\nu^2}\right)^{0,4}.$$

Следовательно,

$$\mathrm{Nu} = f''(\mathrm{Pr})\,\mathrm{Gr}^{0,4}. \qquad (12.24)$$

Из опыта известна формула

$$\mathrm{Nu} = 0{,}13\,(\mathrm{GrPr})^{0,33},$$

которая незначительно отличается от полученной приближенной формулы.

Нагревание твердого тела при обтекании его потоком жидкости. Если твердое тело погружено в движущуюся жидкость, его температура T будет

выше температуры T_0 окружающей жидкости из-за выделения на поверхности твердого тела теплоты трения. Установившееся состояние тела определяется из уравнения переноса теплоты, в котором теперь уже нельзя пренебрегать членом $\frac{\nu}{c_p}\left(\frac{\partial w_x}{\partial z}+\frac{\partial w_z}{\partial x}\right)^2$, характеризующим теплоту трения. Так как параметрами, определяющими рассматриваемый эффект, являются величины c_p, ρ, $\varkappa$ и, кроме того, размер тела L и скорость набегающего потока жидкости w_0, то очевидно, что

$$T-T_0=\frac{w_0^2}{c_p}F(\mathrm{Re},\ \mathrm{Pr}).$$

Вид функции F (Re, Pr) может быть легко определен в случае достаточно малых или очень больших чисел Рейнольдса. При малых числах Рейнольдса левая часть уравнения переноса теплоты $w_x\,\partial T/\partial x+w_z\,\partial T/\partial z$ мала, поэтому это уравнение принимает вид

$$\frac{\nu}{c_p}\left(\frac{\partial w_x}{\partial z}+\frac{\partial w_z}{\partial x}\right)^2=-\varkappa\left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 T}{\partial z^2}\right).$$

Температура и скорость жидкости испытывают заметное изменение на расстоянии порядка геометрического размера тела L, так что $\partial w_x/\partial z\approx\partial w_z/\partial x\approx w_0/L$, а $\partial^2 T/\partial x^2\approx\partial^2 T/\partial z^2\approx(T-T_0)/L^2$.

Таким образом,

$$\frac{\nu}{c_p}\cdot\frac{w_0}{L^2}\approx\varkappa\frac{T-T_0}{L},$$

откуда следует, что

$$T-T_0=\mathrm{const}\,\mathrm{Pr}\,\frac{w_0^2}{c_p}. \qquad (12.25)$$

При больших числах Рейнольдса скорость и температура жидкости меняются только в узком пограничном слое, т. е. на расстояниях δ и δ_T соответственно, причем $\delta_T=\varphi(\mathrm{Pr})\,\delta$. Количество теплоты трения, выделяющейся в пограничном слое, равняется интегралу от $\rho\nu\left(\frac{\partial w_x}{\partial z}+\frac{\partial w_z}{\partial x}\right)^2$, взятому по толщине пограничного слоя и равному порядку величины $\rho\nu w_0^2/\delta$. В стационарном состоянии эта теплота равняется теплоте, отдаваемой телом окружающей жидкости $c_p\rho\varkappa\frac{T-T_0}{\delta_T}$, т. е.

$$\rho\nu\frac{w_0^2}{\delta}\approx c_p\rho\varkappa\frac{T-T_0}{\delta_T}.$$

Из этого следует

$$T-T_0=f(\mathrm{Pr})\frac{w_0^2}{c_p}. \qquad (12.26)$$

12.4. ТЕПЛООБМЕН ПРИ ТЕЧЕНИИ ЖИДКОСТИ В ТРУБЕ

Основные уравнения. Теплообмен между стенками трубы и текущей по трубе жидкостью обусловлен неравенством температуры T_{cm} стенок трубы (при этом прилегающая к стенкам трубы жидкость имеет температуру T_{cm}) и температуры удаленных от стенок слоев жидкости.

Задача о теплообмене между стенками трубы и текущей по трубе жидкостью может быть решена интегрированием уравнения переноса теплоты

$$w_x\frac{\partial T}{\partial x}+w_r\frac{\partial T}{\partial r}=\frac{1}{r}\cdot\frac{\partial}{\partial r}\left(r\varkappa\frac{\partial T}{\partial r}\right)+\frac{\partial}{\partial x}\left(\varkappa\frac{\partial T}{\partial x}\right)$$

при известном распределении скорости.

Распределение скорости определяется из уравнения движения

$$w_x \frac{\partial w_x}{\partial x} + w_r \frac{\partial w_x}{\partial r} = -\frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r}\left(r\nu \frac{\partial w_x}{\partial r}\right) + \frac{\partial}{\partial x}\left(\nu \frac{\partial w_x}{\partial x}\right),$$

(которое в случае постоянных ρ, ν оказывается не связанным с уравнением переноса теплоты и может быть проинтегрировано) и уравнения неразрывности

$$\frac{\partial w_x}{\partial x} + \frac{\partial w_r}{\partial r} + \frac{w_r}{r} = 0.$$

Уравнения движения жидкости и переноса теплоты на основном участке трубы, т. е. при $x \geqslant l_{нач}$, принимают вид

$$0 = -\frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r}\left(\nu \frac{\partial w_x}{\partial r}\right); \quad w_x \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r}\left(\varkappa \frac{\partial T}{\partial r}\right).$$

Различают также тепловой начальный участок трубы $l'_{нач}$ и так называемый участок стабилизированного теплообмена, начинающийся с сечения трубы, в котором $\delta_T = R$. На участке стабилизированного теплообмена профиль температуры не является неизменным, так как $\partial T/\partial x \neq 0$; однако при $x \geqslant l'_{нач}$ в разных сечениях теплового основного участка профиль температуры может считаться практически подобным. В общем случае $l'_{нач} \neq l_{нач}$; равенство имеет место только при $\mathrm{Pr} = 1$.

Движение жидкости на начальном участке трубы в известной степени аналогично обтеканию пластины. Эта аналогия выполняется тем лучше, чем больше радиус трубы и чем меньше величина δ/R. На этом основании может быть предложен следующий сравнительно простой прием определения основных зависимостей для сопротивления движению и теплоотдачи при движении жидкости на основном участке трубы.

В формулы для $\xi(x)$ и $\mathrm{Nu}(x)$, относящиеся к продольному обтеканию плоской пластины, вместо x подставляют $l_{нач}$; в результате с точностью до числового множителя получают значения ξ и Nu для основного участка трубы.

Наиболее часто теплообмен между стенками трубы и движущейся по трубе жидкостью происходит или в условиях постоянной температуры стенок ($T_{ст} = \mathrm{const}$), или при постоянной плотности теплового потока на стенках трубы ($q = \mathrm{const}$). Эти краевые условия накладывают определенные ограничения на вид функции $T(x, r)$, описывающей изменение температуры жидкости в разных точках трубы.

При $T_{ст} = \mathrm{const}$ температура жидкости может быть представлена в виде суммы постоянного члена, равного $T_{ст}$, и произведения функции $A(x)$ от x на функцию r вида $(R - r)\,B(r)$:

$$T(x, r) = A(x) \cdot (R - r)\,B(r) + T_{ст}. \qquad (12.27)$$

Вид функции $A(x)$ определяется с помощью уравнения переноса теплоты. Подставив в это уравнение значение $T(x, r)$, после очевидных преобразований получим

$$\frac{1}{A} \cdot \frac{dA}{dx} = \frac{1}{r(R - r)\,w_x B} \cdot \frac{d}{dr} \cdot [r\varkappa (R - r) B].$$

Так как левая часть есть функция x, а правая — функция r, то это равенство возможно, если только каждая из этих частей постоянна и равна ε. Из этого следует, что

$$A = e^{\varepsilon x}$$

где ε — константа, имеющая, как это очевидно, отрицательный знак (в противном случае при $x \to \infty$ T обращается в бесконечность).

При достаточно больших значениях x, т. е. на большом удалении от входного сечения трубы, функция $A(x)$ будет меняться настолько медленно, что практически может считаться почти постоянной. Соответственно этому

профиль температур при достаточно больших значениях x определяется в основном функцией $B(r)$, т. е. будет в каждом сечении трубы почти одинаковым. Изменение профиля температуры подобным образом при переходе от одного сечения трубы к другому характерно для стабилизированного теплообмена, т. е. при $x \geqslant l'_{нач}$.

Уравнению переноса теплоты можно придать вид уравнения теплового баланса. На основном участке трубы, т. е. при $x \geqslant l_{нач}$, поперечная составляющая скорости $w_r = 0$; если к тому же пренебречь производной $\partial^2 T/\partial x^2$, то

$$w_x \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r}\left(r\varkappa \frac{\partial T}{\partial r}\right).$$

Так как $w_x = w_x(r)$, то $w_x \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x}(w_x T)$; умножим обе части уравнения на $\frac{2\pi r}{\pi R^2 \bar{w}} \cdot dr$ и произведем интегрирование от $r = 0$ до $r = R$. Учитывая, что $\frac{1}{\rho \pi R^2 \bar{w}} \int_0^R T\rho w_x \, 2\pi r \, dr$ представляет собой среднюю температуру, отнесенную к расходу (т. е. среднемассовую температуру жидкости $\bar{T}$) а $-\varkappa \frac{\partial T}{\partial r}\Big|_{r=R} = \frac{1}{c_p \rho} q$, имеем

$$\frac{\partial \bar{T}}{\partial x} = \frac{2q}{c_p \rho \bar{w} R}$$

или

$$\bar{T} - \bar{T}_{нач} = \frac{2}{c_p \rho \bar{w} R} \int_{l_{нач}}^{x} q \, dx. \qquad (12.28)$$

В случае теплообмена при $q = \text{const}$

$$\bar{T} = \frac{2q}{c_p \rho \bar{w} R}(x - l_{нач}) + f(r).$$

Это означает, что при $q = \text{const}$ температура жидкости на основном участке трубы меняется по закону

$$T = A'x + B'(r), \qquad (12.29)$$

где $A' = \frac{2q}{c_p \rho \bar{w} R}$, а B' — функция только r, но не x.

Приведенные выражения для $T(x, r)$ представляют собой частные решения уравнения переноса теплоты, относящиеся к теплообмену на основном участке трубы и, следовательно, имеющие силу при $x \geqslant l_{нач}$.

Если интегрирование уравнения переноса теплоты при $q = \text{const}$ произвести от $r = 0$ до r, то получим

$$r \frac{\partial T}{\partial r} = \frac{A'}{\varkappa} \int_0^r w_x r \, dr.$$

С другой стороны, разность температуры стенок трубы и среднемассовой температуры жидкости в данном сечении

$$T_{ст} - \bar{T} = \frac{2}{R^2 \bar{w}} \int_0^R (T_{ст} - T) w_x r \, dr.$$

Произведем интегрирование по частям стоящего в правой части интеграла:

$$\int_0^R (T_{ст} - T) w_x r \, dr = (T_{ст} - T) \int_0^r w_x r \, dr \Big|_0^R + \int_0^R \frac{\partial T}{\partial r} \left(\int_0^r w_x r \, dr \right) dr.$$

Так как при $r = R$ $T = T_{ст}$, а при $r = 0$ интеграл $\int_0^r w_x r\,dr$ обращается в нуль, то первый член правой части равняется нулю. Заменив, далее, $\partial T/\partial r$ на его значение, вытекающее из уравнения переноса теплоты с учетом (12.28), получим окончательно

$$T_{ст} - \bar{T} = \frac{4q}{c_p \rho \bar{w} R^3} \int_0^R \frac{\left(\int_0^r w_x r\,dr\right)^2}{\varkappa r}\,dr. \qquad (12.30)$$

Теплообмеи при ламиинарием течеии жидкости по трубе. Прежде чем перейти к анализу теплообмена между стенками трубы и ламинарно движущейся в трубе жидкостью, вычислим длину теплового начального участка трубы.

Длина теплового начального участка, так же как и скоростного начального участка, определяется по времени распространения вызванных стенками трубы возмущений потока жидкости. Скоростные возмущения распространяются поперек потока при ламинарном движении на расстояние Δ от стенки за время $\tau_w = \Delta^2/9\nu$. Температурные возмущения распространяются поперек ламинарного потока на глубину Δ за время $\tau_T = \Delta^2/9\varkappa$; в плоскопараллельном потоке постоянной скорости (§ 12.3) $\tau_T = \Delta^2/\pi\varkappa$.

В случае $\mathrm{Pr} = 1$ скоростные и температурные возмущения распространяются одинаково быстро и достигают оси трубы за время $\tau = R^2/9\nu$. Так как за это время центральные слои жидкости, движущиеся со скоростью, заключенной от $\bar{w}$ до $w_0 = 2\bar{w}$ (если только скорость жидкости во всех точках входного сечения одинакова), перемещаются в среднем на расстояние $x = b\bar{w}\tau_w$ от начала трубы, то

$$l'_{нач} = l_{нач} = \frac{bR^2}{9\nu}\bar{w},$$

где константа b составляет в среднем 1,5.

Если $\mathrm{Pr} \ll 1$, то $l'_{нач} < l_{нач}$. Действительно, при $\mathrm{Pr} < 1$ температурные возмущения распространяются поперек трубы в условиях практически постоянной скорости жидкости, поэтому в соответствии с формулой (12.8) достигнут оси трубы в сечении, отстоящем от начала трубы, на расстоянии

$$l'_{нач} = \frac{R^2}{\pi\varkappa}\bar{w},$$

тогда как скоростные возмущения достигают оси трубы в сечении, отстоящем от начала трубы, на расстоянии

$$l_{нач} = \frac{bR^2}{9\nu}\bar{w}.$$

Так как $\nu \ll \varkappa$, то $l'_{нач} < l_{нач}$.

При $\mathrm{Pr} > 1$, $l'_{нач} > l_{нач}$. Вычислим $l'_{нач}$ для случая столь больших чисел Pr, когда можно пренебречь расстоянием, на которое успевают распространиться температурные возмущения к моменту достижения скоростными возмущениями оси трубы.

При $x \geqslant l_{нач}$ скорость ламинарного течения жидкости в трубе изменяется по параболическому закону

$$w_x = 2\bar{w}\left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right).$$

Поэтому, строго говоря, температурное возмущение будет распространяться несколько иначе, чем это следует из формулы $\tau_T = \frac{\Delta^2}{\pi\varkappa}$, относящейся

к случаю течения жидкости с постоянной скоростью (т. е. числовой коэффициент будет иным). Однако приближенно можно считать, что эта формула остается справедливой, если ее относить к средней скорости; соответственно этому

$$\tau_T = \frac{(R-r)^2}{\pi x},$$

а в дифференциальной форме

$$d\tau_T = -\frac{2(R-r)}{\pi x}\,dr.$$

В этом выражении r — радиус границы теплового пограничного слоя, т. е. $R - r = \delta_T$.

Умножив обе части выражения для $d\tau_T$ на скорость жидкости w_x на границе пограничного теплового слоя, получим, учитывая, что $w_x\,d\tau_T = dx$,

$$dx = \frac{4\bar{w}}{\pi x R^2}\,\delta_T^2\,(R+\delta_T)\,d\delta_T.$$

При $\delta_T \ll R$ имеем отсюда

$$\delta_T = \sqrt[3]{\frac{3\pi}{4}\cdot\frac{xR\,(x-l_{нач})}{\bar{w}}}. \qquad (12.31)$$

При $\delta_T = R$ значение $x = l'_{нач}$ составит

$$l'_{нач} = \frac{4}{3\pi}\cdot\frac{\bar{w}R^2}{x} + l_{нач}. \qquad (12.32)$$

Воспользуемся теперь указанным ранее приближенным приемом расчета сопротивления и теплообмена на основном участке трубы, когда пограничный слой на начальном участке трубы рассматривается как плоский.

Для пластины при $\mathrm{Pr} \ll 1$ согласно выражению (12.10),

$$\mathrm{Nu}(x) = 0{,}55\,\mathrm{Pr}^{1/2}\sqrt{\mathrm{Re}(x)}.$$

Подставив сюда вместо x величину $l_{нач}$ и учитывая, что на границе пограничного слоя, т. е. на оси трубы, скорость равна $2\bar{w}$, получим

$$\mathrm{Nu} = 2\cdot 0{,}55\sqrt{\frac{2\cdot 9}{1{,}5}}\,\mathrm{Pr}^{1/2}$$

или

$$\mathrm{Nu} = 3{,}7\,\mathrm{Pr}^{1/2}. \qquad (12.33)$$

Так как исходная формула (12.10) относится к пластине, температура которой постоянна, то и формула (12.33) описывает теплообмен в трубе с постоянной температурой стенок.

Таким образом, при числах Прандтля, меньших единицы, теплообмен при ламинарном движении жидкости по трубе характеризуется постоянством числа Nu. Значение константы в уравнении (12.33) для случая теплообмена в условиях $q = \mathrm{const}$ может быть определено вполне точно, если воспользоваться интегральным соотношением (12.30). Из него следует, что указанная константа

$$\frac{\bar{w}^2R^3}{8\int_0^R \frac{\left(\int_0^r 2\bar{w}\left(1-\frac{r^2}{R^2}\right)\right)^2}{r}\,dr} = 4{,}36.$$

При теплообмене в условиях постоянной температуры стенок точный расчет дает значение константы, равное 3,66, что не отличается от значения, которое содержится в выражении (12.33).

Рассмотрим теперь теплообмен на основном участке трубы, (т. е. при $x \geqslant l_{нач}$), когда текущая по трубе жидкость характеризуется большим числом Прандтля ($\mathrm{Pr} \gg 1$).

При $x \ll l'_{нач}$ толщина теплового пограничного слоя мала; с удалением от сечения $x = l_{нач}$ она возрастает в соответствии с уравнением (12.31), как $\sqrt{D^2 L/\mathrm{Pe}}$, где через L обозначено расстояние $x - l_{нач}$, отсчитываемое вдоль трубы от начала основного участка трубы, а $\mathrm{Pe} = \bar{w}D/\varkappa$ — число Пекле.

За пределами теплового пограничного слоя температура жидкости равна температуре T_0, которую имела жидкость во входном сечении трубы. Так как внутри ламинарного теплового пограничного слоя распределение температур (по крайней мере, в начальной части пограничного слоя) линейное, то

$$q = \lambda \frac{T_{ст} - T_0}{\delta_T}.$$

Подставив сюда значение δ_T из выражения (12.31), получим

$$\left.\begin{aligned} \bar{\alpha} &= \frac{5}{3}\lambda \sqrt[3]{\frac{8}{3\pi}\,\mathrm{Pe}\,\frac{1}{LD}}; \\ \mathrm{Nu} &= 1{,}6\sqrt[3]{\mathrm{Pe}\,\frac{D}{L}}. \end{aligned}\right\} \tag{12.34}$$

Эти формулы относятся к трубе с постоянной температурой стенок и справедливы, если $\mathrm{Pe}D/L > 12$; для теплообмена в условиях $q = \mathrm{const}$ константа в выражении для Nu равняется 2.

Так как согласно формуле (12.32) $l'_{нач} \approx 0{,}12\mathrm{Pe}\,D$, то, начиная с $L = l'_{нач}$, уравнение (12.34) приводит к постоянному значению Nu, равному 3,5; опыт показывает, что значение константы равно 3,66, что удовлетворительно согласуется с расчетом:

$$\mathrm{Nu} = 3{,}66. \tag{12.35}$$

Таким образом, при $x > l'_{нач}$, т. е. при стабилизированном теплообмене, число Нуссельта имеет постоянное значение, равное в зависимости от условий теплообмена 3,66 (при $T_{ст} = \mathrm{const}$) или 4,36 (при $q = \mathrm{const}$).

Формула (12.35) имеет силу при $\mathrm{Pr} \geqslant 1$.

Задача о теплообмене на начальном участке трубы здесь не рассматривается, хотя для нее также имеются достаточно точные решения.

Теплообмен при турбулентном течении жидкости по трубе. Чтобы установить осредненное уравнение переноса теплоты при турбулентном движении несжимаемой жидкости по цилиндрической трубе, будем исходить из общего уравнения переноса теплоты

$$w_{\partial x}\frac{\partial T_\partial}{\partial x} + w_{\partial r}\frac{\partial T_\partial}{\partial r} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\varkappa \frac{\partial T_\partial}{\partial x}\right) + \frac{1}{r}\cdot\frac{\partial}{\partial r}\left(r\varkappa \frac{\partial T_\partial}{\partial r}\right)$$

(индекс ∂ указывает, что берутся действительные значения скорости $\vec{w}$ и температуры T жидкости) и уравнения неразрывности

$$\frac{\partial w_{\partial x}}{\partial x} + \frac{\partial w_{\partial r}}{\partial r} + \frac{w_{\partial r}}{r} = 0.$$

Умножив уравнение неразрывности на T_∂ и вычтя его из уравнения переноса теплоты, получим

$$\frac{\partial}{\partial x}(w_{\partial x}T_\partial) + \frac{\partial}{\partial r}(w_{\partial r}T_\partial) + \frac{w_{\partial r}T_\partial}{r} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\varkappa \frac{\partial T_\partial}{\partial x}\right) + \frac{1}{r}\cdot\frac{\partial}{\partial r}\left(r\varkappa \frac{\partial T_\partial}{\partial r}\right).$$

Заменим $w_{\partial l}$ на $w_l + w_{tl}$ и T_∂ на $T + T_t$ и произведем осреднение по времени, а затем вычтем из него осредненное уравнение неразрывности, умноженное на T, в результате получим

$$w_x \frac{\partial T}{\partial x} + w_r \frac{\partial T}{\partial r} = -\frac{\partial}{\partial x}(\overline{w_{tx} T_t}) - \frac{\partial}{\partial r}(\overline{w_{tr} T_t}) - \frac{\overline{w_{tr} T_t}}{r} + \\ + \frac{\partial}{\partial x}\left(\varkappa \frac{\partial T}{\partial x}\right) + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r}\left(r\varkappa \frac{\partial T}{\partial r}\right).$$

Согласно § 11.3 при $\partial w_x/\partial r > 0$, $\frac{\partial T}{\partial r} > 0$

$$w_{tr} = w_{tx} = l \frac{\partial w_x}{\partial r},$$

а

$$T_t = l_T \frac{\partial T}{\partial r}.$$

Соответственно этому при $\partial w_x/\partial r < 0$, $\partial T/\partial r > 0$

$$\overline{w_{tr} T_t} = l l_T \frac{\partial w_x}{\partial r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} = -\varkappa_t \frac{\partial T}{\partial r},$$

где $\varkappa_t$ — коэффициент турбулентной температуропроводности.

Произведение $\overline{w_{tx} T_t}$ по порядку величины равняется $\overline{w_{tr} T_t}$, а так как частная производная по x намного меньше частной производной по r, то величиной $\frac{\partial}{\partial x}(\overline{w_{tx} T_t})$ в правой части осредненного уравнения переноса теплоты, малой по сравнению с $\frac{\partial}{\partial r}(\overline{w_{tr} T_t})$, можно пренебречь.

На основном участке трубы, т. е. при $x \geqslant l_{нач}$, составляющая скорости w_r равняется нулю, а w_x зависит лишь от r, но не от x, поэтому для основного участка трубы уравнение переноса теплоты при турбулентном течении жидкости имеет вид

$$w_x \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\varkappa \frac{\partial T}{\partial x}\right) + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r}\left[r(\varkappa + \varkappa_t) \frac{\partial T}{\partial r}\right]. \qquad (12.36)$$

Для расчета теплообмена удобно пользоваться следующим интегральным преобразованием.

Умножим обе части уравнения (12.36) на $2\pi r dr$ и проинтегрируем в пределах от $r = R$ до $r = 0$. Если теплообмен рассматривается на основном участке трубы, причем $q = \text{const}$, то в соответствии с условиями $w_r = 0$, $\left.\frac{\partial T}{\partial r}\right|_{r=R} = \frac{q}{\lambda}$ получим

$$\frac{\overline{\partial T}}{\partial x} = \frac{2q}{c_p \rho \overline{w} R}.$$

Из этого следует, что температура жидкости при $x \geqslant l_{нач}$ меняется при $q = \text{const}$ по закону

$$\overline{T} = \frac{2q}{c_p \rho \overline{w} R}(x - l_{нач}) + B'(r).$$

Если интегрирование уравнения переноса теплоты в условиях $q = \text{const}$ произвести от 0 до r, то с учетом полученных выше результатов и по аналогии с уравнением (12.30) будем иметь

$$T_{ст} - \overline{T} = \frac{4q}{c_p \rho \overline{w} R} \int_0^R \frac{\left(\int_0^r w_x r\, dr\right)^2}{(\varkappa + \varkappa_t) r} dr. \qquad (12.37)$$

В случае $T_{cm} = \text{const}$ температура жидкости, как было показано ранее, может быть представлена в виде

$$T(x, r) = e^{\varepsilon x}(R - r) B(r) + T_{cm},$$

где $\varepsilon < 0$, а $B(r)$ — некоторая функция r.

Коэффициент турбулентной температуропроводности

$$\varkappa_t = -l_T l \frac{\partial w_x}{\partial r}$$

может быть выражен через коэффициент турбулентной вязкости ν_t из соотношения

$$\varkappa_t = \frac{\beta_T}{\beta_w} \nu_t,$$

где $\beta_T/\beta_w \approx 2$, а ν_t определяется формулой (11.97).

Что касается остальных зон, то величина ν_t определяется по распределению скоростей из общего выражения для плотности потока импульса

$$-(\nu + \nu_t)\frac{\partial w_x}{\partial r} = w^{*2}\frac{r}{R}.$$

Для логарифмической зоны, где $\frac{\partial w_x}{\partial r} = -\frac{1}{\beta_w}\cdot\frac{w^*}{R-r}$, а $\nu \ll \nu_t$, имеем

$$\varkappa_t = \beta_T \beta_w w^* \left(1 - \frac{r}{R}\right) r.$$

Для промежуточной зоны, заключенной между логарифмической зоной и вязким подслоем, где $\partial w_x/\partial r \approx 5w^*/(R - r)$,

$$\varkappa_t = \frac{\beta_T w^*}{5}\left(1 - \frac{r}{R}\right) r.$$

В вязком подслое

$$\varkappa_t = \frac{\beta_{\Pi T}}{\beta_\Pi}\cdot\frac{w^*(R-r)^4}{\beta_w^2 a^3 \delta_\Pi^3}\cdot\frac{r^2}{R^2},$$

где $\beta_\Pi = 1/\beta_w a^3$, а значение $\beta_{\Pi T}$ точно неизвестно, однако ясно, что оно заключено между 1 и 2.

Исходя из осредненного уравнения переноса теплоты можно вывести уравнение переноса теплоты в турбулентном пограничном слое трубы. Так как в пограничном слое производная по x какой-либо величины намного меньше производной по z от той же величины, то, пренебрегая в правой части осредненного уравнения переноса теплоты производными $\frac{\partial}{\partial x}\left(\varkappa\frac{\partial T}{\partial x}\right)$ и $\frac{\partial}{\partial x}(\overline{w_{tx}T_t})$, будем иметь для пограничного слоя на начальном участке трубы,

$$w_x\frac{\partial T}{\partial x} + w_r\frac{\partial T}{\partial r} = \frac{1}{r}\cdot\frac{\partial}{\partial r}\left[r(\varkappa + \varkappa_t)\frac{\partial T}{\partial r}\right].$$

Из уравнения переноса теплоты видно, что во всех случаях теплообмена температура жидкости в непосредственной близости от стенок трубы, т. е. на расстояниях $R - r$, меньших толщины вязкого подслоя δ_Π, распределена линейно. Действительно, при $R - r < \delta_\Pi$ скорость течения жидкости w_x равняется $\frac{aw^*}{\delta_\Pi}(R - r)$, а турбулентная температуропроводность пренебрежимо мала по сравнению с молекулярной температуропроводностью. Кроме того, вследствие условия $\delta_\Pi \ll R$ член $\frac{1}{r}\cdot\frac{\partial T}{\partial r}$, равный по порядку величины $\frac{T_{cm} - T_{\Pi T}}{R(R-r)}$, будет намного меньше $\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \approx \frac{T_{cm} - T_{\Pi 1}}{(R-r)^2}$, так что величина

$\frac{1}{r}\cdot\frac{\partial}{\partial r}\left[r\varkappa\frac{\partial T}{\partial r}\right]$ не будет отличаться от $\varkappa\frac{\partial^2 T}{\partial r^2}$. Этот результат очевиден, так как вблизи стенки трубы течение жидкости может рассматриваться как плоское.

Таким образом, уравнение переноса теплоты в вязком подслое примет вид

$$\frac{aw^*}{\delta_П}(R-r)=\frac{\partial^2 T}{\partial r^2}.$$

Отсюда следует, что при $r=R$, $\frac{\partial^2 T}{\partial r^2}=0$ и, следовательно, вблизи стенок трубы $\partial T/\partial r=\text{const}$, а именно:

$$\frac{\partial T}{\partial r}=\frac{q}{\lambda}.$$

Обозначим границу области (т. е. расстояние $R-r$ от стенок трубы), в которой распределение температур линейное, как и ранее через $\delta_{ТЛ}$.

На участке стабилизированного (в гидродинамическом смысле) течения граница линейного распределения температур в зависимости от числа Прандтля Pr может совпадать с границей вязкого подслоя (при $\Pr=1$), располагаться ниже ее (при $\Pr>1$) или выше (при $\Pr<1$).

На основном участке трубы величина $\delta_{ТЛ}$, как это вытекает из уравнения переноса теплоты, может быть определена (во всяком случае по порядку величины) из условия равенства при $R-r=\delta_{ТЛ}$ коэффициента турбулентной температуропроводности $\varkappa_t$ коэффициенту молекулярной температуропроводности $\varkappa$:

$$-l_T l\frac{\partial w_x}{\partial r}=\varkappa. \tag{12.38}$$

Если $\Pr\gg 1$, то $\delta_{ТЛ}=\delta_{ПТ}<\delta_П$, поэтому $-\partial w_x/\partial r=aw^*/\delta_П$.

Подставив значения $\partial w_x/\partial r$ и $l_T=\beta_{ПТ}l/\beta_П$ [где l определяется уравнением (11.73)] в условие (12.38), получим

$$\delta_{ПТ}=\sqrt[4]{\frac{\beta_П a^4\beta_w^2}{\beta_{ПТ}}}\,\Pr^{-1/4}\delta_П. \tag{12.39}$$

При $\Pr\ll 1$, $\delta_{ТЛ}>\delta_П$. Если граница линейного распределения температур лежит в логарифмической области, то при $R-r=\delta_{ТЛ}$ длина пути смешения равняется $\beta_w\delta_{ТЛ}\sqrt{\frac{R-\delta_{ТЛ}}{R}}$, а $-\frac{\partial w_x}{\partial r}=\frac{w^*}{\beta_w\delta_{ТЛ}}$. Подставив эти значения l, l_T и $\frac{\partial w_x}{\partial r}$ в равенство $\varkappa_t=\varkappa$, получим

$$\delta_{ТЛ}^2-R\delta_{ТЛ}+\frac{\delta_П R}{\beta_T a\Pr}=0.$$

Решение этого квадратного уравнения:

$$\delta_{ТЛ}=\frac{R}{2}-\sqrt{\frac{R^2}{4}-\frac{\delta_П R}{\beta_T a\Pr}}.$$

Оно определяет значение $\delta_{ТЛ}$ при условии $\varkappa<\varkappa_{tц}$, где $\varkappa_{tц}$ — турбулентная температуропроводность в центральной зоне трубы, равная на основании формулы (11.97) $2\cdot 0{,}024\sqrt{\xi}\,\mathrm{Re}\,\nu$.

При $\varkappa\geqslant\varkappa_{tц}$ распределение температуры линейно по всему сечению трубы, т. е. $\delta_{ТЛ}=R$.

Расчет теплообмена при турбулентном течении жидкости по трубе постоянного сечения сводится к интегрированию уравнения переноса теплоты, а при $q=\text{const}$ — к вычислению интегралов, составляющих правую часть выражения (12.37) при известном распределении скорости. Этот расчет, будучи в принципе достаточно простым, приводит, однако, к громоздкому выражению для Nu; поэтому ограничимся здесь оценкой значения Nu.

Рассмотрим сначала простейший случай теплообмена при постоянном тепловом потоке на стенках трубы, когда текущая по трубе жидкость имеет число Прандтля, равное единице, так что $\delta_{\Pi T} = \delta_{\Pi}$.

Сопоставим уравнение переноса теплоты, которое можно переписать в форме

$$r(\varkappa + \varkappa_t)\frac{\partial T}{\partial r} = A' \int_0^r w_x r\, dr$$

(где $A' = 2q/c_p\rho\overline{w}R$), с выражением для плотности потока импульса

$$r(\nu + \nu_t)\frac{\partial w_x}{\partial r} = \frac{\sigma_{cm}}{\rho}\cdot\frac{r^2}{R}.$$

Интеграл $\int_0^r w_x r\, dr$ приближенно равен $0{,}6\overline{w}r^2$. Действительно, в центральной зоне трубы ($r \leqslant 0{,}8R$) распределение скоростей параболическое; учитывая, что $w_0 = 1{,}2\overline{w}$, можно принять $w_x \approx 1{,}2\overline{w}\left(1 - b\frac{r^2}{R^2}\right)$, причем при $r = 0{,}8R$ $w_x \approx 0{,}8w_0$. Поэтому рассматриваемый интеграл для центральной зоны равняется (в пренебрежении членом $br^4/4R^2$) $1{,}2^2\overline{w}r^2/2$; для логарифмической зоны после интегрирования по частям получается около $0{,}5\overline{w}r^2$.

Отношение $(\varkappa + \varkappa_t)/(\nu + \nu_t)$, учитывая, что повсюду, за исключением вязкого подслоя, $\varkappa \ll \varkappa_t$, $\nu \ll \nu_t$, равняется $\frac{\varkappa_t}{\nu_t} = 2$.

Разделив уравнение переноса теплоты на выражение для плотности потока импульса, получим

$$2\frac{\partial T}{\partial w_x} = \frac{1{,}2q\overline{w}}{c_p\sigma_{cm}}$$

или

$$T_{cm} - T = -\frac{0{,}6q\overline{w}}{c_p\sigma_{cm}}w.$$

При $r = R$, учитывая, что скорость w_0 на оси трубы составляет примерно $1{,}2\overline{w}$, находим отсюда

$$T_{cm} - T_0 = -\frac{0{,}7q\overline{w}}{c_p\sigma_{cm}}. \qquad (12.40)$$

Так как $2qR/\lambda\,(T_{cm} - T_0)$ есть число Нуссельта, то

$$\mathrm{Nu} = -\frac{2c_p\sigma_{cm}R}{0{,}7\lambda\overline{w}}.$$

Имея в виду, что $-\sigma_{cm} = \frac{\xi}{8}\rho\overline{w}^2$, а $\xi = 0{,}184\mathrm{Re}^{-0{,}2}$, окончательно получаем для $\mathrm{Pr} \approx 1$

$$\mathrm{Nu} = 0{,}02\mathrm{Pr}\cdot\mathrm{Re}^{0{,}8}. \qquad (12.41)$$

Опыт показывает, что константа в правой части незначительно больше 0,02. Так, например, при охлаждении стенок трубы воздухом она оказалась равной 0,023, а при нагревании — 0,026 (это различие связано с зависимостью ρ, ν, $\varkappa$ от температуры).

Таким образом, теоретическое рассмотрение, несмотря на его приближенность, приводит к формуле, хорошо согласующейся с опытом.

Уравнение (12.40) выражает собой гидродинамическую аналогию между передачей импульса и количества теплоты в турбулентном потоке жидкости; ее следствием является подобие полей скорости и температуры. Из предыдущего ясно, что эта аналогия является только приближенной.

Допустим теперь, что $\mathrm{Pr} \gg 1$, причем, как и ранее, будем считать, что $T_{cm} > T_0$. Убедимся, прежде всего, что в этом случае основной перепад температур в текущей жидкости приходится на пристенную область.

В пристенной области сумма $\varkappa + \varkappa_t$ с увеличением расстояния от стенки быстро возрастает от значения $\varkappa$ до значения $\varkappa_t$, во много раз превышающего $\varkappa$, а интеграл $\int_0^r w_x r\,dr$ почти не меняется (незначительно уменьшаясь от значения $0{,}5\overline{w}R^2$ примерно до $0{,}6\overline{w}R^2$ на границе центральной зоны).

Соответственно этому значение градиента температур в пристенной области будет, как это видно из уравнения переноса теплоты, во много раз превышать значение его в центральной зоне.

Если число Прандтля очень велико, то толщина теплового подслоя $\delta_{пт}$, пропорциональная согласно уравнению (12.39) $\delta_п \mathrm{Pr}^{-1/4}$, будет во много раз меньше $\delta_п$ и, следовательно, почти все изменение температур в пристенной области будет происходить в тепловом подслое, т. е. на расстоянии $\delta_{пт}$. Вследствие этого левая часть уравнения переноса теплоты не будет отличаться от $(R - \delta_{пт})\,\varkappa_t \frac{T_{cm} - T_0}{\delta_{пт}}$, а так как $\delta_{пт} \ll R$, то получим

$$\frac{T_{cm} - T_0}{\delta_п} R\varkappa\,\mathrm{Pr}^{1/4} \sqrt[4]{\frac{\beta_{пт}}{\beta_п a^4 \beta^2 \overline{w}}} = \frac{qR}{c_p \rho}.$$

Из этого следует (учитывая, что $\delta_п = a\nu/w^*$, $w^* = \sqrt{\frac{\xi}{8}}\,\overline{w}$ и принимая $a = 11{,}5$, $\beta_w = 0{,}4$, $\frac{\beta_{пт}}{\beta_п} = 1$)

$$\mathrm{Nu} \approx 0{,}04\mathrm{Pr}\sqrt{\xi}\,\mathrm{Re}. \qquad (12.42)$$

Согласно опытным данным коэффициент пропорциональности близок к 0,035, что хорошо согласуется с формулой (12.42).

Перейдем к анализу теплообмена в жидкостях с малыми числами Прандтля ($\mathrm{Pr} \ll 1$). В отличие от случая $\mathrm{Pr} \gg 1$ основной перепад температур при $\mathrm{Pr} \ll 1$ приходится на центральную зону течения. Действительно, при значениях $\varkappa$ того же порядка величины, что и $\varkappa_t$, градиент температуры в пристенной области будет примерно такой же, что и в центральной зоне (за исключением узкой приосевой части ее), а так как толщина центральной зоны значительно больше толщины пристенной области (не менее чем в 4 раза), то почти все изменение температур падет на центральную зону, так что

$$T_{cm} - T_0 \approx T_ц - T_0.$$

Но в центральной зоне $\partial T/\partial r$, учитывая, что $\int w_x r\,dr \approx 0{,}6\overline{w}r^2$ (как это было показано выше), равняется $0{,}6\overline{w}r^2 A'/[(\varkappa+\varkappa_t)r] = 1{,}2\frac{qr}{c_p\rho(\varkappa+\varkappa_t)R}$, причем коэффициент турбулентной температуропроводности в центральной зоне $\varkappa_t = 0{,}048\sqrt{\xi}\,\mathrm{Re}\,\nu$; поэтому

$$T_{cm} - T_0 = \frac{0{,}4qR}{c_p(\varkappa + \varkappa_t)\rho}.$$

Из этого следует, что

$$\mathrm{Nu} = 5\,(1 + 0{,}048\sqrt{\xi}\,\mathrm{Re}\,\mathrm{Pr}). \qquad (12.43)$$

Опыт показывает, что числовой коэффициент перед скобкой равняется около 6,8 (при $q = \mathrm{const}$) и 5,2 (при $T_{cm} = \mathrm{const}$), а второй член в скобке равняется примерно $0{,}044\mathrm{Pe}^{0{,}75}$, что незначительно отличается от второго члена формулы (12.43).

Формулы (12.41)—(12.43) получены для теплообмена при постоянной плотности теплового потока на стенках трубы и относятся к стабилизированному (в гидродинамическом отношении) течению жидкости в трубе. Так как в условиях постоянной температуры трубы плотность теплового потока меняется вдоль трубы незначительно (что связано с весьма медленным изменением температуры жидкости вдоль трубы при больших x) то указанные формулы можно в первом приближении применять и для теплообмена в условиях постоянной температуры стенок трубы, внося при необходимости уточнения в численные коэффициенты.

12.5. ТЕПЛООБМЕН ПРИ КИПЕНИИ ЖИДКОСТИ И КОНДЕНСАЦИИ ПАРА

Кипение в большом объеме. Под кипением в большом объеме подразумевается тот случай кипения жидкости, когда поверхность нагрева находится внутри достаточно большого объема жидкости; чаще всего поверхностью нагрева является дно сосуда, наполненного жидкостью.

Процесс кипения, как это уже отмечалось в гл. 5, состоит в образовании на поверхности нагрева зародышевых пузырьков пара, росте этих пузырьков до предельного размера, отрыве их от поверхности нагрева и всплытии пузырьков сквозь массу жидкости вверх.

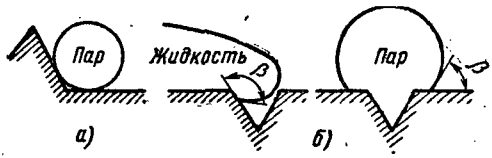


Рис. 12.1. Образование паровых пузырьков у выступов и во впадинах поверхности нагрева

Давление пара p'' в паровом пузырьке больше давления жидкости p при равновесии на величину

$$p'' - p = \frac{2\sigma}{a},$$

где a — радиус парового пузырька; σ — поверхностное натяжение жидкости (при этом гидростатическое давление считается малым).

Поэтому для того, чтобы в жидкости, находящейся под постоянным давлением p, образовался зародышевый паровой пузырек, жидкость должна быть перегрета по сравнению с температурой кипения T_s при данном давлении на величину

$$T_{пер} - T_s = \frac{2\sigma T_s}{\rho r a}. \qquad (12.44)$$

Зародышевые пузырьки пара образуются во впадинах поверхности нагрева или у подножия выступов шероховатости, так как только в этом положении удовлетворяется условие для краевого угла β (у не полностью смачивающей поверхность жидкости $\beta < \pi$) во всех точках границы «пар—жидкость» и требование одинаковой кривизны пузырька в остальных точках (рис. 12.1). Радиус зародышевого пузырька зависит от шероховатости поверхности и по порядку величины равняется величине неровностей поверхности нагрева.

Перегрев жидкостей при кипении составляет в случае давления в несколько бар до 50° С и более; с ростом давления жидкости перегрев уменьшается. Если в жидкости имеется небольшое количество нерастворенного газа (в самой жидкости или во впадинах поверхности нагрева), то перегрев снижается, так как зародышами будут служить газовые пузырьки. В жидкости, полностью смачивающей поверхность нагрева ($\beta = \pi$), зародышевые паровые пузырьки не образуются и испарение происходит со всей поверхности нагрева; соответственно этому перегрев жидкости имеет наименьшее, близкое к нулю значение.

Образовавшийся на поверхности нагрева зародышевый паровой пузырек находится в слое перегретой жидкости, покрывающей поверхность нагрева, и вследствие этого растет достаточно быстро. На первой стадии рост парового

пузырька происходит в условиях постоянной во всех частях пузырька температуры, равной температуре перегретой жидкости, поэтому первая стадия называется изотермической. На второй стадии, когда рост пузырька определяется скоростью поступления теплоты от окружающей жидкости, температура внутри парового пузырька меньше температуры жидкости, а давление такое же, как и в жидкости; эта стадия называется изобарической.

Процесс роста парового пузырька описывается уравнением движения жидкости, уравнениями неразрывности и переноса теплоты. Пусть в бесконечно большом объеме жидкости находится один единственный паровой пузырек радиуса a, так что область $r \geqslant a$ занята жидкостью, а область $r < a$ — паром.

Скорость жидкости вблизи парового пузырька по условиям симметрии равна $w_r(r)$, поэтому уравнение движения жидкости имеет вид

$$\frac{\partial w_r}{\partial \tau} + w_r \frac{\partial w_r}{\partial r} = -\frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial p}{\partial r} + \nu \left(\frac{\partial^2 w_r}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial w_r}{\partial r} - 2\frac{w_r}{r} \right), \qquad (12.45)$$

а граничные условия при $r = a$:

$$w_r = \frac{da}{d\tau}; \quad p'' - p = \frac{2\sigma}{a}.$$

Уравнение неразрывности

$$\frac{\partial w_r}{\partial r} + \frac{2w_r}{r} = 0$$

после интегрирования приводит к соотношению

$$\rho w_r r^2 = \text{const}. \qquad (12.46)$$

Константа определяется из условий на поверхности раздела «паровой пузырек—жидкость»; так как на поверхности раздела происходит испарение жидкости, то

$$\rho w_r r^2 |_{r=a} = (\rho - \rho'') \frac{da}{d\tau} a^2 \qquad (12.47)$$

и, следовательно,

$$w_r = \left(1 - \frac{\rho''}{\rho}\right) \frac{a^2}{r^2} \cdot \frac{da}{d\tau}. \qquad (12.48)$$

Уравнение переноса теплоты в жидкости, учитывая, что температура T зависит только от r, имеет вид

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} + w_r \frac{\partial T}{\partial r} = \varkappa \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} - \frac{2T}{r} \right)$$

при начальных и граничных условиях

$$\tau = 0; \quad T = T_{нер};$$

$$r \leqslant a_{отр}; \quad T = T_{нер};$$

$$r = \infty; \quad T = T_s.$$

Кроме того, на поверхности раздела «паровой пузырек—жидкость» должно выполняться уравнение теплового баланса

$$4\pi a^2 q \, d\tau = 4\pi a^2 r \rho'' \, da,$$

где q — плотность теплового потока от жидкости к паровому пузырьку на поверхности пузырька.

Радиус парового пузырька на изотермической стадии роста определяется из уравнений движения и неразрывности. С помощью этих уравнений, в частности, может быть вычислено время, в течение которого паровой пузырек, возникший в результате внезапного уменьшения избыточного давления жидкости на величину $\Delta p = p'' - p$, достигнет радиуса a, или, что эквивалентно,

время разрушения пузырька начального радиуса a при внезапном повышении избыточного давления жидкости на ту же величину Δp.

Приближенное решение этой задачи, основывающееся на соображениях размерности, следующее. Так как при внезапном изменении давления жидкости влияние сил поверхностного натяжения, вязкости и давления пара в пузырьке не существенно, то время τ должно зависеть от Δp, ρ и, конечно, от a. Из этих трех параметров может быть составлена лишь одна комбинация величин, имеющая размерность времени, а именно, $a\sqrt{\frac{\rho}{\Delta p}}$, поэтому

$$\tau = \text{const}\, a\sqrt{\frac{\rho}{\Delta p}}. \qquad (12.49)$$

Точное решение, принадлежащее Релею, показывает, что константа равняется $0{,}915/\sqrt{6}$.

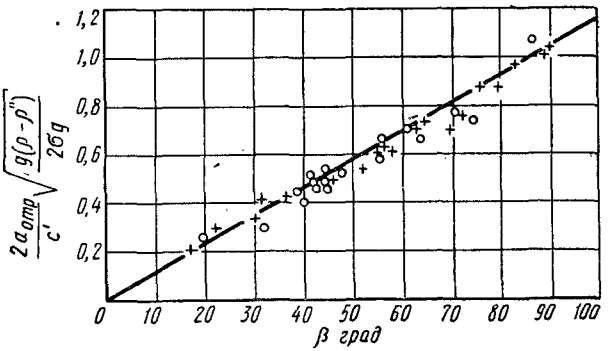


Рис. 12.2. Зависимость размера парового пузырька от краевого угла

Уравнение (12.49) с учетом соотношения $\Delta p = 2\sigma/a$ описывает изотермический рост парового пузырька.

Наибольший интерес представляет изобарическая стадия, так как именно в это время происходит основной рост пузырька до предельного размера, при котором происходит отрыв пузырька. Отрывной радиус парового пузырька на плоской поверхности нагрева, согласно опытным данным (рис. 12.2),

$$a_{отр} = \frac{c'\beta}{2}\sqrt{\frac{2\sigma}{(\rho - \rho'')\, g}}, \qquad (12.50)$$

где β — краевой угол в *град*; c' — константа (для воды $c' = 0{,}0148$).

Уравнение (12.50) выражает собой баланс сил поверхностного натяжения $2\sigma/a$ и подъемной силы $\frac{4}{3}\pi a^3 (\rho - \rho'')\, g$; поэтому пропорциональность $a_{отр}$ и $\sqrt{\sigma/(\rho - \rho')\, g}$ очевидна.

Пропорциональность между $a_{отр}$ и β простой интерпретации не поддается. Возможно причина заключается в том, что при углах отрыва до 90° энергия образования парового пузырька на твердой поверхности меняется сравнительно медленно, и в интервале 20—90° она может быть принята пропорциональной β. Из этого, между прочим, следует, что формула (12.50) относится к жидкостям, не полностью смачивающим твердую поверхность, и справедлива в области краевых углов $20° < \beta < 90°$.

Скорость роста парового пузырька на изобарической стадии может быть найдена из решения уравнений движения и переноса теплоты. Ввиду сложности точного решения этих уравнений ограничимся приближенным решением, основывающимся на следующих соображениях. Паровой пузырек на

изобарической стадии своего существования имеет температуру T_s, отличающуюся от температуры окружающей жидкости, равной $T_{пер}$. С этой точки зрения паровой пузырек можно рассматривать как область сосредоточения возникших в жидкости температурных возмущений, границы которой перемещаются со скоростью температурных возмущений.

Так как температурные возмущения распространяются в жидкости на расстояние l за время τ, равное с точностью до числового коэффициента $l^2/\varkappa$, то размер зоны, в которой сосредоточены эти возмущения, или, что то же самое, радиус парового пузырька, будет определяться соотношением

$$\frac{a^2}{\varkappa} \sim \tau,$$

откуда следует, что

$$a = A\sqrt{\varkappa\tau}, \tag{12.51}$$

(где коэффициент A зависит от $T_{пер} - T_s$, ρ, ρ'', c_p, r, но не от τ или a).

Чтобы найти значение A, воспользуемся уравнением теплового баланса и уравнением теплообмена на поверхности раздела «паровой пузырек—жидкость». Если движение жидкости около пузырька ламинарное, то для теплообмена между жидкостью и паровым пузырьком можно применить уравнение (12.11) для теплопередачи при внешнем ламинарном обтекании пластины в случае $\mathrm{Pr} \geqslant 1$ (то обстоятельство, что поверхность парового пузырька на самом деле сферическая, а не плоская, приведет лишь к изменению числового коэффициента в правой части этого уравнения).

Чтобы воспользоваться этим уравнением, надо знать тангенциальную составляющую w_ϑ скорости жидкости на границе пограничного слоя, образующегося на поверхности парового пузырька. В пограничном слое согласно уравнению неразрывности

$$\frac{\partial w_r}{\partial r} + \frac{2w_r}{r} + \frac{1}{r}\cdot\frac{\partial w_\vartheta}{\partial \vartheta} = 0,$$

причем r имеет значение, почти не отличающееся от a. Учитывая, что $rd\vartheta = dx$, $\partial w_\vartheta/\partial x \approx w_\vartheta/a$, а согласно уравнению (12.48) $w_r' \approx \frac{a^2}{r^2}\cdot\frac{da}{d\tau}$, находим отсюда

$$w_\vartheta \approx -\frac{da}{d\tau}.$$

Таким образом, $\mathrm{Re} \approx \frac{a}{\nu}\cdot\frac{da}{d\tau}$, а число Нуссельта (учитывая, что $q = r\rho''\frac{da}{d\tau}$)

$$\mathrm{Nu} = \frac{r\rho'' a}{\lambda(T_{пер} - T_s)}\cdot\frac{da}{d\tau}.$$

Подставив эти значения Re и Nu в уравнение (12.11), получим

$$\frac{a}{\varkappa}\cdot\frac{da}{d\tau} = 0{,}67^2\left[\frac{c_p\rho(T_{пер} - T_s)}{\rho'' r\,\mathrm{Pr}^{1/6}}\right]^2, \tag{12.52}$$

а так как согласно формуле (12.51) $\frac{a}{\varkappa}\cdot\frac{da}{d\tau} = \frac{A^2}{2}$, то

$$A = \sqrt{2}\cdot 0{,}67\cdot\frac{c_p\rho(T_{пер} - T_s)}{\rho''\,\mathrm{Pr}^{1/6}}. \tag{12.53}$$

Полученное решение отличается при $\mathrm{Pr} = 1$ от точного только значением числового коэффициента (0,945 вместо 0,987).

Из соотношения

$$a\frac{da}{d\tau} = \frac{A^2}{2}$$

для роста пузырька в условиях $p = \text{const}$ видно, что чем меньше радиус пузырька, тем быстрее он растет; при этом скорость роста пузырька пропорциональна $(T_{пер} - T_s)^2$.

Время $\tau_{отр}$ от момента появления парового пузырька до момента его отрыва примерно равно тому времени, которое требуется для образования пузырька [1]. Поэтому на основании уравнения (12.49)

$$\tau_{отр} \sim \frac{2\sigma}{\Delta p}\sqrt{\frac{\rho}{\Delta p}}.$$

Режимы кипения. Различают по крайней мере три режима кипения жидкости в большом объеме: естественная или свободная конвекция; пузырчатое кипение; пленочное кипение (при этом между пузырчатым и устойчивым пленочным кипением имеется переходный режим).

При естественной конвекции (участок AB, рис. 12.3) температура жидкости у поверхности нагрева не достигает температуры перегрева, т. е. $T < T_{пер}$. В этих условиях паровые пузырьки образоваться не могут и весь перенос теплоты осуществляется свободной конвекцией; плотность потока теплоты пропорциональна $(T - T_s)^{5/4}$.

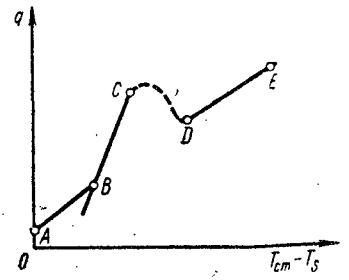


Рис. 12.3. Режимы кипения в большом объеме

При пузырчатом кипении (участок BC) температура жидкости над поверхностью нагрева равняется температуре перегрева, вследствие чего становится возможным образование паровых пузырьков на поверхности нагрева. После завершения своего роста на поверхности нагрева паровые пузырьки отрываются от поверхности и всплывают, способствуя тем самым перемешиванию жидкости у поверхности нагрева, а соответственно и усилению передачи теплоты от поверхности нагрева к жидкости путем конвекции. Пузырчатое кипение характеризуется высоким значением плотности теплового потока при сравнительно малом перепаде температур $T_{пер} - T_s$. Если слой перегретой жидкости сравнительно тонок, то оторвавшиеся от поверхности нагрева паровые пузырьки, попадая в слои недогретой жидкости, где $T < T_s$, будут конденсироваться; такой режим кипения называют кипением с недогревом.

В противоположном случае, когда температура жидкости у поверхности нагрева равна $T_{пер}$, а в остальных частях не меньше T_s, паровые пузырьки не разрушаются. Плотность теплового потока при пузырчатом кипении пропорциональна квадрату или более высокой степени перепада температур $T_{пер} - T_s$. Очевидно, что чем больше образуется паровых пузырьков, тем больше плотность теплового потока. Однако, если пузырьков образуется слишком много, то они, сливаясь один с другим, образуют сплошную паровую пленку над поверхностью нагрева, которая препятствует поступлению жидкости к поверхности нагрева; вследствие этого отвод теплоты от поверхности нагрева, т. е. плотность потока теплоты, уменьшается, а температура поверхности нагрева возрастает (точка C). Это явление носит название *кризиса кипения*.

Плотность потока теплоты в точке начала кризиса кипения имеет наибольшее значение, обозначаемое через $q^{кр}$. По достижении критической плотности потока теплоты кипение становится неустойчивым вследствие того, что поверхность нагрева покрывается то паровой оболочкой, то слоем жидкости; этот переходный режим кипения называют частично пленочным кипением (участок CD).

---

[1] Это справедливо в том случае, если образование паровых пузырьков при данной степени перегрева лимитируется только числом центров парообразования.

При дальнейшем повышении температуры на поверхности нагрева образуется устойчивая паровая пленка (участок DE) и кипение вновь становится стабильным. Этот режим кипения называют устойчивым пленочным кипением.

Дальнейшее увеличение температуры стенки может снова привести к нарушению устойчивости кипения. Этот второй кризис кипения достигается на границе метастабильного состояния жидкости и определяется условием $(\partial p/\partial v)_T = 0$.

Теплообмен при пузырчатом кипении. Теплообмен между паровым пузырьком и окружающей его жидкостью определяется в основном скоростью подвода теплоты к еще не оторвавшемуся от поверхности нагрева пузырьку, рост которого происходит в условиях постоянного давления.

Количество теплоты, подводимой к паровому пузырьку от окружающей его жидкости, находящейся в конвекционном движении, можно подсчитывать, как уже отмечалось ранее, по уравнению типа

$$\mathrm{Nu} \sim \mathrm{Pr}^m \mathrm{Re}^n,$$

где $\mathrm{Nu} = \frac{\bar{q}\bar{a}}{\lambda (T_{пер} - T_s)}$; $\mathrm{Re} = \frac{\bar{a}}{\nu} \cdot \frac{da}{d\tau}$, a — радиус изобарически растущего парового пузырька, а показатели степеней n и m равны или $^1/_2$, и $^1/_3$ при ламинарном конвекционном движении жидкости, или 0,8 и 0,25 при турбулентном конвекционном движении.

Радиус парового пузырька на стадии изобарического роста определяется уравнением (12.52), из которого видно, что a зависит от времени. Вследствие этого в уравнение теплообмена следует подставлять усредненное по времени значение $\bar{a}$, т. е.

$$\bar{a} = \sqrt{\frac{1}{\tau'} \int_0^{\tau'} a^2 \, d\tau},$$

где τ' — время жизни парового пузырька, приближенно равное удвоенному времени образования зародышевого пузырька, т. е., согласно уравнению (12.40), пропорциональное $\frac{2\sigma}{\Delta p} \sqrt{\frac{\rho}{\Delta p}}$.

Проинтегрировав уравнение (12.52) для $a\, da/d\tau$ и пренебрегая радиусом зародышевого пузырька a_0, получим

$$a = \frac{\sqrt{0{,}88\varkappa}\, c_p (T_{пер} - T_s)}{\rho'' r \, \mathrm{Pr}^{1/6}} \sqrt{\tau}.$$

Соответственно среднее значение

$$\bar{a} = \sqrt{0{,}44} \frac{c_p \rho (T_{пер} - T_s)}{\rho'' \mathrm{Pr}^{1/6}} \sqrt{\frac{2\sigma\varkappa}{\Delta p}} \sqrt{\frac{\rho}{\Delta p}}.$$

Подставив это значение $\bar{a}$ в уравнение теплообмена, получим

$$\frac{q c_p \rho}{\rho'' r \, \mathrm{Pr}^{1/6}} \sqrt{\frac{2\sigma\varkappa}{\Delta p}} \sqrt{\frac{\rho}{\Delta p}} \cdot \frac{c_p \rho}{\varkappa} = \mathrm{const}\, \mathrm{Pr}^{1/6} \sqrt{\mathrm{Re}}. \qquad (12.54)$$

Если свободное конвекционное движение в кипящей жидкости является турбулентным, то, проделав аналогичные предыдущим выкладки, получим

$$q \frac{c_p^2 \rho^2}{\rho'' \varkappa \, \mathrm{Pr}^{1/6}} \sqrt{\frac{2\sigma\varkappa}{\Delta p}} \sqrt{\frac{\rho}{\Delta p}} = \mathrm{const}\, \mathrm{Pr}^{1/4} \mathrm{Re}^{0{,}8}. \qquad (12.55)$$

Аналогичное уравнениям (12.54) и (12.55) уравнение было получено Зубером с показателями степени у Re и Pr, равными соответственно 0,62 и $^1/_3$, и значением константы 0,0015. Интересно отметить, что предложенное

Зубером значение показателя степени у Re представляет собой среднеарифметическое из показателей степеней Re в уравнениях (12.54) и (12.55).

Если в уравнения (12.54) и (12.55) подставить ранее найденное значение

$$\mathrm{Re} = 0{,}664^2 \frac{\varkappa}{\nu}\left[\frac{c_p\rho\,(T_{пер} - T_s)}{\rho'' r\,\mathrm{Pr}^{1/6}}\right]^2,$$

то эти уравнения могут быть переписаны в виде

$$q = K(T_{пер} - T_s)^n \Delta p^{0,75}, \qquad (12.56)$$

где $n' = 1 \div 1{,}6$, а K — сложная функция ρ, ρ'', c_p, r, ν, $\varkappa$.

Заменив в этом уравнении Δp согласно уравнению Клапейрона—Клаузиуса на величину $\frac{r\rho\rho''(T_{пер} - T_s)}{T(\rho - \rho'')}$, получим также

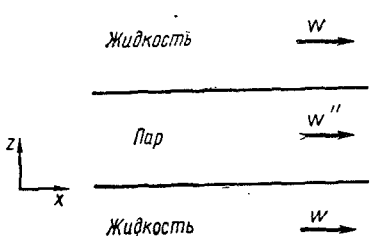


Рис. 12.4. К выводу условий устойчивости на границе жидкой и паровой пленки

$$q = K'(T_{пер} - T_s)^{n'+0,75},$$

что приводит к следующему выражению для коэффициента теплоотдачи $\alpha = \frac{q}{T_{пер} - T_s}$:

$$\alpha = K'' q^{n'}, \qquad (12.57)$$

где показатель степени $n' = (n - 0{,}25)/(n + 0{,}75)$ находится в пределах от 0,4 до 0,6.

Опыт в общем подтверждает зависимость (12.57).

Кризис кипения. Критическая плотность теплового потока. Явление кризиса кипения с физической точки зрения состоит в возникновении неустойчивости движения пара и жидкости вблизи поверхности нагрева.

Возникшие на поверхности нагрева паровые пузырьки отрываются от поверхности и, сливаясь друг с другом, приводят к образованию вблизи поверхности нагрева паровых струй или слоев, под которыми находится тонкий слой жидкости. Пар и жидкость могут двигаться как перпендикулярно поверхности нагрева, так и вдоль нее. Чтобы установить характерные особенности кризиса кипения, надо рассмотреть условия устойчивости границы раздела между движущимися жидкостью и паром.

Анализ устойчивости начнем с рассмотрения нижней границы раздела при движении жидкости и пара вдоль горизонтальной поверхности нагрева. Выберем систему координат так, как показано на рис. 12.4. Тогда в области $z > 0$ находится пар, а в области $z < 0$ — жидкость.

Вдоль поверхности раздела жидкости и пара, т. е. в плоскости $z = 0$, могут распространяться капиллярные волны.

Потенциалы скоростей имеют вид:

для жидкости

$$\varphi = Be^{kz}\cos(kx - \omega\tau) + wx;$$

для пара

$$\varphi'' = B''e^{-kz}\cos(kx - \omega\tau) + w''x.$$

Первый член в выражениях для φ и φ'' соответствует капиллярным волнам на поверхности раздела (причем $k = 2\pi/\lambda_к$ — волновое число; $\lambda_к$ — длина волны; $\omega = 2\pi c/\lambda_к$ — циклическая частота; c — скорость распространения волны); второй — основному движению жидкости или пара. Знаки показателей степеней у экспонент выбраны с учетом знака z так, чтобы φ и φ'' не оказались беспредельно возрастающими функциями z. Составляющие скорости w_x и w_z равняются соответственно частным производным от потенциала скоростей по x или z.

Допустим, далее, что на основное движение наложено периодическое возмущение вдоль оси ox,

$$\xi = b \sin (kx - \omega\tau),$$

где ξ — отклонение (смещение) поверхности раздела от равновесного положения $z = 0$.

Как известно, движение будет неустойчиво, если ξ окажется нарастающей функцией τ или x. Сформулируем прежде всего условия на поверхности раздела, которым должна удовлетворять величина ξ.

Нормальная составляющая скорости жидкости на поверхности раздела равняется сумме $\partial\xi/\partial\tau$ и величины $w\,\partial\xi/\partial x$; последняя обусловлена тем, что направленная всегда вдоль поверхности раздела скорость w при искривлении поверхности на угол β' дает нормальную составляющую $w \operatorname{tg} \beta' = w\partial\xi/\partial x$

$$\left.\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right|_{z=0} = \frac{\partial\xi}{\partial\tau} + w\frac{\partial\xi}{\partial x}.$$

Аналогично для пара

$$\left.\frac{\partial\varphi''}{\partial z}\right|_{z=0} = \frac{\partial\xi}{\partial\tau} + w''\frac{\partial\xi}{\partial x}.$$

Третье условие должно выражать баланс сил, действующих на поверхности раздела $z = 0$. Чтобы получить это условие, выпишем z-компоненты уравнений движения жидкости и пара при смещении поверхности раздела в данной точке на малую величину ξ. Учитывая, что радиус кривизны

$$-\left[1 + \left(\frac{\partial\xi}{\partial x}\right)^2\right]^{3/2} \Big/ \frac{\partial^2\xi}{\partial x^2}$$

(знак «минус» берется потому, что радиус кривизны считается положительным, если он направлен внутрь более плотной, т. е. жидкой, фазы) при слабо искривленной поверхности равняется $-1 \Big/ \frac{\partial^2\xi}{\partial x^2}$, имеем:

для жидкости

$$\rho\left(\frac{\partial w_z}{\partial\tau} + w_x\frac{\partial w_z}{\partial x} + w_z\frac{\partial w_z}{\partial z}\right) = -\frac{\partial p}{\partial z} - g\rho - \frac{\partial}{\partial z}\left(-\sigma\frac{\partial^2\xi}{\partial x^2}\right);$$

для пара

$$\rho''\left(\frac{\partial w_z''}{\partial\tau} + w_x''\frac{\partial w_z''}{\partial x} + w_z''\frac{\partial w_z''}{\partial z}\right) = -\frac{\partial p}{\partial z} - q\rho''.$$

При малых ξ конвективными членами $w_z\partial w_z/\partial z$ и $w_z''\partial w_z''/\partial z$ можно, вследствие их малости, пренебречь, а w_x и w_x'' считать соответственно равными w и w''.

Так как до смещения поверхности $w_z = 0$, то из разложения w_z в ряд по степеням ξ следует: $w_z = \frac{\partial w_z}{\partial z}\xi$. Но w_z равняется частной производной по z от потенциала скорости, причем вследствие того, что рассматривается только движение, связанное со смещением поверхности, надо брать первый член общего выражения для потенциала скоростей, или, что то же самое, разность $\varphi - wx$. Подставив в полученное выше выражение значение $w_z = \partial(\varphi - wx)/\partial z$, находим

$$\frac{\partial(\varphi - wx)}{\partial z} = \frac{\partial w_z}{\partial z}\xi.$$

Отсюда, поделив обе части на dx и заменив dz на $w_z\,d\tau$, имеем

$$\frac{\partial w_z}{\partial x} = \frac{1}{\xi}\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x} - w\right); \quad \frac{\partial w_z}{\partial\tau} = \frac{1}{\xi}\cdot\frac{\partial\varphi}{\partial\tau}.$$

Уравнения движения после подстановки в них полученных значений $dw_x/d\tau$, dw_x/dx примут вид

$$\rho\left(\frac{\partial\varphi}{\partial\tau}+w\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)=-\frac{\partial p}{\partial z}-g\rho\xi+\sigma\frac{\partial^2\xi}{\partial x^2};$$

$$\rho''\left(\frac{\partial\varphi''}{\partial\tau}+w''\frac{\partial\varphi''}{\partial x}\right)=-\frac{\partial p}{\partial z}-g\rho''\xi.$$

Вычтя эти уравнения одно из другого, получим искомое условие, выражающее равенство давлений жидкости и пара на поверхности раздела:

$$\rho\frac{\partial\varphi}{\partial\tau}\Big|_{z=0}+\rho w\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}-w\right)+g\rho\xi-\sigma\frac{\partial^2\xi}{\partial x^2}=$$

$$=\rho''\frac{\partial\varphi''}{\partial\tau}\Big|_{z=0}+g\rho''\xi+\rho''w''\left(\frac{\partial\varphi''}{\partial x}-w''\right).$$

Подставив значения φ, φ'', ξ в полученные три условия, найдем

$$Bk=-b\omega-bwk;$$

$$-B''k=-b\omega+bw''k;$$

$$B\rho\omega-B\rho wk+g\rho b+\sigma k^2b=B''\rho''\omega-B''\rho''w''k+g\rho''b.$$

Выразив B и B'' из первых двух уравнений через $b\omega/k$, bw и bw'' и подставив полученные значения B и B'' в третье уравнение, найдем после очевидных преобразований

$$\frac{\rho+\rho''}{k}\omega^2-2(\rho w+\rho''w'')\omega-g(\rho-\rho'')-\sigma k^2+(\rho w^2-\rho''w''^2)k=0;$$

это и есть квадратное уравнение относительно частоты ω; его решение:

$$\omega=\frac{\rho w+\rho''w''}{\rho+\rho''}\pm\sqrt{\frac{k}{\rho+\rho''}\left[\sigma k^2-\frac{\rho\rho''(-w+w'')^2}{\rho+\rho''}k+g(\rho-\rho'')\right]}. \quad (12.58)$$

Устойчивому движению отвечают вещественные значения ω; неустойчивому — комплексные. Так как подкоренное выражение представляет собой произведение положительной величины $k/(\rho+\rho'')$ на квадратичный трехчлен $\sigma k^2-\frac{\rho\rho''}{\rho+\rho''}(w-w'')^2k+g(\rho-\rho'')$, то значения ω будут вещественными при всех k, когда этот квадратичный трехчлен положителен. Но квадратичный трехчлен имеет положительное значение, когда квадрат коэффициента при первой степени переменной (в данном случае k) больше учетверенного произведения коэффициента при второй степени переменной на свободный член, т. е.

$$\frac{\rho^2\rho''^2}{(\rho+\rho'')^2}(-w+w'')^4\geqslant 4\sigma g(\rho-\rho''). \quad (12.59)$$

Следовательно, движение будет устойчивым, если

$$(-w+w'')^4<4\sigma g(\rho-\rho'')\frac{(\rho+\rho'')^2}{\rho^2\rho''^2},$$

и неустойчивым, если

$$(-w+w'')^4>4\sigma g(\rho-\rho'')\frac{(\rho+\rho'')^2}{\rho^2\rho''^2}.$$

Граница устойчивости движения характеризуется условием

$$(-w+w''_{np})^4=4\sigma g(\rho-\rho'')\frac{(\rho+\rho'')^2}{\rho^2\rho''^2}. \quad (12.60)$$

Скорость $w''_{пр}$, определяемая этим условием, представляет собой максимальную или предельную скорость течения пара над слоем жидкости, когда движение еще является устойчивым.

Применительно к рассматриваемому случаю кипения жидкости на плоской поверхности нагрева это означает, что скорость $w''_{пр}$ представляет собой максимальную скорость, с которой может удаляться образующийся на поверхности нагрева пар. Если скорость пара превысит значение $w''_{пр}$, то движение утратит устойчивость, т. е. возникнет кризис кипения.

Рассмотрим теперь верхнюю границу между жидкостью и паром. Здесь при $z > \delta$ (δ — толщина парового слоя) находится жидкость, а при $z < \delta$ — пар, поэтому

$$\varphi = Be^{-k(z-\delta)} \cos(kx - \omega\tau) + wx;$$

$$\varphi'' = B''e^{k(z-\delta)} \cos(kx - \omega\tau) + w''x,$$

а на самой поверхности раздела, т. е. при $z = \delta$,

$$\frac{\partial\varphi}{\partial z}\Big|_{z=\delta} = \frac{\partial\xi}{\partial\tau} + w\frac{\partial\xi}{\partial x}; \quad \frac{\partial\varphi''}{\partial z}\Big|_{z=\delta} = \frac{\partial\xi}{\partial\tau} + w''\frac{\partial\xi}{\partial x};$$

$$\rho\frac{\partial\varphi}{\partial\tau}\Big|_{z=\delta} + \rho w\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x} - w\right) + g\rho\xi + \sigma\frac{\partial^2\xi}{\partial x^2} =$$

$$= \rho''\frac{\partial\varphi''}{\partial\tau}\Big|_{z=\delta} + \rho''w''\left(\frac{\partial\varphi''}{\partial x} - w''\right) + g\rho''\xi.$$

Эти три уравнения приводят к следующему квадратному уравнению относительно ω:

$$\omega = \frac{\rho w + \rho''w''}{\rho + \rho''} \pm \sqrt{\frac{k}{\rho + \rho''}\left[\sigma k^2 - \frac{\rho\rho''(-w + w'')^2}{\rho + \rho''}k - g(\rho - \rho'')\right]}. \quad (12.61)$$

Выражение в квадратных скобках под корнем положительно при всех k, так как разность $\left[\frac{\rho\rho''}{\rho + \rho''}(-w + w'')\right]^2 - \{\sigma[-g(\rho - \rho'')]\}$ всегда положительна. Из этого следует, что на верхней границе значения ω всегда вещественны и, следовательно, верхняя граница между жидкостью и паром устойчива при любых скоростях движения пара и жидкости, если только относительная скорость не равняется нулю.

Таким образом, устойчивость движения в случае, когда между движущимися жидкостью и паром имеется поверхность раздела, определяется исключительно условиями на нижней границе (внизу жидкость, вверху пар), т. е. приведенным выше неравенством (12.59).

Воспользовавшись указанным условием устойчивости движения, можно оценить размер образующихся во время кипения жидкости пузырьков пара. В самом деле, при предельной скорости пара содержащийся в выражении (12.58) квадратичный трехчлен относительно k обращается в нуль, т. е.

$$\sigma k^2 - \frac{\rho\rho''}{\rho + \rho''}(-w + w''_{пр})^2 k + g(\rho - \rho'') = 0.$$

Отсюда следует

$$k = \frac{\rho\rho''(-w + w''_{пр})^2}{2\sigma(\rho + \rho'')} \pm \sqrt{\left[\frac{\rho\rho''(-w + w''_{пр})^2}{2\sigma(\rho + \rho'')}\right]^2 - \frac{g(\rho - \rho'')}{\sigma}}.$$

Подставив сюда значение $\rho\rho''(-w + w_{пр})^2/2\sigma(\rho + \rho'')$ из уравнения (12.60), получим

$$k = \sqrt{\frac{g(\rho - \rho'')}{\sigma}}, \quad (12.62)$$

но $k = 2\pi/\lambda_к$ (где $\lambda_к$ — длина распространяющейся вдоль поверхности раздела волны). Ясно, что порядок величины диаметра парового пузырька должен быть не больше $\lambda_к/2$; следовательно,

$$a_{пр} = \frac{\pi}{2}\sqrt{\frac{\sigma}{g(\rho - \rho'')}}. \qquad (12.63)$$

Уравнение (12.63) определяет предельное значение радиуса a парового пузырька на границе устойчивости движения. Таким образом, паровой пузырек, а равным образом и паровая пленка будут устойчивы, если их размер (т. е. диаметр парового пузырька или толщина паровой пленки) не превышает некоторой критической величины.

Полученное выражение (12.63) [по виду зависимости от σ и $g(\rho - \rho'')$] совпадает с формулой (12.50) для отрывного диаметра пузырька. Это совпадение не является случайным, так как предельный размер растущего на поверхности нагрева парового пузырька определяется, в конечном счете, условиями устойчивости движения на границе «пар—жидкость».

К определению предельного размера парового пузырька можно подойти еще и следующим образом. Граница между жидкостью и сидящим на твердой поверхности паровым пузырьком по введенной выше классификации должна рассматриваться как «верхняя граница» (вследствие того, что под шейкой пузырька нет жидкости). Так как паровой пузырек до момента отрыва неподвижен, а окружающая жидкость не движется, то $w = w'' = 0$ и, следовательно, на основании уравнения (12.61) условие устойчивости принимает вид

$$\sigma k^2 - g(\rho - \rho'') \geqslant 0. \qquad (12.64)$$

Условие (12.64) на границе паровой пленки и находящейся над нею жидкости при неподвижных паре и жидкости известно как условие устойчивости Тейлора. Из предыдущего видно, что оно является частным случаем общего условия (12.61).

Учитывая, что по порядку величины $\lambda_к/2$ равняется диаметру парового пузырька, получаем из условия (12.64)

$$a \leqslant \frac{\pi}{2}\sqrt{\frac{\sigma}{g(\rho - \rho'')}}$$

(где знак равенства относится к отрывному радиусу парового пузырька), что совпадает с выражением (12.63).

Полученное соотношение для $a_{пр}$ не содержит краевого угла β; это связано с тем, что все предыдущие рассуждения относились к слабоискривленной поверхности раздела «пар—жидкость» и, следовательно, справедливы при краевых углах, близких к π.

Заметим, что уравнение (12.62) и вытекающее из него соотношение (12.63) относятся как к пару, так и к жидкости. Другими словами, они определяют не только предельный размер парового пузырька или паровой пленки (струи), но и предельную толщину слоя окружающей жидкости (в том случае, когда зоны пара и жидкости чередуются).

Общее уравнение (12.58) может быть применено и для того случая, когда струя пара движется вертикально вверх (рис. 12.5), а окружающая жидкость неподвижна или движется вниз; так как сила тяжести не оказывает действия на смещение поверхности раздела по горизонтали, то член $g(\rho - \rho'')$ в рассматриваемом случае будет отсутствовать, т. е.

$$\omega = \frac{\rho w + \rho'' w''}{\rho + \rho''} \pm \sqrt{\frac{k}{\rho + \rho''}\left[\sigma k^2 - \frac{\rho\rho''}{\rho + \rho''}(-w + w'')^2 k\right]}. \qquad (12.65)$$

Из этого следует, что предельная скорость движения пара $w''_{пр}$ удовлетворяет условию

$$(-w + w''_{пр})^2 = \frac{k\sigma(\rho + \rho'')}{\rho\rho''}. \qquad (12.66)$$

Это же значение $(-w + w''_{пр})^2$ получается, конечно, и из уравнения (12.61), так как при отсутствии гравитационного члена оба уравнения идентичны.

Подставив в полученное выражение значение k из уравнения (12.62), будем иметь

$$w''_{пр} = w + \sqrt{\frac{\rho + \rho''}{\rho\rho''}} \sqrt[4]{g\sigma(\rho - \rho'')}. \qquad (12.67)$$

После того, как найдена предельная скорость пара, нетрудно вычислить критическую плотность теплового потока.

Допустим, что пар движется от поверхности нагрева вертикально вверх в форме отдельных паровых струй, возникающих в центрах парообразования на поверхности нагрева, причем скорость пара предельная. Из сказанного выше следует, что если радиус паровой струи a, то толщина окружающей струю прослойки жидкости равна $2a$, так что приходящаяся на одну паровую струю

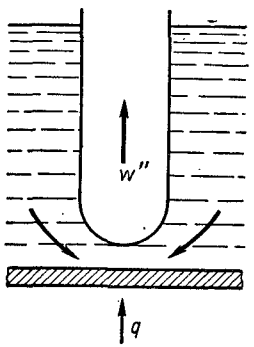


Рис. 12.5. Вертикальная струя пара у поверхности нагрева

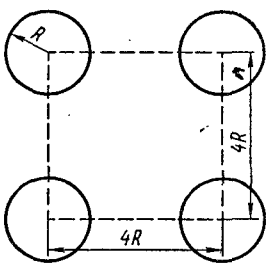


Рис. 12.6. К расчету площади поверхности нагрева на одну паровую струю ($R = a$)

площадь поверхности нагрева, как это видно из рис. 12.6, составит $16a^2$. Вся подводимая к жидкости теплота тратится вследствие стационарности процесса на парообразование, так что должно выполняться следующее уравнение теплового баланса:

$$q^{кр} 16a^2 = \pi a^2 \rho'' w''_{пр} r.$$

Подставив сюда значение $w''_{пр}$ из уравнения (12.67), будем иметь

$$q^{кр} = \frac{\pi r}{16}\left(\sqrt{(\rho + \rho'')\frac{\rho''}{\rho}} \sqrt[4]{g\sigma(\rho - \rho'')} + w\right).$$

Скорость жидкости мала по сравнению с предельной скоростью пара и ею можно пренебречь, поэтому

$$q^{кр} = \frac{\pi}{16} r \sqrt{(\rho + \rho'')\frac{\rho''}{\rho}} \sqrt[4]{g\sigma(\rho - \rho'')}. \qquad (12.68)$$

Если пар движется горизонтально, то предельная скорость пара определяется уравнением (12.60). Имея в виду, что $q^{кр}$, как было показано выше, равняется $\frac{\pi}{16} r\rho'' w''_{пр}$, находим

$$q^{кр} = \frac{\pi\sqrt{2}}{16} \sqrt[4]{g\sigma(\rho - \rho'')} \sqrt{\frac{\rho + \rho''}{\rho\rho''}},$$

что совпадает с выражением (12.68), однако числовой коэффициент в $\sqrt{2}$ раз больше, что связано с отсутствием тормозящего действия силы тяжести.

Экспериментальные данные подтверждают зависимость $q^{кр}$ от σ, g, $\rho - \rho''$, вытекающую из уравнения (12.67). Числовой коэффициент в урав-

нении (12.68) оказывается при этом равным 0,13—0,19, тогда как теоретическое значение его равно $\frac{\pi}{16} = 0{,}2$. Совпадение оказывается достаточно хорошим, однако оно, по-видимому, случайное. Это будет вполне ясно, если учесть, что уравнение (12.68) получено в предположении слабоискривленной поверхности раздела «пар—жидкость», т. е. справедливо, строго говоря, для краевых углов, близких, как это уже отмечалось, к π, тогда как экспериментальные данные относятся к случаю краевых углов, меньших $\pi/2$. По этой же причине в уравнение (12.68) не входит величина краевого угла β; ясно, что в более точном уравнении должен содержаться краевой угол, причем числовой коэффициент окажется отличным от $\pi/16$.

Чтобы учесть влияние краевого угла, воспользуемся соотношением (12.50). Подставив значение $k = \pi/2a_{отр}$ в выражение (12.66), после соответствующих преобразований получим

$$q^{кр} = \frac{\pi^{3/2}}{1{,}4 \cdot 2^{17/4} \sqrt{c'}} \cdot \frac{r}{\sqrt{\beta}} \sqrt{(\rho - \rho'')\frac{\rho''}{\rho}} \sqrt[4]{g\sigma(\rho - \rho'')}, \qquad (12.69)$$

где β — краевой угол в *град*, а множитель 1/1,4 появился в результате осреднения члена $\left[1 + \left(\frac{\partial \xi}{\partial x}\right)^2\right]^{3/2}$ в выражении для радиуса кривизны.

В опытах для воды было найдено, например, что при атмосферном давлении $\beta = 88°$, $c' = 0{,}0148$, а числовой коэффициент в правой части выражения для $q^{кр}$ составляет 0,14; значение указанного коэффициента по уравнению (12.69) в этом случае равно 0,16, из чего следует, что уравнение (12.69), по-видимому, хорошо согласуется с опытными данными.

Из уравнения (12.69) далее видно, что с увеличением краевого угла β критическая плотность теплового потока уменьшается и притом достаточно сильно. Этот результат находится в соответствии с опытом.

При низких температурах, когда плотность ρ'' насыщенного пара мала, $q^{кр}$, согласно уравнению (12.69), имеет малое значение. Вблизи критической точки, где $\rho'' \to \rho$, а $\sigma \to 0$, критическая плотность $q^{кр}$ теплового потока стремится к нулю. Таким образом, с увеличением температуры кипения, т. е. с повышением давления, $q^{кр}$ сначала возрастает, а потом убывает. Этот вывод согласуется с данными опыта, при которых максимум $q^{кр}$ наблюдается при давлении, составляющем примерно $p^{кр}/3$.

Формула (12.68) или (12.69) относится к перегретой жидкости, температура которой у поверхности нагрева равняется $T_{пер} > T_s$, а вдали от поверхности нагрева — T_s. Жидкость, температура T_∞ которой вдали от поверхности нагрева меньше T_s, называется недогретой.

В недогретой жидкости критическая плотность теплового потока будет больше значения $q^{кр}$, вычисленного по формуле (12.68). Чтобы определить величину $q^{кр}$ в случае недогретой жидкости, рассмотрим, что произойдет, когда паровой пузырек оторвался от поверхности нагрева, а на его место в объем, занимаемый ранее паровым пузырьком, поступила сверху холодная, т. е. недогретая жидкость. Эта жидкость за время τ' между отрывами двух следующих один за другим пузырьков должна прогреться до температуры $T_{пер}$, на что потребуется дополнительная теплота q'. Так как весь процесс происходит в предкризисном состоянии, то время τ' может быть вычислено из уравнения теплового баланса для парового пузырька

$$q^{кр}\tau' \cdot 4\pi a_{отр}^2 = \frac{4}{3}\pi a_{отр}^3 \rho'' r,$$

в котором вследствие малости дополнительной теплоты ею пренебрегаем.

В жидкости изменение температуры проникает за время τ' на глубину, равную с точностью до числового множителя, $\sqrt{\kappa\tau'}$. Поэтому недогретая жидкость, поступившая на поверхность нагрева, за время τ' прогреется до температуры $T_{пер}$ на толщину $\sqrt{\kappa\tau'}$; для этого с единицы площади нагрева

должна быть передана жидкости теплота, приблизительно равная $\rho c_p (T_{пер} - T_\infty) \sqrt{\varkappa \tau'}$. Следовательно, добавочная плотность теплового потока q' составит

$$q' = \text{const} \frac{c_p \rho (T_{пер} - T_\infty) \sqrt{\varkappa \tau'}}{\tau'}.$$

Подставив сюда значение τ' из приведенного выше уравнения теплового баланса и значение $a_{отр}$ из формулы (12.63), получим

$$q' = \text{const} \sqrt{\frac{c_p \rho \lambda g (\rho - \rho'')}{\rho'' \sigma r}} \sqrt{q^{кр}} (T_{пер} - T_\infty).$$

Соответственно этому полный поток теплоты, равный $q^{кр} + q'$, составит

$$q^{кр}_{нед} = q^{кр} \left\{1 + \text{const} \frac{\sqrt{c_p \rho \lambda}}{\rho'' r} \left(\frac{g (\rho - \rho'')}{\sigma}\right)^{1/4} \left[\frac{2g (\rho - \rho'')}{\rho''^2}\right]\right\}^{-1/8}. \qquad (12.70)$$

Эта формула иным путем была впервые получена Зубером; константа в ней равна 5,3. Более точную формулу для $q^{кр}_{нед}$ можно получить, если воспользоваться для $a_{отр}$ уравнением (12.50), а не формулой (12.63).

Пленочное кипение. Рассмотрим теплообмен при устойчивом пленочном кипении на вертикальной поверхности нагрева, которая представляет собой пластину достаточно больших размеров. Уравнение установившегося движения пара (в покрывающей поверхность пластины паровой пленке) имеет вид (ось OX направлена вверх, а ось OZ—по нормали к поверхности нагрева)

$$w''_z \frac{\partial w''}{\partial z} = \nu'' \frac{\partial^2 w''}{\partial z^2} + g (\rho - \rho'')$$

(поскольку при установившемся движении $w''_x = w'' = \text{const}$), где $g (\rho - \rho'')$— подъёмная сила, действующая на пар со стороны окружающей жидкости.

Если принять, что движение пара происходит только вдоль поверхности нагрева, т. е. $w''_z = 0$, то

$$0 = \nu'' \frac{\partial^2 w''}{\partial z^2} + g (\rho - \rho'')$$

и, следовательно,

$$w'' = C_1 z - \frac{g (\rho - \rho'')}{2\nu'} z^2 + C_2.$$

Константы C_1 и C_2 определяются из условия отсутствия скольжения пленки на поверхности нагрева ($\partial w''/\partial z = 0$ при $z = 0$) и пренебрежимо малой скорости пара при $z = \delta$ (т. е. на наружной границе «пленка—жидкость»), что дает

$$C_1 = \frac{g (\rho - \rho'') \delta}{2\nu''}; \quad C_2 = 0.$$

Таким образом,

$$w'' = \frac{g (\rho - \rho'')}{2\nu''} (\delta z - z^2),$$

где δ — функция z.

Среднемассовая скорость пара

$$\bar{w}'' = \frac{1}{\delta} \int_0^\delta w'' \, dz = \frac{g (\rho - \rho'')}{12\nu''} \delta^2.$$

К пленке пара с единицы поверхности нагрева подводится теплота

$$q = \lambda'' \frac{T_{пер} - T_s}{\delta},$$

где $T_{пер}$ — есть температура жидкости у поверхности нагрева.

Эта теплота при установившемся процессе затрачивается на парообразование; так как в единицу времени через поперечное сечение пленки протекает масса пара, равная на единицу ширины пластины $\rho''\overline{w}''\delta$, то согласно уравнению теплового баланса

$$\int_{x_0}^{x} q\,dx = \frac{rg(\rho-\rho'')\rho''}{12\nu''}\delta^3,$$

где x_0 — расстояние от переднего края пластины до точки, в которой скорость пара на поверхности пластины принимает постоянное значение; для упрощения в дальнейшем принимаем $x_0 = 0$.

Заменив q на $\lambda''(T_{пер} - T_s)/\delta$, получим следующее выражение для толщины пленки:

$$\delta = \sqrt[4]{\frac{12\nu''\lambda''(T_{пер}-T_s)}{g\rho''(\rho-\rho')r}}\,x.$$

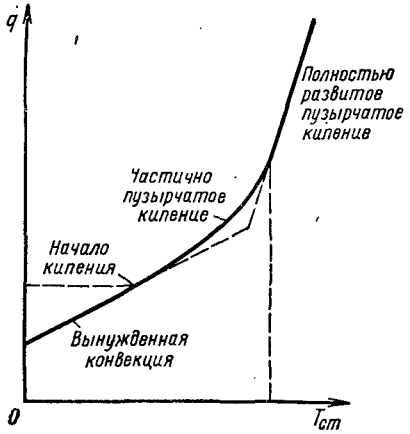


Рис. 12.7. Теплообмен при частично пузырчатом кипении

Соответственно местный коэффициент теплоотдачи

$$\alpha = \frac{q}{T_{пер}-T_s}\cdot\frac{\lambda}{\delta}$$

составит

$$\alpha = \sqrt[4]{\frac{g\lambda''^3\rho''(\rho-\rho'')r}{12\nu''(T_{пер}-T_s)x}}.$$

Средний коэффициент теплоотдачи $\bar{\alpha} = \frac{1}{L}\int_0^L \alpha\,dx$ есть

$$\bar{\alpha} = \frac{2}{3}\sqrt{\frac{g\lambda''^3\rho''(\rho-\rho'')r}{3\nu''(T_{пер}-T_s)L}}, \quad (12.71)$$

где L — высота области пленочного кипения.

Кипение в потоке жидкости. Предположим для определенности, что жидкость течет по трубе, температура стенок которой постоянна. Характер теплообмена между жидкостью и стенками трубы показан на рис. 12.7. Пока температура стенок трубы ниже температуры кипения жидкости в данном сечении, теплообмен происходит по законам конвективной теплоотдачи.

С повышением температуры может оказаться, что температура стенок станет равной температуре кипения жидкости в каком-либо сечении трубы; так как давление жидкости снижается вдоль трубы, то это сечение будет тем ближе к началу трубы, чем больше температура стенок. За этим сечением жидкость окажется в перегретом состоянии, вследствие чего на стенках трубы начнется образование паровых пузырьков, которых будет тем больше, чем выше степень перегрева.

Пузырчатое кипение жидкости приводит к возрастанию плотности теплового потока, тем большему, чем больше степень перегрева. Это возрастание продолжается до тех пор, пока не будет достигнута критическая плотность теплового потока, после чего движение становится неустойчивым и только затем, по достижении определенной степени перегрева, приобретет снова устойчивый характер. Однако теперь кипение жидкости будет уже не пузырчатым, а пленочным.

Полностью развитое пузырчатое кипение характеризуется независимостью величины теплового потока от скорости движения жидкости. Другими словами, влияние вынужденной конвекции здесь настолько незначительно, что теплообмен определяется только закономерностями роста паровых пузырьков, совпадающими в основном с тем, что имеет место при кипении

в большом объеме. Поэтому теплообмен при полностью развитом пузырчатом кипении движущейся жидкости описывают часто уравнением, аналогичным уравнению (12.57):

$$\alpha = K' q^{n''},$$

где $n'' \leqslant 0{,}7$.

Величина теплообмена при устойчивом пленочном кипении в потоке жидкости может быть установлена сравнительно простым путем. Рассмотрим для простоты плоскую поверхность нагрева. Тогда для установившегося ламинарного течения пара в паровой пленке имеем (в пренебрежении действием силы тяжести) следующее уравнение:

$$w_x'' \frac{\partial w_x''}{\partial x} + w_z'' \frac{\partial w''}{\partial z} = \nu'' \frac{\partial^2 w''}{\partial z^2} - \frac{1}{\rho''} \cdot \frac{\partial p}{\partial x}.$$

Скорость пара на поверхности нагрева, т. е. при $z = 0$, равняется нулю (скольжение пара отсутствует), а на границе раздела с жидкостью, т. е. при $z = \delta$, равняется скорости жидкости w_0; поэтому $w_x'' = w''(z)$, $w_z'' = 0$. С другой стороны, при плоском течении $\partial p/\partial x = 0$; поэтому из уравнения движения имеем $\partial^2 w''/\partial z^2 = 0$, т. е. $w'' = C_1 z + C_2$.

При отсутствии скольжения $C_2 = 0$, а $C_1 = w_0/\delta$ (где w_0 — скорость жидкости на границе пленки).

Таким образом,

$$w'' = \frac{w_0}{\delta} z.$$

Среднемассовая скорость пара

$$\bar{w}'' = \frac{1}{\delta} \int_0^{\delta} w'' \, dz = \frac{w_0}{2}.$$

Так как при установившемся процессе вся отводимая от поверхности нагрева теплота расходуется на парообразование, то согласно уравнению теплового баланса

$$\int_0^x q \, dx = \rho'' \bar{w}'' r \delta.$$

Подставив сюда значение $q = \lambda''(T_{cm} - T_s)/\delta$ и $w'' = 0{,}5 w_0$, получим

$$\lambda'' \frac{T_{cm} - T_s}{\delta} x = \frac{1}{2} \rho'' r w_0 \delta.$$

Отсюда следует

$$\delta = \sqrt{\frac{2\lambda''(T_{cm} - T_s)}{\rho'' r w_0} x}.$$

Местный коэффициент теплоотдачи $\alpha = q/(T_{cm} - T_s)$ составит

$$\alpha = \sqrt{\frac{\lambda'' \rho'' r w_0}{2(T_{cm} - T_s) x}}.$$

Соответственно средний коэффициент теплоотдачи

$$\bar{\alpha} = \frac{2}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{\lambda'' \rho'' r w_0}{2(T_{cm} - T_s) L}}, \qquad (12.72)$$

где L — длина области пленочного кипения.

Формула (12.72) может быть использована и для трубы, если L заменить на D; это будет ясно, если учесть, что при гидродинамической и тепловой стабилизации величина L должна быть пропорциональна D.

По опытам Бромли формула (12.72) справедлива для кипения текущей по трубе жидкости, если $w_0/gD^{1/2} = 2$; числовой коэффициент в правой части равен 2,7.

Рассмотрим теперь условия возникновения кризиса при турбулентном течении жидкости.

Ясно, что паровые пузырьки (образование которых на поверхности нагрева в большом количестве приводит в результате их слияния к появлению кризиса) должны иметь размеры, меньшие толщины низкого вязкого подслоя $\delta_п$; в противном случае эти пузырьки подвергались бы действию турбулентных пульсаций и сносились бы последними с поверхности нагрева (возможно также, что величина $\delta_п$ коррелирует определенным образом с диаметром паровых пузырьков).

Очевидно также, что влияние силы тяжести на кризис кипения при вынужденном течении жидкости несущественно (как вообще несущественно влияние силы тяжести на движение жидкости при значительных скоростях последней). В этом заключается основное отличие кризиса кипения при вынужденном движении жидкости от кризиса кипения в большом объеме. Доказательством малого влияния силы тяжести служит тот факт, что кризис кипения развивается в данных условиях при любом как горизонтальном, так и вертикальном положениях поверхности нагрева (трубы) [1].

Явление кризиса кипения при вынужденной конвекции заключается в нарушении устойчивости движения жидкости и пара; его физическая природа та же, что и при кипении в большом объеме. Однако при вынужденном движении явление носит более сложный характер, так как пар отводится от поверхности нагрева в условиях движущейся в заданном направлении жидкости.

Для определения степени устойчивости движения на границе «пар—жидкость» следует исходить из тех же соображений, которые были развиты ранее для случая кипения в большом объеме, и в частности, использовать соотношение (12.58), в котором член $kg(\rho - \rho'')/(\rho + \rho'')$, обусловленный влиянием силы тяжести, следует отбросить. Таким образом, выражение для циклической частоты ω развивающихся на поверхности раздела «пар—жидкость» возмущений имеет вид

$$\omega = \frac{\rho w + \rho'' w''}{\rho + \rho''} \pm \sqrt{\frac{\sigma k^3}{\rho + \rho''} - \frac{k^2 \rho \rho'' (-w + w'')^2}{(\rho + \rho'')^2}}.$$

Из этого видно, что значения ω будут вещественны, если

$$\sigma k \geqslant \frac{\rho \rho'' (-w + w'')^2}{\rho + \rho''}.$$

Предельное значение относительной скорости пара

$$w''_{пр} - w = \sqrt{\sigma k \frac{\rho + \rho''}{\rho \rho''}}.$$

Величина $k = 2\pi/\lambda_к$, где $\lambda_к$ — длина волны распространяющихся по поверхности раздела капиллярных волн, по порядку величины $\lambda_к$ равняется удвоенному диаметру парового пузырька, т. е. $\lambda_к \backsim 4a$.

Радиус a парового пузырька может быть оценен из баланса действующих на паровой пузырек сил. С одной стороны, это сила поверхностного натяжения, приложенная к линии сечения парового пузырька плоскостью, проведенной через центр пузырька перпендикулярно оси трубы, и равная $2\pi a\sigma$; с другой — сила гидродинамического давления жидкости, определяемая перепадом давления между передней и задней поверхностями пузырька

[1] Влияние направления течения на кризис было экспериментально исследовано Барнеттом (см. Тонг. Л., Теплоотдача при кипении и двухфазное течение. М., «Мир», 1969).

и пропорциональная $a^2 \frac{dp}{dx} a \sim \frac{a^3}{D} \rho w^{*2}$, где w^* — динамическая скорость, D — диаметр трубы.

Следовательно, так как порядок величины скорости жидкости в вязком подслое равен w^*, то имеем

$$a \sim \sqrt{\frac{\sigma D}{\rho w^{*2}}}.$$

Это же выражение для a может быть, понятно, получено из энергетических соображений.

Подставим теперь в выражение для предельной скорости пара найденное значение a. Так как $w'' \gg w \gg w^*$, то

$$w''_{np} \sim \sqrt{\frac{(\rho + \rho'') \sqrt{\sigma}\, w^*}{\rho'' \sqrt{\rho} \sqrt{D}}}.$$

Предельная скорость w''_{np} пара связана с критической плотностью $q^{кр}$ теплового потока, как это было выяснено при рассмотрении кризиса при кипении в большом объеме, соотношением

$$q^{кр} \sim \rho'' r w''_{np}.$$

Динамическая скорость w^* пропорциональна $\sqrt{\xi}\, \overline{w}$, где ξ — коэффициент сопротивления обтекаемой поверхности, а $\overline{w}$ — средняя скорость течения жидкости. Таким образом,

$$q^{кр} = \text{const}\, r \sqrt{\frac{\rho'' (\rho + \rho'') \sqrt{\sigma}}{\sqrt{\rho D}}} \sqrt[4]{\xi} \sqrt{\overline{w}}. \qquad (12.73)$$

Отсюда следует, что критическая плотность теплового потока при кипении жидкости в условиях вынужденной конвекции пропорциональна корню квадратному из средней скорости течения жидкости, корню четвертой степени из коэффициента местного (т. е. в точке кризиса) сопротивления, а также произведению $r \sqrt{\rho'' (\rho + \rho'') \sqrt{\frac{\sigma}{\rho D}}}$.

Формула (12.73) относится к жидкости, не содержащей пара. Если паросодержание x не равняется нулю, то в выражении для w''—w и a величина ρ должна быть заменена на $\rho (1 - x) + \rho'' x$.

Часть третья. ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Глава 13. **Химическое равновесие**

13.1. Основные понятия. 13.2. Химические реакции. 13.3. Закои действующих масс. 13.4. Максимальная работа реакции.

Глава 14. **Растворы**

14.1. Условия равновесия в растворах. 14.2. Идеальные растворы. 14.3. Разбавленные растворы. 14.4. Критические состояния. 14.5. Диаграмма состояния двойного раствора.

13.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Предмет химической термодинамики. Химическая термодинамика изучает системы, состав которых меняется в зависимости от условий, в которых находится система. Другими словами, в химической термодинамике рассматриваются системы, состоящие из нескольких веществ (компонентов) с переменной массой.

Возможны два типа систем с переменной массой. К первому из них относятся системы, в которых масса компонента не является постоянной вследствие химических реакций, приводящих к образованию новых веществ. Вторым типом систем с переменной массой являются системы, в которых каждый из компонентов распределен по различным фазам, но общая масса данного компонента является постоянной; в этом случае переменной является масса любой из фаз. Примером подобных систем являются смеси и растворы.

Несмотря на различие обоих типов термодинамических систем с переменной массой, математический аппарат, используемый для описания происходящих в этих системах процессов, является одним и тем же.

Парциальные величины. Особенностью используемого в химической термодинамике математического аппарата является применение так называемых парциальных величин, представляющих собой экстенсивные термодинамические величины, отнесенные к одному молю или даже к одной молекуле; поэтому эти величины называют парциальными мольными или молекулярными.

Основными парциальными молекулярными величинами являются следующие: парциальный молекулярный объем, представляющий собой изменение объема системы при добавлении к системе одной молекулы j-го компонента:

$$v_0^{(j)} = \left(\frac{\partial V}{\partial N_j}\right)_{p,\ T,\ N_{k\neq j}}, \tag{13.1}$$

где v — общий объем системы; N_j — число молекул j-го компонента системы:

парциальная молекулярная энтропия

$$s_0^{(j)} = \left(\frac{\partial S}{\partial N_j}\right)_{p,\ T,\ N_{k\neq j}}; \tag{13.2}$$

парциальная молекулярная внутренняя энергия

$$u_0^{(j)} = \left(\frac{\partial U}{\partial N_j}\right)_{p,\ T,\ N_{k\neq j}}; \tag{13.3}$$

парциальная молекулярная энтальпия

$$i_0^{(j)} = \left(\frac{\partial I}{\partial N_j}\right)_{p,\ T,\ N_{k\neq j}}; \tag{13.4}$$

парциальная молекулярная энергия Гиббса

$$f_0^{(j)} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N_j}\right)_{p,\ T,\ N_{k\neq j}}, \tag{13.5}$$

причем

$$f_0^{(j)} = i_0^{(j)} - Ts_0^{(j)},$$

Химический потенциал, отнесенный к одной молекуле, совпадает с молекулярной энергией Гиббса:

$$\varphi^{(j)} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N_j}\right)_{p,\ T,\ N_{k \neq j}} = i_0^{(j)} - T s_0^{(j)}. \qquad (13.6)$$

Общее выражение для химического потенциала. В химической термодинамике принимается, что химический потенциал j-го компонента выражается следующей простой формулой:

$$\varphi^{(j)}\ (p, T, z_1, z_2 \ldots) = \varphi^{0\ (j)}\ (p, T) + RT \ln z^{(j)}, \qquad (13.7)$$

где $\varphi^{0\ (j)}$ — значение химического потенциала j-го компонента, взятого в отсутствии других компонентов при температуре и давлении, равных соответственно температуре и общему давлению смеси (раствора), и находящегося в том же агрегатном состоянии, что и в смеси (растворе), $z^{(j)}$ — мольная концентрация j-го компонента.

Уравнение (13.7) легко получается для смеси, состоящей из идеальных газов. Однако оно применимо, с достаточной степенью приближения, и для реальных смесей. В случае химически реагирующих газов это объясняется тем, что вклад в $\varphi^{(j)}$, обусловленный химическими связями и равный $\varphi^{0\ (j)}$, значительно больше вклада, связанного с вандерваальсовским или ионным взаимодействием, и поэтому последний можно принимать таким же, как и для идеальных газов. В случае нейтральных растворов формула (13.7) определяет химический потенциал растворителя, если раствор является разбавленным. Для растворов веществ, состоящих из сходных молекул, (в частности, для смесей изотопов) формула (13.7) удовлетворяется с высокой степенью точности. К растворенному веществу формула (13.7) неприменима. Химический потенциал растворенного вещества в случае нейтрального разбавленного раствора

$$\varphi = \psi + RT \ln z,$$

где

$$\psi\ (p,\ T) = \varphi^0\ (p,\ T) + f_\Sigma$$

есть химический потенциал вещества в растворе.

Дополнительный член к φ^0, обозначенный через f_Σ, можно приближенно рассматривать как энергию Гиббса, полученную молекулой растворенного вещества при переходе в раствор.

Потенциал ψ зависит от свойств как растворенного вещества, так и растворителя.

Уравнение Гиббса—Дюгема. Не все химические потенциалы составляющих систему компонентов являются независимыми. Чтобы убедиться в этом, рассмотрим энергию Гиббса Φ системы, состоящей из n компонентов. Энергия Гиббса является функцией термических параметров p, T и массы (или, что то же самое, числа кмолей либо числа молей) каждого из компонентов:

$$\Phi = \Phi\ (p, T, M^{(1)}, M^{(2)}, \ldots M^{(n)}).$$

Поскольку Φ является экстенсивной величиной, то увеличение массы системы в m раз при неизменных значениях p, T и концентрации каждого из компонентов приведет к такому же увеличению Φ, т. е.

$$\Phi_{(m)}\ (p, T, mM^{(1)}, mM^{(2)}, \ldots mM^{(n)}) = m\Phi\ (p, T, M^{(1)}, M^{(2)}, \ldots M^{(n)}).$$

Дифференцируя обе части этого равенства по m, получим

$$\sum_{j=1}^{n} M^{(j)} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial M^{(j)}}\right)_{p,\ T,\ M^{(1)}, \ldots M^{(k \neq j)}} = \Phi\ (p, T, M^{(1)}, \ldots M^{(n)}).$$

Но

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial M^{(j)}}\right)_{p,\ T,\ M^{(1)}\ \ldots\ M^{(k\neq j)}}$$

есть молекулярный химический потенциал j-го компонента $\varphi_{\mu}^{(j)}$.

Таким образом,

$$\Phi = \sum M^{(j)} \varphi_{\mu}^{(j)}. \tag{13.8}$$

Из выражения (13.8) далее следует, что

$$d\Phi = \sum_{j=1}^{n} \left(M^{(j)}\, d\varphi_{\mu}^{(j)} + \varphi_{\mu}^{(j)}\, dM^{(j)}\right),$$

но

$$d\Phi = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_T dp + \sum_{j=1}^{n} \frac{\partial \Phi}{\partial M^{(j)}}\, dM^{(j)} =$$

$$= -S dT + V\, dp + \sum_{j=1}^{n} \varphi_{\mu}^{(j)}\, dM^{(j)}.$$

Из сопоставления полученных выше обоих выражений для $d\Phi$ находим, что

$$-S\, dT + V\, dp = \sum_{j=1}^{n} M^{(j)}\, d\varphi_{\mu}^{(j)}. \tag{13.9}$$

При постоянных p и T

$$\sum_{j=1}^{n} M^{(j)}\, d\varphi_{\mu}^{(j)} = 0. \tag{13.10}$$

Соотношение (13.9) называется уравнением Гиббса—Дюгема; оно связывает значения мольных химических потенциалов и число кмолей, составляющих смесь компонентов.

13.2. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Химическое равновесие. Во всякой смеси, состоящей из химически реагирующих веществ или компонентов, развиваются химические реакции, в результате которых смесь рано или поздно приходит в состояние равновесия, называемое *химическим равновесием*. В состоянии химического равновесия количество каждого из участвующих в реакции веществ с течением времени не меняется.

Любая химическая реакция может происходить как в прямом, так и в обратном направлениях.

Так, например, реакция

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$$

может протекать как в направлении образования аммиака NH_3 из азота N_2 и водорода H_2 (прямая реакция), так и в направлении распада, или диссоциации, NH_3 на H_2 и N_2 (обратная реакция). Пусть, например, вначале в смеси имелись лишь азот и водород, а аммиак отсутствовал. Тогда начальным этапом будет образование NH_3 из N_2 и H_2, т. е. прямая реакция. С течением времени количество исходных веществ, т. е. N_2 и H_2, уменьшится а количество продукта реакции NH_3 увеличится. Соответственно этому скорость прямой реакции, т. е. количество образующегося в единицу времени аммиака, вследствие уменьшения количества исходных реагирующих веществ будет убывать. Наряду с этим начнется обратная реакция распада NH_3 на N_2 и H_2, причем скорость этой реакции, т. е. количество распадающегося в единицу времени NH_3, будет возрастать по мере увеличения количества NH_3.

Таким образом, по мере развития процесса скорость прямой реакции уменьшается, а скорость обратной реакции возрастает. В некоторый момент времени скорости обеих реакций станут одинаковыми, т. е. в единицу времени будет столько же образовываться NH_3, сколько будет его распадаться. Начиная с этого момента, состав газовой смеси и параметры ее не будут меняться — смесь будет находиться в состоянии химического равновесия.

Химическое равновесие является подвижным, или динамическим равновесием, устанавливающимся в результате двусторонней реакции при равенстве скоростей протекания прямой и обратной реакций.

Состояние химического равновесия определяется только параметрами системы и не зависит от того, каким образом происходила реакция. Для обоих направлений реакции (прямой и обратной реакций) состояние химического равновесия одно и то же.

Стехиометрическая формула и координата реакции. Всякая химическая реакция обозначается стехиометрической формулой

$$\sum_{j=1}^{n} \nu_j B^{(j)} = 0, \tag{13.11}$$

которая выражает тот факт, что различные вещества химически реагируют друг с другом в строго эквивалентных количественных соотношениях, определяемых их валентностью. Здесь $B^{(1)}$, $B^{(2)}$, . . ., $B^{(n)}$ — химические символы реагирующих веществ, а коэффициенты ν_1, ν_2, . . ., ν_n — целые положительные или отрицательные числа, равные (с точностью до общего множителя) убыли числа кмолей реагирующих веществ:

$$\frac{M_0^{(1)} - M_\tau^{(1)}}{\nu_1} = \frac{M_0^{(2)} - M_\tau^{(2)}}{\nu_2} = \frac{M_0^{(j)} - M_\tau^{(j)}}{\nu_j} = \ldots = \frac{M_0^{(n)} - M_\tau^{(n)}}{\nu_n}, \tag{13.12}$$

где $M_0^{(j)}$ — начальное или исходное (т. е. до реакции) число кмолей j-го вещества, $M_\tau^{(j)}$ — число кмолей этого вещества через некоторое время после начала химической реакции. Например, в рассмотренной выше реакции образования аммиака $\nu_{N_2} = 1$, $\nu_{H_2} = 3$, $\nu_{NH_3} = -2$.

Обозначим каждое из отношений в уравнении (13.12) через X; тогда

$$M_\tau^{(j)} - M_0^{(j)} = \nu_j X. \tag{13.13}$$

Величину X называют *координатой реакции*, а также *степенью полноты реакции*. В начале реакции $X = 0$, а в состоянии химического равновесия

$$X = \frac{M^{(j)} - M_0^{(j)}}{\nu_j},$$

где $M^{(j)}$ — число кмолей j-го компонента в равновесном состоянии.

Из уравнения (13.13) следует, что за время $d\tau$ изменение количества молей 1, 2, . . ., j, . . ., n компонентов в результате реакции составляет:

$$\begin{aligned} dM_\tau^{(1)} &= \nu_1 \, dX; \\ &\cdots\cdots\cdots \\ dM_\tau^{(j)} &= \nu_j \, dX; \\ &\cdots\cdots\cdots \\ dM_\tau^{(n)} &= \nu_n \, dX. \end{aligned}$$

Величина $dM_{пр\tau}/d\tau = \nu_{пр} \, dX/d\tau$ (где индекс «*пр*» относится к продуктам реакции) представляет собой скорость прямой реакции, а величина $\nu_{ре} \, dX/d\tau$ (где индекс «*ре*» относится к исходным реагентам) — скорость обратной реакции.

Если реакция происходит при постоянных V и T или p и T, то изменение энергии Гельмгольца и соответственно энергии Гиббса будет, как легко убедиться, следующим:

$$dF = \sum_{j=1}^{n} \varphi_{\mu}^{(j)} \nu_j \, dX; \quad d\Phi = \sum_{j=1}^{n} \varphi_{\mu}^{(j)} \nu_j \, dX. \tag{13.14}$$

Тепловой эффект реакции. Химические реакции сопровождаются выделением или поглощением теплоты. В первом случае, т. е. при выделении теплоты, реакции называют *экзотермическими*, во втором — *эндотермическими*. Под тепловым эффектом реакции Q понимают количество теплоты, выделяющейся (или поглощающейся) в результате данной реакции, когда реакция протекает при постоянстве двух параметров состояния (T и V или T и p) при условии, что полезная внешняя работа L' (в случае постоянных V и T это будет работа, не связанная с изменением объема) не производится, т. е. $L' = 0$.

Величину Q относят обычно к 1 *кмоль* образующихся продуктов реакции и считают положительной, если теплота при реакции выделяется, и отрицательной, если теплота поглощается.

Согласно первому началу термодинамики тепловой эффект реакции при постоянных T и V

$$Q_V = U_1 - U_2, \tag{13.15}$$

а при постоянных T и p

$$Q_p = I_1 - I_2, \tag{13.16}$$

где U_1 и I_1 — соответственно внутренняя энергия и энтальпия исходных реагентов; U_2 и I_2 — соответственно внутренняя энергия и энтальпия конечных продуктов реакции.

Разности $U_1 - U_2$ и $I_1 - I_2$ согласно стехиометрической формуле реакции равняются соответственно

$$\sum \nu_j U_{\mu}^{(j)} \text{ и } \sum \nu_j I_{\mu}^{(j)}, \tag{13.17}$$

поэтому

$$Q_V = \sum \nu_j U_{\mu}^{(j)}; \quad Q_p = \sum \nu_j I_{\mu}^{(j)}.$$

Так как U и I — функции состояния, то тепловой эффект реакции Q_V или Q_p вполне определяется начальным и конечным состояниями системы.

Из этого следует, что *тепловой эффект сложной реакции, состоящий из нескольких последовательно происходящих промежуточных реакций или стадий, не зависит от того, через какие промежуточные стадии проходила реакция, и равняется сумме тепловых эффектов всех составляющих реакций.*

Независимость теплового эффекта реакции от пути перехода была установлена впервые русским академиком Г. Г. Гессом (1840 г.) и носит название *закона Гесса*.

Закон Гесса, как это ясно из предыдущего, является следствием первого начала термодинамики и представляет собой выражение этого начала для превращений энергии в химических реакциях. Исторически закон Гесса был открыт до того, как был сформулирован закон сохранения энергии.

Тепловой эффект реакции в зависимости от параметров состояния имеет различное значение (вообще не равное нулю при $T = 0$). Чтобы найти температурную зависимость Q, продифференцируем выражение для Q_V и Q_p по T соответственно при $V = \text{const}$ и $p = \text{const}$; тогда

$$\left(\frac{\partial Q_V}{\partial T}\right)_V = \sum \nu_j C_{V\mu}^{(j)}; \quad \left(\frac{\partial Q_p}{\partial T}\right)_p = \sum \nu_j C_{p\mu}^{(j)}. \tag{13.18}$$

Отсюда следует, что тепловой эффект реакции возрастает или убывает с температурой в зависимости от знака $\sum \nu_j C_{V\mu}^{(j)}$ и $\sum \nu_j C_{p\mu}^{(j)}$, или, что то же

самое, от знака разности теплоемкостей системы $C_{V\mu}$ или $C_{p\mu}$ в конечном и начальном состояниях, т. е. до и после реакций.

Если в результате химической реакции производится полезная внешняя работа, то количество выделяющейся при реакции теплоты будет, как это следует из общего уравнения (2.9), меньше теплового эффекта реакции на величину произведенной полезной внешней работы L':

$$Q = I_1 - I_2 + \int V\,dp - L'.$$

Пусть, например, реакция происходит при постоянных p и T; тогда — $\int_1^2 V\,dp = 0$, $I_1 - I_2 = Q_p$ и поэтому

$$Q = Q_p - L'.$$

Химические реакции приводят к изменению химической энергии реагирующих веществ. Так как изменение химической энергии какого-либо вещества равно произведению его мольного химического потенциала φ_μ на изменение числа кмолей вещества, то изменение химической энергии в результате химической реакции равняется $\sum \varphi_\mu^{(j)} \nu_j\,dX$.

Химическая энергия данного вещества численно равняется теплоте образования его из составных частей (простых веществ).

В табл. 13.1 приведена теплота образования некоторых соединений.

Таблица 13.1

Стандартная теплота образования и сгорания некоторых соединений
($p = 0{,}981$ *бар* и $t = 25°$ С)

Вещество	$Q_{p\mu}$ в *ккал/кмоль*		Вещество	$Q_{p\mu}$ в *ккал/кмоль*	
	образования	сгорания		образования	сгорания
CO (газ)	26 416	—	CH_4 (газ)	17 889	212 790
CO_2 »	94 052	—	C_2H_2 »	54 228	310 600
H_2O »	57 798	—	CH_3OH (жидкость) . .	57 000	173 600
H_2O (жидкость)	68 317	—	C_2H_5OH » . . .	66 350	326 660
NH_3 (газ)	10 980	—			

Пример. В качестве примера, иллюстрирующего применение закона Гесса, вычислим тепловой эффект реакции неполного сгорания углерода (при $p = 981$ *бар* и $t = 25°$ С):

$$2C + O_2 = 2CO,$$

которая прямому термохимическому измерению (из-за одновременного образоваиия CO_2) недоступиа. Для вычисления теплового эффекта воспользуемся данными о теплоте следующих реакций:

$$2CO + O_2 = 2CO_2;\ Q_{p\mu} = 26\,417\ \textit{ккал/кмоль};$$

$$C + O_2 = CO_2;\ Q_{p\mu} = 94\,052\ \textit{ккал/кмоль},$$

происходящих в тех же условиях.

Мысленно представим себе, что образование CO_2 из C и O_2 идет следующим образом. Вначале происходит соединение C и O_2 с образованием CO, после чего CO, соединяясь с O_2, дает CO_2. Ясно, что общий тепловой эффект будет равен сумме тепловых эффектов $Q_{p\mu}^{2C+O_2}$ и $Q_{p\mu}^{2CO+O_2}$ составляющих реакций.

Так как этот процесс эквивалентеи основной реакции образования CO_2 из C и O_2, то тепловые эффекты их должны быть равны, т. е.

$$Q_{p\mu}^{C+O_2} = Q_{p\mu}^{2C+O_2} + Q_{p\mu}^{2CO+O_2},$$

откуда следует, что

$$Q_{p\mu}^{2C+O_2} = Q_{p\mu}^{C+O_2} - Q_{p\mu}^{2CO+O_2} = 94\,052 - 26\,416 = 67\,636\ \textit{ккал/кмоль}.$$

Сродство химической реакции. Приложение термодинамики к химическим реакциям дает возможность установить направление реакции и условия химического равновесия.

Основной вопрос, на который прежде всего должна дать ответ термодинамика, состоит в следующем: возможна или невозможна данная реакция. Совокупность химических и физических факторов, обусловливающих возможность осуществления в данной системе химической реакции между несколькими веществами, называют *химическим сродством* реакции. Другими словами, химическим сродством называется величина, определяющая термодинамическую возможность (и направление) протекания данной реакции; она характеризует способность различных веществ соединяться друг с другом.

Чтобы установить меру химического сродства, вспомним, что во всякой изотермической системе при установлении равновесия энергия Гельмгольца или энергия Гиббса системы в зависимости от того, является ли неизменным объем системы или давление, убывает, достигая в состоянии равновесия минимума. Поэтому в любой системе, имеющей постоянные значения T и V или T и p, возможны лишь те химические реакции, которые приводят к уменьшению энергии Гельмгольца или энергии Гиббса системы.

Следовательно, мерой химического сродства вступающих в реакцию веществ являются:

а) в системе, температура T и объем V которой не меняются, убыль энергии Гельмгольца системы F, т. е. разность энергий Гельмгольца системы до и после реакции,

$$F_{исх} - F_{кон} = -\sum \nu_j F_\mu^{(j)};$$

б) в системе, находящейся под постоянным давлением p и имеющей постоянную температуру T, разность значений энергии Гиббса системы Φ до и после реакции

$$\Phi_{исх} - \Phi_{кон} = -\sum \nu_j \varphi_\mu^{(j)}.$$

Таким образом, сродство химической реакции

$$A = -\sum \nu_j \varphi_\mu^{(j)}. \qquad (13.19)$$

При обратимом изотермическо-изохорическом процессе убыль энергии Гельмгольца системы, а при обратимом изотермическо-изобарическом процессе убыль энергии Гиббса системы равна согласно данным раздела 4.1 максимальной полезной внешней работе L'. Поэтому можно также сказать, что мерой химического сродства участвующих в реакции веществ является максимальная полезная работа, которая может быть произведена над внешним объектом работы в результате химической реакции между этими веществами при обратимом ее проведении.

Обратимое проведение реакции. Если разность $F_1 - F_2$ или $\Phi_1 - \Phi_2$ положительна (т. е. $A > 0$), то прямая реакции при данных условиях (при заданных T и V или T и p) осуществима, причем способность веществ к реакции друг с другом будет тем больше, чем больше величина этой разности. Другими словами, в этом случае реакция идет спонтанно слева направо. Если разность $F_1 - F_2$ или $\Phi_1 - \Phi_2$ отрицательна, т. е. $A < 0$, то более вероятной является обратная реакция, однако и прямая реакция в этих условиях тоже происходит. Это ясно из того, что F (или Φ) в состоянии химического равновесия меньше F_1 и F_2 (или Φ_1 и Φ_2), и поэтому, если взять чистые исходные или конечные вещества, реакция между ними обязательно произойдет (напомним, что индекс «1» относится к исходным реагентам, а «2» — к конечным продуктам реакции).

Полученные результаты могут быть изображены графически. Для этого построим зависимость F или Φ от координаты реакции X при постоянных V и T или p и T. На левой вертикальной оси откладываются значения энергии

Гельмгольца F или энергии Гиббса Φ исходных реагирующих веществ, а на правой вертикальной оси — те же величины для конечных продуктов реакции.

Зависимость энергии Гельмгольца или энергии Гиббса от координаты реакции, а следовательно, и от состава смеси изобразится некоторой кривой, проходящей через минимум (рис. 13.1).

Точка минимума этой кривой, определяемая условием $\left(\frac{\partial \Phi}{\partial X}\right)_{p,\ T} = 0$, соответствует химическому равновесию, а состав смеси в этой точке — равновесному составу смеси химически реагирующих веществ при данных

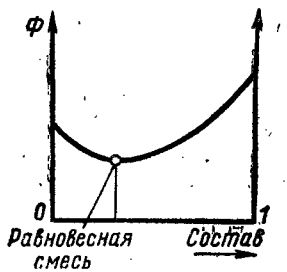


Рис. 13.1. Зависимость энергии Гиббса от состава смеси реагирующих веществ при $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$

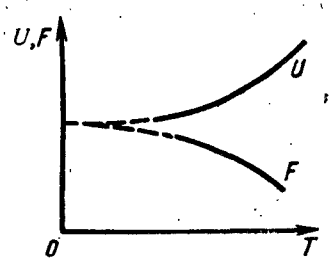


Рис. 13.2. Кривые U и F при $T \to 0$

условиях. Другие точки этой кривой отвечают состояниям смеси, отличающимся от состояния химического равновесия (само состояние смеси рассматривается при этом как внутренне-равновесное, характеризуемое вполне определенными значениями параметров, например, p и T).

Как видно из рис. 13.1, состояние химического равновесия характеризуется тем, что ни одна из концентраций реагирующих веществ как исходных, так и образующихся в результате реакции не равняется нулю.

Изменение энергии Гиббса $\Phi_2 - \Phi_1$ в результате образования 1 *кмоль* данного соединения из простых веществ при условии, что исходные простые вещества и образующиеся соединения находятся при давлении 0,981 бар, а реакция происходит при постоянной температуре, равной 25° С, называется стандартной энергией Гиббса (стандартным изобарическим потенциалом) данного вещества и обозначается через $\Delta\Phi^0_{298}$. Значения $\Delta\Phi^0_{298}$ для некоторых веществ приведены в табл. 13.2.

Таблица 13.2

Стандартные энергии Гиббса

Вещество	$\Delta\Phi^0_{298}$ в ккал/кмоль	Вещество	$\Delta\Phi^0_{298}$ в ккал/кмоль
CO_2 (газ)	—94 260	H_2 (газ)	—3940
H_2O »	—54 635	H_2 (жидкость)	—6300
H_2O (жидкость)	—56 690	O_2 (газ)	—7170
C_2H_2 (газ)	50 034	—	—

Из выражения для F следует, что при $T = \text{const}$

$$F_1 - F_2 = -\sum \nu_j U_\mu^{(j)} + T \sum \nu_j S_\mu^{(j)}.$$

При достаточно низких температурах второй член правой части мал по сравнению с первым и им можно пренебречь (рис. 13.2). Поэтому при низких температурах в качестве меры химического сродства вместо убыли энергии Гельмгольца можно брать практически равную ей убыль внутренней энергии или (так как $\sum \nu_j U_\mu^{(j)} = Q_V$) тепловой эффект реакции при $V = \text{const}$.

Из условия $F_1 - F_2 > 0$ следует, что при *низких температурах химические реакции всегда протекают в направлении уменьшения U, т. е. сопровождаются выделением теплоты.* Эта закономерность в направлении хими-

ческих реакций была впервые подмечена Бертло и носит название *принципа Бертло*.

В каждом из промежуточных состояний обратимой реакции смесь реагирующих веществ должна находиться в равновесном состоянии. Поэтому для осуществления обратимой реакции необходимо с помощью внешних источников теплоты и давления соответствующим образом изменять параметры систем так, чтобы каждое из промежуточных состояний было равновесным, а начальное и конечное состояния отвечали одинаковым значениям p и T или T и V.

Если параметры системы (т. е. p и T или T и V) не должны изменяться в ходе реакций, то для обратимого проведения реакции можно воспользоваться одним из следующих способов:

Применение катализаторов. Многие из реакций осуществляются в полной мере только в присутствии катализаторов. Допустим, что реакция протекает в газовой фазе. Для того чтобы эта реакция была обратимой, например, при постоянных T и V, произведем вначале с помощью полупроницаемых перегородок обратимое смешение реагирующих газов, после чего, добавив к смеси небольшое количество катализатора (или внеся его в смесь на малое время), вызовем реакцию между достаточно малыми количествами реагирующих веществ. Повторяя эту манипуляцию много раз можно осуществить квазистатический, т. е. обратимый, переход к состоянию химического равновесия через ряд состояний равновесия смеси, каждое из которых отличается от равновесного.

Применение полупроницаемых перегородок. Допустим, что исходные реагенты поступают в реакционный сосуд сквозь полупроницаемые перегородки, через которые продукты реакции проникать не могут. Последние, в свою очередь, могут выводиться из реакционного объема также через полупроницаемую перегородку. Если скорость поступления исходных реагентов в реакционный объем и скорость удаления из него образующих продуктов реакции отрегулированы таким образом, что состав и количество равновесной смеси в реакционном объеме при $T = \text{const}$ не меняются с течением времени, то будет осуществляться обратимая реакция в условиях $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$.

Проведение реакции в гальваническом элементе. В гальваническом элементе происходит химическая реакция между электролитом и веществом, из которого сделан положительный электрод. В результате этой реакции в замкнутой цепи элемента поддерживается постоянный ток. Если сопротивление внешней цепи настолько велико и, следовательно, сила тока настолько мала, что выделяющейся в цепи джоулевой теплотой можно пренебречь, то прохождение тока и вызванную им реакцию можно считать обратимым процессом, происходящим в условиях постоянного давления и температуры.

Условие химического равновесия. После выяснения возможности осуществления реакции необходимо установить условия химического равновесия.

Так как состояние химического равновесия не зависит от того, каким образом протекала реакция, то при выводе условий химического равновесия можно делать любые предположения о том, как происходила реакция. Примем для определенности, что реакция происходила при постоянных температуре T и давлении p. Тогда энергия Гиббса системы $\Phi\,(p, T, M^{(1)}, M^{(2)}, \ldots, M^{(n)})$, являющаяся функцией температуры T, давления p и числа кмолей $M^{(1)}, M^{(2)}, \ldots, M^{(n)}$ всех n реагирующих веществ, будет иметь в состоянии равновесия минимум, т. е. $d\Phi = 0$; так как $dp = 0$, $dT = 0$ и все dM_j пропорциональные ν_j, то

$$\sum \left(\frac{\partial \Phi}{\partial M^{(j)}}\right)_{p,\ T} \nu_j = 0$$

или

$$\sum_{j=1}^{n} \varphi_{\mu}^{(j)} \nu_j = 0. \qquad (13.20)$$

Уравнение (13.20) есть искомое условие химического равновесия.

Если одновременно протекает не одна, а несколько реакций, то в состоянии химического равновесия условие (13.20) справедливо для каждой из реакций.

13.3. ЗАКОН ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС

Константа равновесия. Условие химического равновесия (13.20) и $n-1$ уравнений, получающихся из (13.12) при $M_{\tau}^{(j)} = M^{(j)}$, содержат известные величины T, p, $M_0^{(1)}$, $M_0^{(2)}$, . . ., $M_0^{(n)}$ и n неизвестных, которыми являются количества кмолей $M^{(1)}$, $M^{(2)}$, . . ., $M^{(n)}$ реагирующих веществ в состоянии химического равновесия. Таким образом, термодинамические уравнения полностью определяют химическое равновесие и, в частности, концентрации реагирующих веществ в состоянии равновесия. Это, однако, все, что может быть вычислено на основе термодинамических соотношений. Определить скорость протекания реакции или другие кинетические характеристики с помощью этих соотношений невозможно; эти вопросы составляют содержание химической кинетики.

Чтобы из уравнений (13.20) и (13.12) вычислить количество кмолей $M^{(1)}$, $M^{(2)}$, . . ., $M^{(n)}$ (или концентрации) реагирующих веществ при химическом равновесии, необходимо знать выражения для энергии Гиббса Φ смеси в зависимости от T, p и начальные количества кмолей каждого из участвующих в реакции веществ. Рассмотрим наиболее простой случай, когда реагирующими веществами являются идеальные газы.

Энергия Гиббса смеси идеальных газов, находящейся под давлением p и имеющей температуру T, при $C_{p\mu} = \text{const}$

$$\Phi = \sum \left[(C_{p\mu}^{(j)} T + I_{\mu 0}^{(j)}) - T (C_{p\mu}^{(j)} \ln T - R_{\mu} \ln p^{(j)} + S_{\mu, 0}^{(j)}) \right] M^{(j)}.$$

Имея в виду, что $p^{(j)} = z^{(j)} p$, получим

$$\Phi = \sum \Phi_{\mu}^{(j)} (p, T) M^{(j)} + R_{\mu} T \sum M^{(j)} \ln z^{(j)},$$

где $\Phi_{\mu}^{(j)} (p, T)$ — мольная энергия Гиббса j-го газа, взятого при давлении, равном общему давлению смеси p, и температуре ее T.

Отсюда находим

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial M^{(j)}} \right)_{p, T} = \Phi_{\mu}^{(j)} (p, T) + R_{\mu} T (1 + \ln z^{(j)}) - R_{\mu} T \sum z^{(j)}$$

или, так как $\sum z^{(j)} = 1$,

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial M^{(j)}} \right)_{p, T} = \Phi_{\mu}^{(j)} (p, T) + R_{\mu} T \ln z^{(j)}.$$

Найденное значение $\left(\frac{\partial \Phi}{\partial M^{(j)}} \right)_{p, T} = \varphi_{\mu}^{(j)}$ согласуется с общим выражением (13.7) для $\varphi^{(j)}$.

Подставим значение $\varphi_{\mu}^{(j)}$ в уравнение (13.20); после некоторых преобразований получим

$$\sum \nu_j \ln z^{(j)} = -\frac{1}{R_{\mu}} \sum \nu_j \varphi_{\mu}^{(j)} (p, T).$$

Правая часть этого уравнения не зависит от концентрации реагирующих веществ и при данных p и T постоянна; ее обозначают через $\ln K$, а K называют *константой химического равновесия*:

$$\ln K = -\frac{1}{R_\mu T}\sum \nu_j \varphi_\mu^{(j)}(p, T). \qquad (13.21)$$

Из этого уравнения по известным значениям $\varphi_\mu^{(j)}$ и ν_j может быть вычислено значение K для данной реакции.

Закон действующих масс. С введением константы равновесия уравнение (13.21) принимает форму

$$[z^{(1)}]^{\nu_1}\,[z^{(2)}]^{\nu_2}\ldots[z^{(n)}]^{\nu_n} = K\,(p, T)$$

или

$$\prod_{j=1}^{n}[z^{(j)}]^{\nu_j} = K\,(p, T), \qquad (13.22)$$

где Π — знак произведения.

Уравнение (13.22) представляет собой *закон действующих масс*. Согласно этому закону в состоянии химического равновесия произведение концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях ν_j, есть величина, зависящая лишь от температуры и давления (или объема). Напомним, что для исходных веществ ν_j положительны, а для конечных продуктов реакции — отрицательны.

С увеличением константы равновесия возрастают концентрации исходных продуктов и уменьшаются концентрации конечных продуктов реакции, т. е. реакция смещается в сторону распада конечных продуктов и увеличения концентрации исходных продуктов. Наоборот, при уменьшении константы равновесия реакция смещается в направлении образования конечных продуктов, т. е. «выход» реакции возрастает.

Уравнению (13.22), выражающему закон действующих масс, можно придать несколько иной вид, если учесть, что в смеси идеальных газов $z^{(j)} = p^{(j)}/p$. Тогда

$$\prod_{j=1}^{n}[p^{(j)}]^{\nu_j} = K', \qquad (13.23)$$

где

$$K' = Kp^{\sum \nu_j}.$$

В состоянии, отличающемся при данных условиях (т. е. p и T или V и T) от равновесного, $\Pi\,[z^{(j)}]^{(\nu_j)} \neq K$, причем, как это ясно из условий равновесия, если $\Pi\,[z^{(j)}]^{(\nu_j)} > K$, преобладает прямая реакция, а при $\Pi\,[z^{(j)}]^{\nu_j} < K$ — обратная реакция.

Зависимость константы равновесия от давления и температуры. В случае реакции между идеальными газами зависимость константы равновесия от давления и температуры определяется уравнением (13.21)

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{R_\mu T}\sum_{j=1}^{n}\nu_j\left(\frac{\partial \varphi_\mu^{(j)}}{\partial p}\right)_T.$$

Но $\left(\frac{\partial \varphi_\mu^{(j)}}{\partial p}\right)_T = V_\mu^{(j)}$ (поскольку значение $\varphi_\mu^{(j)}$ относится к давлению p и температуре T, $V_\mu^{(j)} = R_\mu T/p$), поэтому

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{p}\sum \nu_j. \qquad (13.24)$$

Аналогично

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{R_\mu T^2}\sum \nu_j \varphi_\mu^{(j)} - \frac{1}{R_\mu T}\sum \nu_j \left(\frac{\partial \varphi_\mu^{(j)}}{\partial T}\right)_p.$$

Так как

$$\left(\frac{\partial \varphi_\mu^{(j)}}{\partial T}\right)_p = -S_\mu^{(j)};\quad I - TS = \Phi,$$

то

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{R_\mu T^2}\sum \nu_j T_\mu^{(j)}. \qquad (13.25)$$

Поскольку T и p в течение реакции не меняются, а в равновесном состоянии имеются все как исходные, так и конечные вещества, то $\sum \nu_j I_\mu^{(j)}$, как в этом легко убедиться, равняется разности энтальпий смеси до реакции и после нее, т. е. представляет собой тепловой эффект $Q_{p\mu}$ данной реакции; следовательно,

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = \frac{Q_{p\mu}}{R_\mu T^2}. \qquad (13.26)$$

Из уравнения (13.24) следует, что с повышением давления при $T = \text{const}$ константа химического равновесия в зависимости от знака суммы $\sum \nu_j$ может как возрастать или убывать, так и оставаться неизменной.

Если реакция идет с общим уменьшением числа кмолей (как, например, реакция соединения кислорода и водорода с образованием паров воды: $2H_2 + O_2 - 2H_2O = 0$), то $\sum \nu_j > 0$ и $(\partial \ln K/\partial p)_T < 0$, т. е. при увеличении давления количество образующихся веществ (или конечных продуктов реакций; в рассматриваемом примере H_2O) будет возрастать.

Если реакция происходит с увеличением общего числа кмолей (например, диссоциация аммиака: $2NH_3 - N_2 - 3H_2 = 0$), то $\sum \nu_j < 0$ и $(\partial \ln K/\partial p) > 0$, т. е. увеличение давления приводит к уменьшению количества образующихся продуктов реакции (N_2 и H_2).

В случае реакции, при которой общее число кмолей не меняется (например, $H_2 + Cl_2 - 2HCl = 0$), $\sum \nu_j = 0$ и $(\partial \ln K/\partial p)_T = 0$, т. е. константа химического равновесия не зависит от давления.

Увеличение или уменьшение температуры при постоянном давлении приводит, согласно уравнению (13.26), к изменению величины константы химического равновесия тем большему, чем больше тепловой эффект реакции. Если $Q_p < 0$, т. е. реакция эндотермическая, то $(\partial \ln K/\partial T)_p < 0$ и константа равновесия убывает с увеличением температуры. Напротив, для экзотермической реакции $(\partial \ln K/\partial T)_p > 0$, т. е. константа равновесия возрастает с температурой.

Пример. В качестве иллюстрации рассмотрим происходящую при постоянных давлении и температуре реакцию диссоциации водяного пара H_2O, в результате которой образуются водород и кислород:

$$2H_2O - 2H_2 - O_2 = 0.$$

Для этой реакции

$$\nu_{H_2O} = 2;\quad \nu_{H_2} = -2;\quad \nu_{O_2} = -1.$$

Реакция происходит с поглощением теплоты, количество которой $Q_{p\mu}$, например, при 100° С составляет 116 000 *ккал/кмоль*. Закон действующих масс для этой реакции приводит к следующему соотношению между мольными концентрациями водяного пара z_{H_2O}, водорода z_{H_2} и кислорода z_{O_2}:

$$\frac{z_{H_2O}^2}{z_{H_2}^2 z_{O_2}} = K(p, T).$$

Так как рассматриваемая реакция происходит с поглощением теплоты, т. е. $Q_p < 0$, то $(\partial \ln K/\partial T)_p < 0$ и константа равновесия с ростом температуры убывает. Другими словами, с повышением температуры количество продиссоциировавшего водяного пара или количество продуктов диссоциации увеличивается, а количество водяного пара в смеси уменьшается.

В этой реакции $\sum \nu_j = -1$ и, следовательно,

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{p}\sum \nu_j = \frac{1}{p} > 0,$$

т. е. с увеличением давления константа равновесия возрастает, а количество продиссоциировавшего водяного пара уменьшается.

Связь константы равновесия с давлением насыщенного пара. Определение численного значения констант химического равновесия различных реакций и расчет химического равновесия составляют важную задачу химической термодинамики.

Из уравнения (13.21), которое, если учесть, что

$$I_\mu = \int_{0,\,p}^{T,\,p} T\left(\frac{\partial S_\mu}{\partial T}\right)_p dT + I_{\mu,\,0},$$

можно переписать в виде

$$\ln K = \frac{1}{R_\mu T}\left\{\sum \nu_j\left[TS_\mu^{(j)} - \int_{0,\,p}^{T,\,p} T\left(\frac{\partial S_\mu^{(j)}}{\partial T}\right)_p dT\right] - \sum \nu_j I_{\mu,\,0}^{(j)}\right\}, \quad (13.27)$$

видно, что для определения константы равновесия K как функции p и T необходимо знать абсолютные значения энергии Гиббса реагирующих веществ при данных условиях (или, что то же самое, абсолютные значения энтропии реагирующих веществ) и энтальпии их при $T = 0$. Поскольку $I_{\mu_0}^{(j)}$ входит в выражение для K в виде комплекса

$$\sum \nu_j I_{\mu_0}^{(j)} = I_{0,\,1} - I_{0,\,2},$$

представляющего собой тепловой эффект рассматриваемой реакции при $T = 0$, то вместо значений $I_{\mu 0}^{(j)}$ при $T = 0$ достаточно знать этот последний, т. е. $Q_{r0\mu}$.

В уравнении (13.27) $S_\mu^{(j)}$ и $T\,(\partial S_\mu^{(j)}/\partial T)_p = C_{p\mu}^{(j)}$ представляют собой энтропию и изобарическую теплоемкость газа. Чтобы определить значение $\ln K$, надо, как это видно из выражения (13.27), вычислить интеграл $\int_{0,\,p}^{T,\,p} C_{p,\mu}dT$.

Для любых конденсированных тел $C_p \to 0$ при $T \to 0$; для газов теплоемкость $C_{p,\,\mu}$ убывает при $T \to 0$ крайне медленно и только в непосредственной близости от абсолютного нуля температуры падает до нуля. Данных о теплоемкости газов при низких температурах практически нет; поэтому целесообразно уравнение (13.27) преобразовать так, чтобы в него входили величины, достаточно точно определяемые экспериментально.

Для конденсированной, т. е. жидкой или твердой, фазы энтропия согласно третьему началу термодинамики

$$S_\mu^{(к)} = \int_0^T \frac{C_{p,\,\mu}^{(к)}}{T} dT.$$

Для насыщенного пара при низких давлениях, когда пар можно считать идеальным газом,

$$S_\mu^{(г)} = -R_\mu \ln p + C_{p,\,\mu} \ln T + S_{0,\,\mu}^{(г)},$$

причем

$$C_{p\mu} = \frac{1}{2}(5 + \delta_{вр}) R_\mu.$$

При равновесии насыщенного пара с конденсатом разность энтропии $S_\mu^{(г)} - S_\mu^{(к)}$ равняется теплоте парообразования r_μ, поделенной на T:

$$-R_\mu \ln p_s - C_{p\mu}^{(г)} \ln T + S_{0\mu}^{(г)} - \int_0^T \frac{C_{p,\mu}^{(к)}}{T} = \frac{r_\mu}{T}.$$

Отсюда вытекает следующая формула для давления насыщенного пара, называемая *формулой Нернста*:

$$\ln p_s = -\frac{r_\mu}{T} - C_{p\mu}^{(г)} \ln T - \int_0^T \frac{C_{p\mu}^{(к)}}{R_\mu T} dT + \frac{S_{0\mu}^{(г)}}{R_\mu}. \qquad (13.28)$$

Выразив в уравнении (13.27) $S_\mu^{(j)}$ через $S_\mu^{(к)}$, получим

$$\ln K = -\frac{\sum I_\mu^{(j)} \nu_j}{R_\mu T} + \frac{1}{R_\mu}\left[\int_0^T \frac{\sum C_{p\mu}^{(к)} i \nu_j}{T} dT + \right.$$

$$\left. + \sum C_{p\mu}^{(г) i} \nu_j \ln T - \sum \nu_j \ln p + \sum S_{0\mu}^{(г) i} \nu_j \right]. \qquad (13.29)$$

Практическая ценность формул (13.28) и (13.29) заключается в том, что они выражают K и p_s через калорические величины, достаточно точно измеряемые в опыте.

Фугитивность. У неидеальных газов мольная энергия Гиббса Φ_μ не равна $c_{p\mu}T + I_{\mu 0} - Tc_{p\mu} \ln T + R_\mu T \ln p + TS_{\mu 0} = \Phi'_\mu(T) + R_\mu T \ln p$. Здесь через $\Phi'_\mu(T)$ обозначена величина $c_{p\mu}T + I_{\mu 0} - Tc_{p\mu} \ln T + TS_{\mu 0}$, являющаяся функцией температуры T, если только $c_{p\mu}$ не зависит от давления, как это имеет место в газах при не очень больших плотностях.

Формально, однако, Φ_μ можно представить в виде

$$\Phi_\mu = \Phi'_\mu(T) + R_\mu T \ln pf'.$$

Величину $pf' = f$ называют фугитивностью. Она обладает следующим свойством, вытекающим из эквивалентности реального газа идеальному при $p \to 0$:

$$f_{p\to 0} = p.$$

Из выражения для Φ_μ ясно, что логарифм отношения фугитивностей в двух состояниях данного компонента газовой смеси, имеющих одну и ту же температуру,

$$\ln \frac{f_2}{f_1} = \frac{\Phi_{\mu,2} - \Phi_{\mu,1}}{R_\mu T}.$$

С введением фугитивности энергия Гиббса смеси химически реагирующих газов составит

$$\Phi = \sum_j \left[\Phi'^{(j)}_\mu(T) + R_\mu T \ln f^{(j)}\right] M^{(j)},$$

а условие равновесия примет вид

$$\sum \nu_j \ln f^{(j)} = -\frac{1}{R_\mu} \sum \nu_j \Phi'^{(j)}_\mu(T)$$

или

$$\prod (f^{(j)}) = K'', \qquad (13.30)$$

где K'' — константа равновесия, равная $e^{-\frac{\sum \nu_j \Phi'^{(j)}_\mu(T)}{R_\mu}}$.

Кроме фугитивности для описания свойств реальных смесей и растворов пользуются также понятием термодинамической активности.

Абсолютная термодинамическая активность λ_B вещества B в растворе определяется равенством

$$\ln \lambda_B = \frac{\varphi_B}{RT},$$

где φ_B — химический потенциал вещества B в растворе при данной температуре.

Гетерогенные реакции. Реакции, в которых реагирующие вещества находятся как в газообразной, так и в конденсированной (т. е. жидкой и твердой) фазах, называют *гетерогенными*. В этом случае реакции происходят между газообразными реагентами и парами конденсированных фаз в пространстве над конденсированными реагентами.

Если конденсированная фаза состоит из чистых веществ, то ясно, что при химическом равновесии парциальное давление каждой из соответствующих паровых фаз будет равняться давлению насыщения, которое при данной температуре имеет постоянное значение. Поэтому давление паровой фазы будет определяться давлением насыщения и при данной температуре будет иметь постоянное значение. Вследствие этого давления паровых фаз конденсированных реагентов войдут в величину константы равновесия в виде постоянного множителя. Это означает, что конденсированные реагенты фактически не влияют на выражение закона действующих масс; равным образом при вычислении максимальной полезной работы реакции следует учитывать только газообразные компоненты.

13.4. МАКСИМАЛЬНАЯ РАБОТА РЕАКЦИИ

Выражение для L'_{max}. Максимальная полезная внешняя работа, которая может быть произведена над внешним объектом работы в результате обратимой химической реакции, происходящей при постоянных T и p, равна, как это было показано в разделе 4.1, разности энергий Гиббса системы в начальном и конечном состояниях, т. е. убыли энергии Гиббса, а при постоянных T и V — убыли энергии Гельмгольца:

$$L'_{p,\,T\max} = \Phi_1 - \Phi_2; \quad L'_{V,\,T\max} = F_1 - F_2.$$

Предположим, что в начальном состоянии (индекс «0») в смеси имеются все реагирующие вещества, т. е. как исходные реагенты, так и продукты реакции. Тогда, воспользовавшись выражением (13.7) для φ, после несложных преобразований найдем, что полезная внешняя работа, произведенная в результате химической реакции, вследствие которой система переходит из данного начального состояния в состояние химического равновесия,

$$\begin{aligned} L'_{p,\,T\max} &= \sum \varphi_\mu^{0\,(j)} \left(M_0^{(j)} - M^{(j)}\right) + R_\mu T \sum \left(M_0^{(j)} \ln z_0^{(j)} - M^{(j)} \ln z^{(j)}\right) = \\ &= \sum \left(\varphi_\mu^{0\,(j)} + R_\mu T \ln z^{(j)}\right)\left(M_0^{(j)} - M^{(j)}\right) + \\ &\quad + R_\mu T \sum \left(M_0^{(j)} \ln z_0^{(j)} - M_0^{(j)} \ln z^{(j)}\right). \end{aligned}$$

Так как согласно выражению (13.20)

$$\sum \left(\varphi_\mu^{0\,(j)} + R_\mu T \ln z^{(j)}\right)\left(M_0^{(j)} - M^{(j)}\right) = 0,$$

то

$$L'_{p,\,T\max} = R_\mu T \sum M_0^{(j)} \left(\ln z_0^{(j)} - \ln z^{(j)}\right).$$

Если реагирующие вещества в начальном состоянии взяты в стехиометрических соотношениях (т. е. $M_0^{(j)} = \nu_j$), то

$$L'_{p,\,T\max} = R_\mu T \sum \nu_j \left(\ln z_0^{(j)} - \ln z^{(j)}\right)$$

или на основании уравнения (13.23)

$$L'_{p,\,T\max} = R_\mu T \left[\sum \nu_j \ln z_0^{(j)} - K(p,\,T)\right]. \qquad (13.31)$$

Из уравнения (13.30) следует, что полезная внешняя работа производится в том случае, если в начальный момент количество исходных реагентов превышает количество продуктов реакции, т. е. количество продуктов реакции меньше, а количество вступающих в реакцию компонентов больше, чем в состоянии химического равновесия; тогда $z_0^{(j)} > z^{(j)}$, и поэтому $L' > 0$.

В состоянии химического равновесия $z_0^{(j)} = z^{(j)}$, вследствие чего $L'_{p,\,T\max} = 0$.

Аналогично для реакции, происходящей при постоянных T и V, будем иметь

$$L'_{T,\,V\max} = R_\mu T \sum M_0^{(j)} \left(\ln z_0^{(j)} - \ln z^{(j)}\right) - V(p_0 - p)$$

или

$$L'_{T,\,V\max} = R_\mu T \sum \nu_j \left(\ln z_0^{(j)} - \ln z^{(j)}\right) - V(p_0 - p). \qquad (13.32)$$

Примером обратимой реакции при постоянных T и p является реакция, происходящая в гальваническом элементе между электролитом и веществом положительного электрода при малой силе тока в замкнутой цепи, когда джоулевой теплотой можно пренебречь. По величине максимальной э. д. с. элемента можно определить максимальную работу, а следовательно, и убыль энергии Гиббса в данной реакции.

При необратимом протекании реакции полезная работа будет меньше $L'_{\max}$.

14.1. УСЛОВИЯ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ

Классификация растворов. Раствором называется конденсированная фаза (жидкая или твердая), состоящая из нескольких компонентов. Если в растворе один из компонентов содержится в значительно большем количестве, то этот компонент называется *растворителем*.

Состав раствора характеризуется его концентрацией (массовой c и мольной z).

Растворимости разных веществ друг в друге различны. Газы при не очень высоких давлениях обладают неограниченной растворимостью друг в друге, т. е. смешиваются в любых отношениях. Жидкости растворяются одна в другой или в любых отношениях, или, что встречается наиболее часто, только в определенных отношениях; существуют жидкости, например керосин и вода, которые практически совершенно не растворяются друг в друге. В этом последнем случае каждый из компонентов смеси является независимым, так что присутствие другого компонента не влияет на его свойства. Твердые тела растворяются в жидкостях в ограниченной степени.

Раствор с максимально возможной в данных условиях концентрацией растворенного вещества называется *насыщенным раствором*. Насыщенный раствор находится в равновесии с чистым растворенным веществом. Растворимость одного вещества в другом, а следовательно, и концентрация насыщенного раствора зависят от температуры и давления раствора.

Растворение вещества сопровождается выделением или поглощением некоторого количества теплоты.

Растворы, образование которых не сопровождается выделением или поглощением теплоты, а также изменением объема, называются *идеальными растворами*.

Для идеального раствора химический потенциал j-го компонента имеет [согласно уравнению (13.7)] следующее простое выражение:

$$\varphi^{(j)} = \varphi^{0(j)}(p, T) + RT \ln z^{(j)}, \qquad (14.1)$$

где $\varphi^{0(j)}$ — химический потенциал чистого j-го компонента при данных p и T.

Величину $exp \frac{\varphi^{(j)} - \varphi_c^{(j)}}{RT}$ (где величины с индексом «c» относятся к стандартному состоянию) называют относительной термодинамической активностью j-го компонента. Если в качестве стандартного выбрать состояние чистого компонента, то из выражения (14.1) следует, что в идеальном растворе относительная активность любого из компонентов равняется мольной концентрации данного компонента.

Между тепловым эффектом растворения и растворимостью одного вещества в другом существует следующая зависимость, вытекающая из общих термодинамических соотношений (например, из принципа смещения равновесия). В случае положительного теплового эффекта растворения (т. е. при выделении теплоты при растворении) растворимость при повышении температуры уменьшается; в случае отрицательного теплового эффекта растворимость, наоборот, с ростом температуры повышается.

Условия равновесия. Рассмотрим раствор, состоящий из n компонентов. Каждый из компонентов распределяется по m фазам; число степеней свободы рассматриваемого раствора равняется согласно правилу Гиббса $n-m+2$. В состоянии равновесия химические потенциалы каждого из компонентов имеют во всех фазах одно и то же значение, т. е.

$$\varphi_j^{(1)} = \varphi_j^{(2)} = \cdots = \varphi_j^{(m)}, \qquad (14.2)$$

а давление и температура всех фаз одинаковы (здесь и далее индекс компонента «j» пишется не вверху, а внизу).

Согласно уравнению Гиббса—Дюгема для каждой из фаз имеет место соотношение

$$\sum_{j=1}^{n} M_j^{(k)}\, d\varphi_j^{(k)} = S^{(k)}\, dT + V^{(k)}\, dp, \tag{14.3}$$

где $S^{(k)}$ и $V^{(k)}$ — соответственно энтропия и объем k-й фазы (k принимает значения от 1 до m).

Допустим, что рассматриваемая система имеет одну степень свободы (такая система называется *моновариантной*). Уравнения (14.2) и (14.3) содержат $2 + mn = 2 + n + n^2$ неизвестных (mn величин $\varphi_j^{(k)}$, p и T), тогда как число уравнений равняется сумме $(m - 1)\, n = n^2$ и $m = 1 + n$; таким образом, для $2 + n + n^2$ неизвестных имеется $1 + n + n^2$ уравнений. Поэтому из этих уравнений можно найти связь между p и T, т. е. установить зависимость равновесного давления системы от температуры; для этого продифференцируем уравнения (14.2); в результате получим

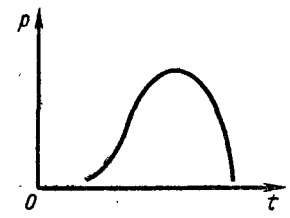


Рис. 14.1. Давление пара над насыщенным раствором (моновариантное равновесие твердой фазы, т. е. растворенного твердого вещества, жидкой фазы, т. е. насыщенного раствора, и паровой фазы)

$$d\varphi_j^{(1)} = d\varphi_j^{(2)} = \cdots = d\varphi_j^{(m)}.$$

Решая эти уравнения совместно с уравнением (14.3), найдем

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\begin{vmatrix} S^{(1)} & M_1^{(1)} & \cdots & M_n^{(1)} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ S^{(n+1)} & M_1^{(n+1)} & \cdots & M_n^{(n+1)} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} V^{(1)} & M_1^{(1)} & \cdots & M_n^{(1)} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ V^{(n+1)} & M_1^{(n+1)} & \cdots & M_n^{(n+1)} \end{vmatrix}}. \tag{14.4}$$

Уравнение (14.4) является аналогом уравнения Клапейрона—Клаузиуса для давления при равновесии двух фаз.

Применим это уравнение к раствору твердого тела в жидкости. Максимальное число фаз в такой системе составляет четыре; при моновариантном равновесии, описываемом уравнением (14.4), число фаз равно трем. Этими фазами являются твердая фаза растворяемого вещества, находящегося в равновесии с раствором, жидкая фаза, представляющая собой насыщенный раствор, и паровая фаза, которая в случае малолетучего растворяемого вещества состоит из пара растворителя.

Состояние двойного жидкого раствора определяется тремя независимыми переменными, в качестве которых могут быть взяты давление раствора p, температура его T и концентрация растворенного вещества c. Поскольку независимых параметров не два, как было в случае чистых веществ, а три, то количественная зависимость между p и T в случае фазового равновесия при наличии растворенного вещества будет иной, чем для чистого растворителя.

Эта зависимость определяется уравнением (14.4), из которого следует, что давление насыщенного пара над раствором будет меняться в зависимости от температуры, например, как показано на рис. 14.1, т. е. будет возрастать с увеличением температуры, а затем убывать. С изменением температуры изменяется также и концентрация от близких к нулю значений на левой ветви кривой до значения $c = 1$ в крайней нижней точке правой ветви кривой.

Давление насыщенного пара. Давление насыщенного пара идеального раствора равняется сумме давления паров чистых компонентов, помноженной на концентрацию компонента в растворе:

$$p = \sum z_j p_j^0. \tag{14.5}$$

Другими словами, *парциальное давление каждого компонента пропорционально мольной доле этого компонента в жидком растворе (закон Генри).* Чтобы убедиться в этом, воспользуемся условием равновесия (14.2). Тогда для жидкой и паровой фаз каждого из компонентов имеем

$$\varphi_j'' = \varphi_j'.$$

Химический потенциал растворенного вещества в жидкой и газообразной фазах в случае идеального раствора определяется уравнением (13.7). Воспользовавшись этим выражением для φ_j из условия $\varphi_j'' = \varphi_j'$, получим

$$R_\mu T \ln \frac{z_j''}{z_j'} = -\varphi^{0''}(p_j, T) - \varphi^{0'}(p_j, T).$$

При давлении p_j^0 и той же температуре T разность химических потенциалов паровой и жидкой фаз чистого j-го компонента по условиям равновесия этих фаз равняется нулю. При давлении $p_j \neq p_j^0$ разность химических потенциалов определяется из разложения φ в ряд по степеням $(p-p^0)$:

$$\varphi^{0''}(p, T) - \varphi^{0'}(p, T) = [\varphi^{0''}(p^0, T) - \varphi^{0'}(p^0, T) +$$
$$+ \frac{\partial}{\partial p}[\varphi^{0''}(p^0, T) - \varphi^{0'}(p^0, T)](p - p^0) + \cdots$$

Так как

$$\left(\frac{\partial \varphi_j(p_j^0 T)}{\partial p_j^0}\right)_T = V_{\mu j}^0,$$

то

$$\varphi^{0''}(p_j, T) - \varphi^{0'}(p_j, T) = \int_{p_j^0}^{p_j} (V_{\mu j}^{0''} - V_{\mu j}^{0'})\, dp.$$

Если в интервале давлений p_j^0, p_j пар можно считать идеальным газом, а объемом жидкой фазы, малым по сравнению с объемом пара, можно пренебречь, то

$$\varphi^{0''}(p_j, T) - \varphi^{0'}(p_j, T) = R_\mu T \ln \frac{p_j}{p_j^0}.$$

Подставив это значение $\varphi^{0''} - \varphi^{0'}$ в найденное ранее уравнение для $R_\mu T \ln \frac{z_j''}{z_j'}$, окончательно получим

$$R_\mu T \ln \frac{z_j''}{z_j} = -R_\mu T \ln \frac{p_j}{p_j^0}.$$

Из этого следует

$$z_j'' p_j = z_j p_j^0.$$

Но $z_j'' p_j$ есть парциальное давление j-го компонента в паровой фазе. Оно, как только что мы убедились, равно $z_j p_j^0$. Общее давление паровой фазы равняется сумме всех парциальных давлений, т. е.

$$p = \sum z_j p_j^0,$$

что совпадает с выражением (14.5).

14.3. РАЗБАВЛЕННЫЕ РАСТВОРЫ

Под разбавленными растворами понимают неидеальные растворы, в которых мольная концентрация одного из компонентов (а именно растворителя) близка к единице, а мольные концентрации всех остальных компонентов значительно меньше единицы. В дальнейшем рассматриваются нейтральные растворы, не являющиеся электролитами.

В разбавленном нейтральном растворе химический потенциал растворителя выражается уравнением (13.7), т. е.

$$\varphi = \varphi^0 + RT \ln z,$$

а химический потенциал растворенного вещества

$$\varphi = \psi + RT \ln z,$$

где ψ — функция p и T.

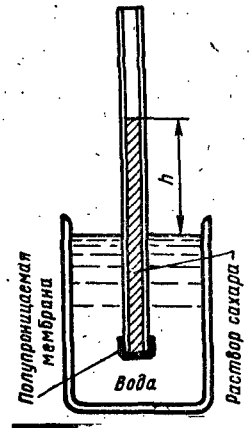


Рис. 14.2. Явление осмоса

Осмотическое давление. Понятие осмотического давления хорошо иллюстрируется следующим опытом. В трубке, один конец которой закрыт полупроницаемой мембраной (проницаемой для растворителя, но не растворенного вещества) и погружен в сосуд с водой, находится раствор сахара (рис. 14.2); уровень раствора в трубке выше уровня воды в сосуде на величину h. Это означает, что давление в растворе сахара p выше давления в чистой воде при той же температуре, т. е.

$$p - p_0 = \rho g h,$$

где ρ — плотность раствора сахара.

Разность давлений $p - p_0 = p_{oc}$ обусловлена наличием растворенного вещества (в данном случае сахара) и называется *осмотическим давлением*, производимым в растворе растворенным веществом.

Докажем, что в очень разбавленном растворе осмотическое давление

$$p_{oc} = \frac{MR_\mu T}{V}, \qquad (14.6)$$

где M — число кмолей растворенного вещества, а V — объем раствора.

Пусть молекулярная концентрация воды в растворе равна z. Химический потенциал воды в сосуде и трубке должен быть одинаков; это требование вместе с одинаковостью температур является условием равновесия воды в сосуде и трубке. Если давления по обе стороны мембраны p_1 и p_2, то по условию равновесия

$$\varphi_в^0(p_1, T) = \varphi_в^0(p_2, T) - RT \ln z_в.$$

Так как осмотическое давление, равное разности $p_2 - p_1$, вообще мало, то $\varphi_в^0(p_2, T)$ можно разложить в ряд по степеням $p_2 - p_1$:

$$\varphi_в^0(p_2, T) = \varphi_в^0(p_1, T) + \left(\frac{\partial \varphi_в^0}{\partial p}\right)_T (p_2 - p_1).$$

Подстановка этого значения $\varphi_в^0(p_2, T)$ в условие равновесия дает (учитывая, что $(\partial\varphi/\partial p)_T = v$)

$$(p_2 - p_1) V_{\mu в} = R_\mu T \ln z_в.$$

В разбавленных растворах z близко к единице, поэтому $\ln z = 1 - z_в$ и, следовательно,

$$p_2 - p_1 = \frac{R_\mu T}{V_{\mu в}}(1 - z_в).$$

Так как $z + z_в = 1$, $p_2 - p_1 = p_{ос}$, а объем воды вследствие слабости раствора не отличается от объема раствора, то

$$\frac{1 - z_в}{V_{μв}} = \frac{M}{M_в V_{μв}} = \frac{M}{V}$$

и, следовательно,

$$p_{ос} = \frac{MR_μ T}{V}.$$

Уравнение (14.6) называется *формулой Вант-Гоффа*. Она относится к очень слабым растворам и по своему виду схожа с уравнением для идеального газа (вместо давления газа в формуле Вант-Гоффа стоит осмотическое давление, вместо объема газа — объем раствора и вместо количества газа — число кмолей растворенного вещества).

Давление насыщенного пара над разбавленным раствором. Предположим, что чистый жидкий растворитель находится в равновесии со своим насыщенным паром; соответствующие значения давления и температуры пара будут p_s и T_s. Если теперь растворить в жидкой фазе некоторое количество какого-либо вещества, то для того чтобы равновесие между жидкой и паровой фазами при той же температуре сохранилось, давление должно измениться от p_s до p.

Чтобы найти изменения давления и температуры, воспользуемся общим условием равновесия, заключающимся кроме равенства давлений и температур в равенстве химических потенциалов растворителя в жидкой и газообразной фазах:

$$\varphi^{0''}(p, T) + RT \ln z''_p = \varphi^{0'}(p, T) + R \ln z'_p,$$

где z_p — концентрация растворителя.

Разложив φ'' в ряд по степеням $p - p_s$ и ограничиваясь первыми двумя членами [учитывая, что $\varphi^{0''}(p_s, T) = \varphi^{0'}(p_s, T)$ и $(\partial\varphi/\partial p)_p = v_μ$], получим

$$p - p_s = \frac{R_μ T}{V''_μ - V'_μ} \ln \frac{z'_p}{z''_p}. \qquad (14.7)$$

Если пар можно считать идеальным газом, а объемом $V'_μ$ жидкой фазы пренебречь по сравнению с $V''_μ$, то

$$p - p_s = p_s \ln \frac{z'_p}{z''_p}.$$

Если растворяемое вещество нелетуче, то его концентрация в насыщенном паре будет равна нулю, поэтому $z''_p = 1$. Вследствие разбавленности раствора $\ln z'_p = \ln (1 - z) = -z$, поэтому

$$p - p_s = -p_s z. \qquad (14.8)$$

В случае растворения нескольких веществ разность $p - p_s$, как это очевидно, будет

$$p - p_s = p_s \sum z. \qquad (14.9)$$

Уравнения (14.8) и (14.9) выражают *закон Рауля*, согласно которому *относительное понижение давления насыщенного пара при растворении численно равно концентрации раствора*. Эти выражения согласуются с принципом смещения равновесия. В самом деле, при введении в жидкую фазу нелетучего вещества должны происходить такие процессы, которые будут уменьшать эффект растворения нелетучего вещества, а именно: часть паровой фазы (состоящая из паров растворителя) перейдет в жидкую фазу, чтобы скомпенсировать увеличение концентрации нелетучего вещества в растворе, результатом чего будет уменьшение давления пара над растворителем.

Уместно привести еще следующий простой вывод уравнения (14.9), основывающийся на рассмотрении равновесия в системе с полупроницаемой перегородкой, изображенной на рис. 14.3.

Разность давлений насыщенного пара над раствором и чистым растворителем равна разности давлений в точках B и C. Но давление в точке C при равновесии равняется давлению в точке A, поэтому

$$p - p_s = p_B - p_A = \rho'' g h,$$

где ρ'' — плотность насыщенного пара.

С другой стороны, осмотическое давление p_{oc} равняется $\rho_p g h$, поэтому

$$\frac{p - p_s}{p_{oc}} = \frac{\rho''}{\rho_p}.$$

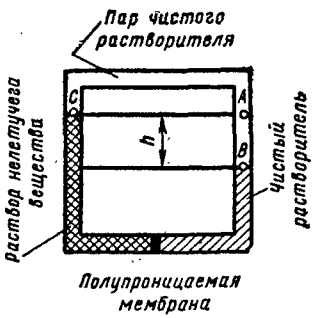


Рис. 14.3. К выводу закона Рауля

Подставив вместо p_{oc} его значение $MR_\mu T/V$, получим

$$p - p_s = \frac{\rho''}{\rho_p} \cdot \frac{M}{M_p} \cdot \frac{RT}{V_{p\mu}},$$

что (учитывая $V_{p,\mu}\rho_p \approx M_p$, $\rho'' RT = p_s$) эквивалентно выражению (14.9).

Температура кипения разбавленного раствора. Понижение давления насыщенного пара при растворении сопровождается повышением температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворителем. Чтобы установить количественную связь между повышением температуры кипения и концентрацией раствора, воспользуемся снова равенством химических потенциалов растворителя в жидкой и паровой фазах при неизменном давлении p:

$$\varphi_p''(p, T) + RT \ln z_p' = \varphi_p'(p, T + R \ln z_p').$$

Разлагая φ в ряд по степеням $T - T_{кип}$ и имея в виду, что $\varphi''(p, T_{кип}) = \varphi'(p, T_{кип})$, находим

$$-(S_{p\mu}'' - S_{p\mu}')(T - T_{кип}) = R_\mu T \ln \frac{z_p'}{z_p''}.$$

Так как $S_\mu'' - S_\mu' = -\frac{r_{p,\mu}}{T_{кип}}$, $z_p' = 1 - z'$, а в случае растворения нелетучих веществ $z_p'' \doteq 1$, то

$$T - T_{кип} = \frac{R_\mu T_{кип}^2}{\mu r_p} z'. \qquad (14.10)$$

Так как теплота парообразования положительна, то из выражения (14.10) следует, что $T - T_{кип} > 0$, т. е. температура кипения при растворении повышается.

Для обычных жидкостей отношение $\mu r/T$ составляет при температуре кипения около 20 *ккал/(кмоль·град)*. Поэтому относительное повышение температуры кипения

$$\frac{T - T_{кип}}{T} \approx 0{,}1 z'.$$

Понижение температуры замерзания раствора. Если растворенное в жидкой фазе вещество не переходит в твердую фазу (т. е. нерастворимо в ней), то для температуры замерзания будет справедливо соотношение, вполне аналогичное выражению (14.10), т. е.

$$T - T_{зам} = \frac{R_\mu T_{зам}}{\mu r_p} z'. \qquad (14.11)$$

При затвердевании (кристаллизации) теплота выделяется, т. е. теплота замерзания отрицательна: $r < 0$. Поэтому $T - T_{зам} < 0$, т. е. если вымерзает чистый растворитель, то температура замерзания раствора понижается по сравнению с температурой чистого растворителя.

Этот вывод может быть получен также на основании принципа смещения равновесия. Так как твердая фаза раствора состоит из чистого растворителя, то количество переходящего в данных условиях в твердую фазу вещества растворителя будет согласно принципу смещения равновесия меньше, чем при отсутствии растворенного вещества. Поэтому для того, чтобы перевести весь растворитель в твердую фазу, необходимо охладить раствор до более низкой температуры, что и означает понижение температуры замерзания раствора по сравнению с температурой чистого растворителя.

Зависимость между изменением давления и изменением температуры насыщенного пара разбавленного раствора. Пусть при температуре $T + \Delta T$ и давлении $p + \Delta p$ жидкая и паровая фазы растворителя находятся в равновесии. При растворении в жидкой фазе некоторого количества вещества равновесие сместится, т. е. давление и температура раствора при равновесии жидкой и паровой фаз изменятся на $-\Delta p$ и $-\Delta T$, т. е. примут значения p, T.

Условия равновесия жидкой и паровой фаз растворителя имеют вид: для чистого растворителя

$$\varphi''(p + \Delta p,\ T + \Delta T) = \varphi'(p + \Delta p,\ T + \Delta T);$$

для растворителя в растворе

$$\varphi''(p, T) + RT \ln z_p'' = \varphi'(p, T) + RT \ln z_p'.$$

Разложив $\varphi(p + \Delta p,\ T + \Delta T)$ в ряд по степеням Δp и ΔT и ограничиваясь первыми членами, получим

$$\varphi''(p, T) - \varphi'(p, T) = \frac{1}{\mu}(S_\mu'' - S_\mu')\,\Delta T - (V_\mu'' - V_\mu')\,\Delta p.$$

Подставив это значение $\varphi''(p,\ T) - \varphi'(p,\ T)$ во второе уравнение, будем иметь

$$(S_{p\mu}'' - S_{p\mu}')\,\Delta T - (V_{p\mu}'' - V_{p\mu}')\,\Delta p = R_\mu T \ln \frac{z_p'}{z_p''}.$$

Здесь $\Delta p = p_p - p$, $\Delta T = T_p - T$; $z_p' = 1 - z'$; $z_p'' = 1 - z''$, где z' и z'' — концентрации растворенного вещества соответственно в жидкой и паровой фазе.

В разбавленном растворе $z' \ll 1$ и тем более $z'' \ll 1$, так что $\ln z_p'/z_p'' = z' - z''$. Поэтому предыдущее уравнение приводится к виду

$$(S_{p\mu}'' - S_{p\mu}')\,\Delta T - (V_{p\mu}'' - V_{p\mu}')\,\Delta p = R_\mu T (z' - z''). \qquad (14.12)$$

Из этого следует, что

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{S_{p\mu}'' - S_{p\mu}'}{V_{p,\mu}'' - V_{p,\mu}'} - \frac{R_\mu T}{V_{p,\mu}'' - V_{p,\mu}'} \cdot \frac{z' - z''}{\Delta T},$$

т. е. с точностью до членов порядка величины z' отношение $\Delta p/\Delta T$ для раствора чистого растворителя равняется $\Delta p/\Delta T$.

Если значения Δp брать при $T = \text{const}$, а ΔT при $p = \text{const}$, то отношение

$$\Delta p/\Delta T = (S_{p,\mu}'' - S_{p,\mu}')/V_{p,\mu}'' - V_{p,\mu}',$$

что находится в согласии с формулой Клапейрона—Клаузиуса.

На рис. 14.4 показаны кривые для упругости насыщенного пара чистого растворителя и разбавленного раствора. Кривая для раствора проходит ниже кривой для чистого растворителя и почти параллельно последней.

Растворимость. Рассмотрим систему, состоящую из двух соприкасающихся растворов одного и того же вещества в различных несмешивающихся одна с другой жидкостях. В случае равновесия химические потенциалы растворенного вещества в обоих растворах должны быть равны один другому, т. е.

$$\psi_1(p, T) + RT \ln z_1 = \psi_2(p, T) + RT \ln z_2.$$

Из этого следует, что

$$\frac{z_1}{z_2} = e^{\frac{\psi_2 - \psi_1}{RT}}; \qquad (14.13)$$

т. е. растворенное вещество распределяется между двумя растворителями так, что отношение мольных концентраций (при заданных p и T) постоянно независимо от полного количества растворенного вещества и растворителей (закон *распределения Нернста*).

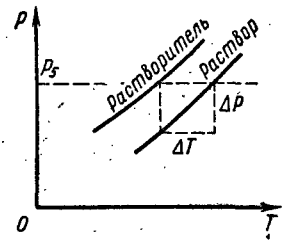


Рис. 14.4. Взаимное расположение кривых $p_s(T)$ для чистого растворителя и раствора

При растворении газа в конденсированном (жидком или твердом) растворителе в состоянии равновесия химический потенциал газа над раствором и в растворе имеет одно и то же значение, т. е.

$$\psi(p, T) + RT \ln z = RT \ln p + \varkappa(T),$$

где через $\varkappa(T)$ обозначена величина $c_p T - c_p T \times \ln T +$ const, входящая в выражение для химического потенциала газа.

Таким образом,

$$z = pe^{\frac{\varkappa - \psi}{RT}}. \qquad (14.14)$$

Величина $\varkappa - \psi$ очень незначительно зависит от давления, поэтому

$$z = p\beta(T). \qquad (14.15)$$

Отсюда следует, что при *растворении газа концентрация его в растворе пропорциональна давлению (закон Генри)*.

Коэффициент пропорциональности меняется с изменением температуры; следует также напомнить, что уравнение (14.15) получено в предположении, что раствор является разбавленным.

Адсорбция. Величина адсорбции Γ согласно Гиббсу есть избыток растворенного вещества, приходящийся на единицу площади поверхностного слоя.

Общее количество растворенного вещества в растворе

$$G = cV + \Gamma\Omega$$

(где c — массовая концентрация, а Ω — площадь поверхности раствора).

Так как

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \Omega}\right)_V = \sigma, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_\Omega = -p,$$

а

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \Omega \partial V} = \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial \Omega},$$

то

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_\Omega = -\left(\frac{\partial p}{\partial \Omega}\right)_V.$$

Рассматривая σ и p как функции c, имеем

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial V}\right)_\Omega = \left(\frac{\partial\sigma}{\partial c}\right)_\Omega \left(\frac{\partial c}{\partial V}\right)_\Omega;$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial\Omega}\right)_V = \left(\frac{\partial p}{\partial c}\right)_V \left(\frac{\partial c}{\partial\Omega}\right)_V.$$

Но

$$\left(\frac{\partial c}{\partial V}\right)_\Omega = -\frac{G - \Gamma\Omega}{V^2} = \frac{c}{V};$$

$$\left(\frac{\partial c}{\partial\Omega}\right)_V = -\frac{\Gamma}{V}$$

и, следовательно,

$$-\left(\frac{\partial c}{\partial V}\right)_\Omega \cdot \frac{c}{V} = -\left(\frac{\partial p}{\partial c}\right)_V \cdot \frac{\Gamma}{V}.$$

Согласно выражению (14.5) $p = cRT$, поэтому $(\partial p/\partial c)_T = RT$. Соответственно этому

$$\Gamma = -RT\left(\frac{\partial\sigma}{\partial c}\right)_\Omega. \qquad (14.16)$$

При $(\partial\sigma/\partial c)_\Omega < 0$ имеет место адсорбция, а при $(\partial\sigma/\partial c)_\Omega > 0$ — десорбция вещества.

14.4. КРИТИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ

Состояние раствора из двух компонентов определяется тремя независимыми параметрами, в качестве которых можно выбрать давление p, температуру T и массовую концентрацию растворенного вещества c. То, что имеется действительно три независимых параметра, ясно из правила Гиббса. Число степеней свободы системы, состоящей из двух компонентов, равняется при наличии лишь одной фазы трем, при наличии двух фаз, находящихся в равновесии одна с другой, — двум и при трех равновесно сосуществующих фазах — одной; более чем четырех сосуществующих фаз в такой системе быть не может.

Состояние бинарного раствора изображается в трехмерной системе координат p, T, c точкой. Состояния, в которых находятся в равновесии две фазы, изображаются точками, лежащими на некоторой поверхности, называемой *поверхностью равновесия*; пересечение этой поверхности с плоскостью $p = \text{const}$, параллельной плоскости $T - c$, или с плоскостью $T = \text{const}$, параллельной плоскости p—c, дает линию, называемую *кривой равновесия*. Состояния, при которых находятся в равновесии три фазы, лежат в трехмерной системе координат p, T, c на некоторой линии, а на плоскости T—c (или p—c) изображаются точкой; состояния с четырьмя фазами изображаются в трехмерном пространстве изолированными точками.

Рассмотрим подробнее равновесие двух фаз бинарного раствора. Кривая равновесия изображена на рис. 14.5, *а*; заметим сразу же, что кривая равновесия может иметь и другую форму, в частности может быть перевернута на 180° (рис. 14.5, *б*) или даже замкнута. Точки, лежащие ниже кривой равновесия, соответствуют состояниям, в которых произошло расслоение на две фазы. Концентрация растворенного вещества в этих фазах равняется абсциссам точек пересечения горизонтальной прямой $T = \text{const}$ (или в случае p—c-диаграммы $p = \text{const}$) с кривой равновесия. При изменении давления (или температуры) длина прямолинейного участка изотермы будет увеличиваться или уменьшаться. При некоторой температуре длина прямо-

линейного участка обращается в нуль, как это имеет место в точке K на рис. 14.5, т. е. в точке K обе фазы имеют равные концентрации. Если при этом также исчезает различие между обеими фазами, т. е. если фазы являются идентичными, то точку K называют критической точкой (при данных p и c).

Так как вблизи критической точки существуют состояния, в которых находятся в равновесии две фазы со сколь угодно близкими концентрациями c и $c + \Delta c$, то условие равновесия этих фаз будет иметь вид

$$\varphi''(p, T, c) = \varphi'(p, T, c + \Delta c),$$

где φ — химический потенциал одного из веществ в растворе.

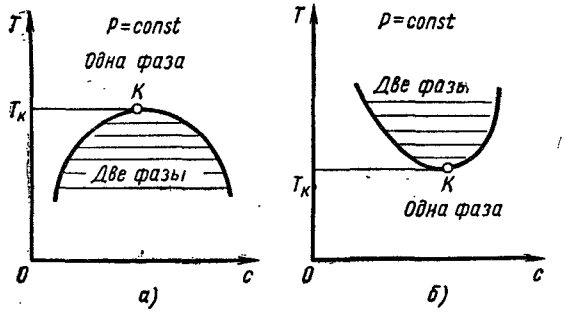


Рис. 14.5. Кривые равновесия двойного жидкого раствора

Разлагая правую часть в ряд по степеням Δc, имеем

$$\varphi''(p, T, c) = \varphi'(p, T, c) + \left(\frac{\partial \varphi'}{\partial c}\right)_{p, T} \Delta c + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 \varphi'}{\partial c^2}\right)_{p, T} \Delta c^2.$$

Но по условию равновесия $\varphi''(p, T, c) = \varphi'(p, T, c)$; сокращая далее на Δc и устремляя Δc к нулю (что эквивалентно переходу в точку K), получим

$$\left(\frac{\partial \varphi_K}{\partial c}\right)_{p, T} = 0.$$

Так как устойчивые состояния раствора, которые только и рассматриваются, удовлетворяют условию $(\partial\varphi/\partial c)_{p, T} > 0$, то из аналогичных рассуждений можно получить далее [знак $(\partial\varphi/\partial c)_{p, T}$ ясен из формулы (13.7)]

$$\left(\frac{\partial^2 \varphi_K}{\partial c^2}\right)_{p, T} = 0.$$

Поэтому критическое состояние двойного раствора определяется условиями

$$\left(\frac{\partial \varphi_K}{\partial c}\right)_{p, T} = 0; \quad \left(\frac{\partial^2 \varphi_K}{\partial c^2}\right)_{p, T} = 0; \quad \left(\frac{\partial^3 \varphi_K}{\partial c^3}\right)_{p, T} > 0. \qquad (14.17)$$

Допустимо, как в обычном случае однокомпонентной системы, предположение, что третья производная также обращается в нуль, тогда в критической точке будут равны нулю все четыре производные от φ по c, а пятая производная — положительна. Однако при этом возникает трудность, связанная с тем, что для определения значений p, T и c в критическом состоянии оказывается более чем три уравнения. Поэтому для определения критической точки пользуются условиями (14.17).

Так как число независимых переменных, описывающих состояние раствора, равняется трем, а уравнений (14.17) для определения критической

точки — два, то ясно, что в случае двойного раствора имеется не изолированная критическая точка, а множество критических точек, образующих некоторую линию, расположенную на поверхности равновесия.

14.5. ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ ДВОЙНОГО РАСТВОРА

В диаграмме состояния двойного раствора по осям координат откладывают значения температуры T и концентрации раствора c при $p = \text{const}$. На диаграмме проводятся кривые равновесия; заштрихованные области, заключенные между кривыми равновесия, соответствуют распавшимся на две фазы состояниям раствора, а незаштрихованные — однородным состояниям раствора.

Жидкие растворы. С помощью диаграммы состояния удобно исследовать процесс кипения и замерзания раствора любых концентраций.

В случае кипения идеального раствора двух жидкостей, смешивающихся одна с другой во всех отношениях, диаграмма состояния аналогична приведенной на рис. 14.6. Заштрихованная область $ABCD$ представляет собой область двухфазного состояния, в которой вещество присутствует в виде жидкого раствора и находящегося с ним в равновесии насыщенного пара.

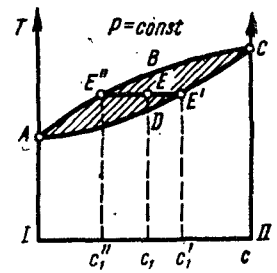


Рис. 14.6. Диаграмма состояния двойного жидкого раствора

Область, лежащая над кривой ABC, является областью пара, а под кривой ADC—областью жидкого раствора.

Как видно на рис. 14.6, составы жидкой и паообразной фаз, находящихся в равновесии одна с другой, изображаются различными кривыми: кривой ABC, относящейся к насыщенному пару, и кривой ADC, относящейся к жидкой фазе.

Точки пересечения горизонтальных линий с кривыми ABC и ADC, ограничивающими область равновесного существования двух фаз, определяют состав фаз, на которые при данных p и T происходит распадение раствора. Возьмем какую-либо точку внутри области $ABCD$ двухфазного состояния, например точку E, соответствующую концентрации c_1 растворенного вещества I. В точке E вещество состоит из $G^{(1)}$ *кг* жидкой фазы, состояние которой характеризуется точкой E' с концентрацией c_1', и $G^{(2)}$ *кг* насыщенного пара, состояние которого характеризуется точкой E'' с концентрацией c_1''. При этом соотношение между количествами обеих фаз, так же как и в случае равновесия чистой жидкости со своим насыщенным паром:

$$\frac{G^{(1)}}{G^{(2)}} = \frac{\text{отрезок } E''E}{\text{отрезок } E'E}.$$

В насыщенном паре (т. е. в точке E'') концентрация c_2'' вещества II, имеющего более высокую температуру кипения при данном давлении, т. е. менее летучего по сравнению с веществом I, меньше концентрации его c_2' в находящейся в равновесии с паром жидкой фазе (точка E'). Иначе говоря, в случае жидких растворов *пар относительно богаче тем компонентом, прибавление которого к смеси повышает общее давление пара* (*первое правило Коновалова*).

Предположим, что происходит нагревание раствора, находящегося в закрытом сосуде, так что образующийся пар не отводится, а все время находится над раствором (рис. 14.7).

Процесс нагревания жидкости происходит при этом при постоянной концентрации раствора и изображается вертикальной прямой. При достижении температуры кипения в точке пересечения вертикальной прямой с нижней пограничной кривой ADC начнется кипение жидкости, причем

образующийся пар, как видно из диаграммы состояния, будет иметь меньшую концентрацию растворенного вещества *II*, т. е. будет обогащен более летучим компонентом *I*, чем первоначально взятая жидкость. Вследствие этого в жидкости концентрация компонента *I* уменьшится, а концентрация растворенного вещества *II* возрастет, т. е. содержание высококипящего компонента в жидкости увеличится, что вызовет повышение температуры кипения. Таким образом, в отличие от температуры кипения чистой жидкости температура жидкого раствора при кипении все время возрастает и изображающая состояние жидкой фазы точка перемещается по нижней пограничной кривой вверх до точки *E'*. Так как процесс кипения происходит без отвода пара, т. е. при постоянном общем составе, то соотношение между количествами пара и жидкости будет непрерывно увеличиваться, пока при некоторой температуре, более высокой, чем температура начала кипения,

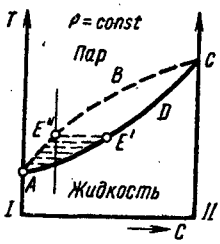


Рис. 14.7. Графическое изображение процесса нагревания двойного жидкого раствора, находящегося в закрытом сосуде

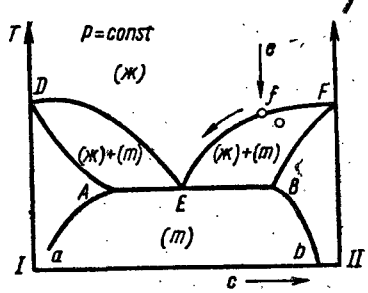


Рис. 14.8. Диаграмма состояния двойного твердого раствора

вся жидкость не превратится в пар и кипение не закончится (точка *E''*). В этот момент концентрация пара достигнет концентрации первоначально взятого раствора, и в дальнейшем при нагревании будет происходить лишь повышение температуры пара без изменения состава его. При охлаждении пара в тех же условиях процесс пойдет в обратном порядке. Нижнюю кривую *ADC*, вдоль которой меняется состояние жидкого раствора при кипении, называют *кривой кипения*, а верхнюю кривую *ABC* — *кривой конденсации*.

Если кипение жидкого раствора происходит в открытом сосуде, т. е. пар непрерывно отводится, то жидкость, так как пар беднее растворенным веществом, чем она, по мере кипения будет обогащаться растворенным веществом. Этот эффект может быть использован для разделения жидких смесей. Комбинируя последовательные испарения и конденсации, можно добиться полного разделения смеси жидкостей. Такое разделение жидких смесей называется *ректификацией*.

Твердые растворы. Растворяться один в другом могут не только жидкости, но и некоторые твердые тела. Растворы твердых тел называют *твердыми растворами*.

На рис. 14.8 изображена *T*—*c*-диаграмма для твердого раствора, имеющего зону несмесимости. Линия *DEF* представляет собой кривую затвердевания, а линия *DAEBF* — кривую плавления. Выше кривой затвердевания находится область жидкого гомогенного раствора, ниже кривой плавления — область твердого раствора. Слева от линии *DAa* располагается область гомогенного твердого раствора с преобладанием первого компонента, а справа от линии *FBb* — область гомогенного раствора с преобладанием второго компонента. В области между кривыми затвердевания и плавления система состоит из трех фаз: жидкой фазы (точка *E*) и двух твердых фаз (точки *A* и *B*).

Область, лежащая между прямой AEB и граничными ветвями Aa и Bb, представляет собой зону несмесимости твердого раствора; здесь система представляет собой механическую смесь двух гомогенных растворов.

Точка E называется *эвтектической точкой*, а соответствующий ей раствор — *эвтектикой*.

При охлаждении жидкой фазы (например, вдоль вертикальной прямой ef) в точке f начинают образовываться кристаллы первого вещества, выпадающие из раствора. В результате этого жидкая фаза обогащается вторым веществом и дальнейшее охлаждение приводит к понижению температуры и перемещению вдоль линии затвердевания к точке E. При этом все время образуются кристаллы первого вещества, пока не будет достигнута точка E, в которой вместе с кристаллами первого вещества начинают образовываться кристаллы второго вещества. Температура больше не понижается до полного затвердевания всей оставшейся жидкости; при этом образуется смесь кристаллов обоих типов.

ь четвертая. ТЕХНИЧЕСКИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ (ТЕХНИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА)

Глава 15. **Термодинамические основы анализа и оптимизации процессов преобразования энергии**

15.1. Техническая термодинамика — научная база современной энергетики. 15.2. Анализ циклов тепловых двигателей. 15.3. Оптимизация рабочих циклов и процессов.

Глава 16. **Циклы поршневых тепловых двигателей и машин**

16.1. Цикл двигателя внутреннего сгорания с подводом теплоты при постоянном объеме. 16.2. Цикл двигателя внутреннего сгорания с подводом теплоты при постоянном давлении. 16.3. Цикл двигателя внутреннего сгорания со смешанным подводом теплоты. 16.4. Сравнение циклов двигателей внутреннего сгорания. 16.5. Рабочий процесс компрессора.

Глава 17. **Циклы газотурбинных установок и реактивных двигателей**

17.1. Принцип действия газотурбинных установок. 17.2. Циклы газотурбинных установок со сгоранием топлива при постоянном давлении. 17.3. Циклы газотурбинных установок со сгоранием топлива при постоянном объеме. 17.4. Сравнение циклов газотурбинных установок со сгоранием топлива при постоянном давлении и постоянном объеме. 17.5. Циклы реактивных двигателей.

Глава 18. **Циклы паросиловых установок**

18.1. Принцип действия и устройство паросиловой установки. 18.2. Теоретический цикл паросиловой установки. 18.3. Влияние параметров пара на термический к. п. д. цикла. 18.4. Цикл с промежуточным перегревом пара. 18.5. Регенеративный цикл. 18.6. Бинарный цикл. 18.7. Циклы парогазовых установок. 18.8. Цикл ядерной энергетической установки.

Глава 19. **Прямое получение электрической энергии**

19.1. Топливные элементы. 19.2. Термоэлектрические генераторы. 19.3. Солнечные батареи. 19.4. Термоэмиссионные преобразователи. 19.5. Магнитогидродинамические генераторы.

Глава 20. **Циклы холодильных машин и термотрансформаторов**

20.1. Холодильный цикл. 20.2. Циклы холодильных машин. 20.3. Трансформаторы теплоты (термотрансформаторы).

ГЛАВА 15. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АНАЛИЗА И ОПТИМИЗАЦИИ ПРОЦЕССОВ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЭНЕРГИИ

15.1. ТЕХНИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА — НАУЧНАЯ БАЗА СОВРЕМЕННОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Технические приложения составляют важнейшую составную часть современной термодинамики; эту часть термодинамики ввиду большого значения выделяют обычно в самостоятельный раздел и называют технической термодинамикой. Современная техническая термодинамика является основой теории тепловых двигателей, тепловых машин и различных устройств и технологических процессов, в которых используется теплота или, точнее, осуществляются превращения внутренней энергии тел в теплоту и работу. Напомним, что само возникновение термодинамики было вызвано нуждами практической теплотехники. Таким образом, термодинамика с самого начала своего становления была органически связана с практикой. Эта связь сохранялась и укреплялась на всех этапах исторического развития термодинамики, что и сделало ее в широком смысле научной базой современной энергетики.

Основными областями технического применения термодинамики являются: анализ циклов тепловых двигателей и теплосиловых установок, в которых полезная внешняя работа производится за счет выделяющейся при сжигании топлива теплоты; анализ циклов ядерных энергетических установок, в которых источником теплоты служит реакция деления расщепляющихся элементов; анализ принципов и методов прямого получения электрической энергии, в которых стадия превращения внутренней энергии тел или, как говорят еще, химической энергии в теплоту не имеет места, и последняя непосредственно преобразуется в полезную внешнюю работу в форме энергии электрического тока; анализ процессов тепловых машин (компрессоров и холодильных машин), в которых за счет затраты работы рабочее тело приводится к более высокому давлению или к более высокой температуре; анализ процессов совместного или комбинированного производства работы и получения теплоты (или холода) для технологических или бытовых нужд; анализ процессов трансформации теплоты от одной температуры к другой.

Значение термодинамики заключается в том, что она устанавливает принципы наиболее эффективного или оптимального преобразования различных видов энергии и тем самым дает ответ на первостепенный с практической точки зрения вопрос о том, как организовать рабочий процесс, чтобы к. п. д. был наибольшим. Термодинамика, далее, делает возможным прогнозирование и оценку эффективности различных новых способов получения полезной работы, что имеет определяющее значение для выбора направлений развития энергетики.

Развитие материальной культуры человечества характеризуется непрерывной борьбой за новые источники энергии. Прогресс в области энергетики всегда вызывал цепную реакцию прогресса во всех без исключения областях техники и производства, являлся основой развития материальной культуры, базой повышения уровня жизни народов различных стран. Вот почему энергетика по праву считается важнейшей для человечества сферой научно-технического творчества, привлекающей лучшие умы и захватывающей все бо́льшие интеллектуальные силы. Для современной энергетики характерен исключительно быстрый рост производства электроэнергии, представляющей собой самый удобный для практического использования и поэтому предпоч-

тительный или универсальный вид энергии. И хотя в настоящее время на долю электроэнергетики приходится примерно одна четверть общего потребления энергоресурсов, три четверти этих ресурсов расходуется на получение промышленной и бытовой теплоты в металлургических и химико-технологических производствах, для нужд транспорта и т. д. Однако рост электроэнергетики, уже сейчас превышающий в 2,5 раза увеличение всех вместе взятых энергоресурсов, ясно показывает, что дальнейшее развитие энергетики будет происходить за счет преимущественного увеличения удельного веса электроэнергетики.

Основными видами энергии, используемыми человечеством в практических целях, являются, как известно: солнечная; гидроэнергия, в том числе гидротермальная; химическая; ядерная.

Энергия, излучаемая Солнцем, огромна. Достаточно сказать, что если бы удалось использовать 0,1% всей поверхности Земли для размещения устройств, в которых солнечная энергия превращается в электрическую (такие устройства называются солнечными батареями) с к. п. д. не более 5%, то можно было бы получать ежегодно около $6 \cdot 10^{13}$ *квт* энергии, т. е. примерно в 40 раз больше современного годового потребления энергии во всем мире. Однако метод превращения солнечной энергии в электрическую пока еще слишком дорог и громоздок, а главное — требует размещения солнечных батарей на значительной части поверхности Земли.

Гидроэнергетический способ также относится к числу дорогостоящих и к тому же ограничен по своим ресурсам, вследствие чего на гидростанциях вырабатывается сейчас около 4% всей потребляемой энергии.

Основным источником получения энергии в настоящее время является химическая энергия, заключенная в природном горючем (угле, нефти, газе). Считают, что запасов естественного горючего, находящегося в недрах Земли, по оптимистическим подсчетам хватит на 4000 лет, а по самым пессимистическим — на 200—400 лет. Однако, каковы бы ни были действительные запасы естественного химического топлива, несомненно, что они постоянно уменьшаются, вследствие чего нельзя безучастно относиться к вопросу об эффективности использования располагаемых энергетических ресурсов, тем более, что она до сих пор остается весьма низкой.

В последние двадцать лет началось практическое использование новых энергетических ресурсов, а именно: энергии, освобождаемой при превращениях атомных ядер. Сейчас за счет ядерных ресурсов покрывается менее 1 % мирового потребления энергии. Однако целесообразность и преимущества этого нового источника энергии настолько очевидны, что позволяют с уверенностью предсказать быстрый рост ядерной энергетики; при этом будут использованы ядерные реакторы различных типов, в первую очередь на медленных нейтронах. Более отдаленной представляется перспектива использования энергии термоядерного синтеза легких элементов, которая полностью снимет угрозу исчерпания энергетических ресурсов.

Одной из важнейших проблем, стоящих в центре внимания современной энергетики, а следовательно, и термодинамики, является повышение эффективности превращения химической энергии топлива в электрическую. Актуальность этой проблемы будет вполне очевидна, если учесть, что за счет химической энергии топлива вырабатывается сейчас около 96% всей энергии, а современные способы превращения химической энергии в электрическую характеризуются относительно низким к. п. д., составляющим, например, на тепловых электростанциях не более 35—40%. Кроме того, современные машинные способы получения электрической энергии из химической энергии топлива не являются прямыми, т. е. такими, в которых химическая энергия непосредственно превращалась бы в электрическую энергию. Топливо сначала сжигается, т. е. химическая энергия переводится в теплоту, которая затем превращается — чаще всего в паровых турбинах — в энергию электрического тока. Именно эта особенность машинных способов, с одной

стороны, удлиняет технологическую цепочку производства электроэнергии, а с другой стороны, является причиной невысокого к. п.д.

В настоящее время известны и разрабатываются следующие пять способов непосредственного или безмашинного преобразования химической энергии топлива в электрическую: термоэлектрический (основывающийся главным образом на использовании полупроводников); термоэмиссионный; магнитогидродинамический; электрохимический; фотоэлектрический.

Соответствующие устройства, в которых осуществляется превращение химической энергии в электрическую, называются термоэлектрическими генераторами, термоэмиссионными преобразователями, магнитогидродинамическими (МГД) генераторами, электрохимическими генераторами или топливными элементами, солнечными батареями.

Первые три способа или предполагают сжигание топлива, как, например, магнитогидродинамический, или требуют поддержания достаточно высоких температур во время рабочего процесса, который осуществляется в весьма узком интервале температур. Вследствие этого к. п. д. термоэлектрических генераторов, термоэмиссионных преобразователей и МГД-генераторов оказывается сравнительно низким. Все эти генераторы и преобразователи могут иметь лишь вспомогательное значение в соединении с машинными способами получения электрической энергии, которые являются в настоящее время основными и, по-видимому, долго будут оставаться таковыми. Так, например, МГД-генератор может быть применен в качестве головного высокотемпературного звена обычной теплосиловой электрической станции (возможно, что МГД-генераторы могут оказаться полезными и в тех случаях, когда необходимо получить большие мощности на короткое время и когда величина к. п. д. не является определяющей); термоэлектрический генератор может быть рационально сочленен с ядерным реактором.

Фотоэлектрический способ получения электрической энергии применительно к промышленным масштабам весьма громоздок и характеризуется малым к. п. д. солнечных батарей. Можно предположить, однако (будущее покажет, насколько основательны эти надежды), что использование термоэлектрических свойств тонких пленок, а также применение пластических материалов для оптических систем и т. п. сделают этот метод более практичным

Исключением в смысле отсутствия ограничений по к. п. д. являются электрохимические генераторы, которые в силу этого имеют большое будущее.

15.2. АНАЛИЗ ЦИКЛОВ ТЕПЛОВЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

Классификация тепловых двигателей. Тепловой двигатель с термодинамической точки зрения представляет собой совокупность взаимодействующих друг с другом рабочего тела и источников теплоты (теплоотдатчиков и теплоприемников). В результате этого взаимодействия 1 *кг* рабочего тела в течение цикла получает от теплоотдатчиков определенное количество теплоты q_1 и отдает теплоприемникам также определенное, но меньшее количество теплоты q_2; абсолютные величины q_1 и q_2 характеризуют изменение состояния источников теплоты по истечении цикла, а их разность составляет удельную полезную внешнюю работу l' двигателя за цикл.

Условия, в которых происходит взаимодействие между рабочим телом и источником теплоты, определяют особенности данного двигателя.

В реальных тепловых двигателях теплоприемником является окружающая среда, т. е. атмосфера, а теплоотдатчиком — продукты сгорания топлива, имеющие температуру, бо́льшую температуры окружающей среды T'; исключение составляют ядерные энергетические установки, в которых теплота выделяется в результате расщепления ядер атомов.

В некоторых тепловых двигателях, в частности в двигателях внутреннего сгорания, газообразные продукты сгорания служат одновременно

рабочим телом. В других тепловых двигателях, например в паросиловых установках, продукты сгорания являются только теплоотдатчиком, а функции рабочего тела выполняют жидкая и паровая фазы какого-либо вещества.

Процессы подвода (отвода) теплоты и совершения полезной внешней работы могут осуществляться в двигателях как совместно, так и раздельно. В цикле Карно, например, оба эти процесса протекают совместно, а в циклах, где теплота подводится и отводится при $p = \text{const}$, — раздельно. Действительно, так как полезная внешняя работа — $\int_{p_1}^{p_2} v dp$ в изобарическом процессе равна нулю, то вся полезная внешняя работа в цикле с изобарическим подводом и отводом теплоты производится при адиабатическом расширении рабочего тела и равняется разности работ адиабатического расширения и сжатия.

Циклы, в которых теплота подводится и отводится раздельно от совершения полезной внешней работы, используются в паросиловых установках и газовых турбинах со сгоранием топлива при $p = \text{const}$. С практической точки зрения такие циклы представляют известные преимущества, так как позволяют нагревать и охлаждать рабочее тело в одних узлах установки, например в паровом котле и конденсаторе, а производить полезную работу в других узлах (в паровой или газовой турбине).

Так как исходным состоянием рабочего тела в циклах тепловых двигателей является состояние равновесия с окружающей средой, то рабочий цикл в ряде случаев удобно рассматривать состоящим из двух этапов, а именно перевода рабочего тела за счет теплоты теплоотдатчика в состояние с наивысшей в данном цикле работоспособностью и последующего перехода рабочего тела в состояние равновесия с окружающей средой с совершением при этом полезной работы и отдачей теплоты теплоприемнику (которым является окружающая среда). На втором этапе работоспособность рабочего тела передается внешнему объекту работы в виде полезной работы.

Работоспособность теплоты, выделяющейся при сгорании топлива. Рассмотрим какой-либо из двигателей внутреннего сгорания. В том случае, когда топливо сгорает полностью и утечек теплоты нет, количество выделившейся теплоты и температура газообразных продуктов сгорания будут иметь наибольшие из возможных в данных условиях значения q и T (где q — количество теплоты, отнесенной к 1 *кг* рабочего тела). Если удельный расход топлива составляет g *кг* (т. е. на 1 *кг* рабочего тела в двигателе сжигается g *кг* топлива), то q представляет собой теплоту, выделившуюся при сгорании g *кг* топлива.

На бесконечно малом участке процесса сгорания выделяется количество теплоты dq, а температура газообразных продуктов сгорания повышается на dT. Между dq и dT имеется следующее очевидное соотношение:

$$dq = gcdT,$$

где c — удельная теплоемкость газообразных продуктов сгорания в заданных условиях горения топлива.

В результате полного сгорания топлива выделяется количество теплоты

$$q = g \int_{T_{нач}^{п.\,с}}^{T_{кон}^{п.\,с}} c\,dT,$$

равное произведению теплоты сгорания 1 *кг* топлива $Q_н$ в данных условиях на массу g сгоревшего топлива в [подынтегральном выражении c представляет собой функцию температуры и давления продуктов сгорания; $c = c(p, T)$, а интеграл берется от начальной температуры продуктов сгорания $T_{нач}^{п.\,с}$ до конечной температуры $T_{кон}^{п.\,с}$ вдоль линии процесса горения].

При обратимом превращении количества теплоты dq в работу может быть произведена полезная внешняя работа

$$dl'_{0q} = gc\frac{T-T'}{T}dT,$$

равная работоспособности количества теплоты dq.

Работоспособность l'_{0q} всего количества теплоты q, выделившейся в результате сгорания топлива, составит

$$l'_{0q} = g\int\limits_{T^{n.c}_{нач}}^{T^{n.c}_{кон}} c\frac{T-T'}{T}dT.$$

Так как

$$g\int\limits_{T^{n.c}_{нач}}^{T^{n.c}_{кон}} c\,dT = gQ_н, \text{ а } g\int\limits_{T^{n.c}_{нач}}^{T^{n.c}_{кон}} c\frac{T'}{T}dT = T'\int\limits_{T^{n.c}_{нач}}^{T^{n.c}_{кон}}\frac{dq}{T},$$

то выражение для l'_{0q} может быть представлено в виде

$$l'_{0q} = g\left[Q_н - T'\left(s^{n.c}_{кон} - s^{n.c}_{нач}\right)\right]. \qquad (15.1)$$

Полученные выражения для l'_{0q} справедливы и для паросиловых установок. Так как сгорание топлива и передача тепла от продуктов сгорания к рабочему телу происходят в этих установках при постоянном давлении, то теплоемкость c равна теплоемкости c_p газообразных продуктов сгорания.

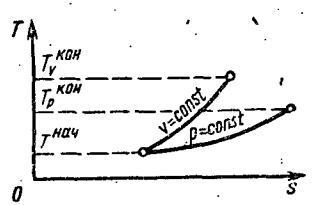


Рис. 15.1. Соотношение между температурами и работоспособностями при изохорическом и изобарическом процессах $(l'_{0q})_V > (l'_{0q})_p$

Работоспособность теплоты зависит от характера процесса горения. Пусть, например, процесс горения топлива происходит из одного и того же состояния $p_{нач}$, $T_{нач}$ один раз при $V = \text{const}$, а другой раз при $p = \text{const}$, причем количество теплоты одинаково, т. е.

$$c_V(T_{V,\,кон} - T_{нач}) = c_p(T_{p,\,кон} - T_{нач}).$$

Так как $c_p > c_V$, то $T_{V,\,кон} > T_{p,\,кон}$; $s_{V,\,кон} < s_{p,\,кон}$ (рис. 15.1), и согласно выражению (15.1) $l'_{0q,\,V} > l'_{0q,\,p}$. Следовательно, двигатель с изохорным сжиганием топлива при одинаковом расходе топлива и прочих равных условиях будет производить бо́льшую полезную работу, чем двигатель с изобарным сжиганием топлива, т. е. окажется более эффективным.

Эффективный к. п. д. Отношение действительной полезной внешней работы l', производимой тепловым двигателем или энергетической установкой над внешним объектом работы, к количеству теплоты q, выделяющейся при полном сгорании затраченного топлива, называют *эффективным к. п. д. двигателя (установки)* η_e:

$$\eta_e = \frac{l'}{q} \qquad (15.2)$$

или

$$\eta_e = \frac{l'}{gQ_н}.$$

Полезная внешняя работа теплового двигателя равна (без учета механических потерь на валу двигателя и в передающем механизме) разности подведенного к рабочему телу и отданного им теплоприемнику (т. е. окружающей среде) количеств теплоты q_1 и q_2 (где q_1 меньше q на величину

потерь вследствие несовершенства процесса горения и утечек теплоты в окружающую среду).

Совершенство процесса сжигания топлива оценивается обычно отношением действительно переданной рабочему телу теплоты q_1 к q; это отношение в паросиловых установках называют *к. п. д. котельной*, а в двигателях внутреннего сгорания — *к. п. д. камеры сгорания* и обозначают через $\eta_{cг}$.

Соответственно этому выражение для η_e может быть представлено в форме

$$\eta_e = \frac{q\eta_{cг} - q_2}{q}. \tag{15.3}$$

Это выражение можно преобразовать исходя из следующих соображений.

Вследствие необратимости процессов в тепловом двигателе энетропия всей системы, т. е. источников теплоты и окружающей среды, возрастает и притом тем сильнее, чем больше степень необратимости процессов.

Приращение энтропии системы Δs^* за один цикл, отнесенное к 1 *кг* рабочего тела, равно сумме приращений энтропии теплоотдатчика (продуктов сгорания топлива) Δs_{mo} и теплоприемника (окружающей среды) $\Delta s'$, т. е.

$$\Delta s^* = \Delta s_{mo} + \Delta s'.$$

При этом $\Delta s_{mo} = -\int\limits_{T_{нач}}^{T_{кон}} \frac{dq}{T}$ (интеграл имеет отрицательный знак, так как теплота от теплоотдатчика отводится, и берется по линии процесса изменения состояния теплоотдатчика от начальной температуры $T_{нач}$, при которой начинается отдача теплоты, до $T_{кон}$ в конце отвода теплоты), а увеличение энтропии окружающей среды

$$\Delta s' = \frac{q(1-\eta_{cг})}{T'} + \frac{q_2}{T'}.$$

Таким образом,

$$\Delta s^* = -\int\limits_{T_{нач}}^{T_{кон}} \frac{dq}{T} + \frac{q(1-\eta_{cг})}{T'} + \frac{q_2}{T'}.$$

Если в числителе формулы (15.3) прибавить и вычесть величины q и $T'\int\limits_{T_{нач}}^{T_{кон}} \frac{dq}{T}$, а также учесть, что согласно выражению (15.1) $l'_{0q} = q - T'\int\limits_{T_{нач}}^{T_{кон}} \frac{dq}{T}$, то выражение для η_e приобретет вид

$$\eta_e = \frac{l'_{0q} - T'\Delta s^*}{q},$$

где l'_{0q} — работоспособность теплоты q, отданной теплоотдатчиком.

Заменив q через $q_1/\eta_{cг}$, получим

$$\eta_e = \eta_{cг}\left(\frac{l'_{0q}}{q_1} - \frac{T'\,\Delta s^*}{q_1}\right). \tag{15.4}$$

Выделим из Δs^* ту часть приращения энтропии системы, которая обусловлена необратимостью процессов теплообмена между рабочим телом и теплоотдатчиком или теплоприемником. Если обозначить рассматриваемую часть через Δs^*_{nm} (индекс «*nm*» означает, что Δs^*_{nm} относится к процессу передачи теплоты), то Δs^* будет равно сумме $\Delta s^*_{nm} + \Delta s_{np}$ (Δs^*_{np} — прирост энтропии системы вследствие необратимости процесса производства работы,

например, в турбине). Теоретическая работа цикла, которая могла бы быть произведена двигателем при условии, что процесс производства работы обратим, составит

$$l'_{теор} = l'_{0q} - T' \Delta s^*_{пт}.$$

Отношение $l'_{теор}/q_1$ представляет собой *термический к. п. д. цикла* η_t:

$$\eta_t = \frac{l'_{0q}}{q_1} = \frac{T' \Delta s^*_{пт}}{q_1}. \qquad (15.5)$$

Величину $(l'_{теор} - T'\Delta s^*_{пр})/l'_{теор}$ называют *внутренним относительным к. п. д. двигателя* η_{0i}:

$$\eta_{0i} = \frac{l'_{теор} - T' \Delta s^*_{пр}}{l'_{теор}}. \qquad (15.6)$$

Умножив η_t на η_{0i} и заменив $l'_{теор}$ на $l'_{0q} - T'\Delta s_{пт}$, получим

$$\eta_t \eta_{0i} = \frac{l'_{0q} - T' (\Delta s^*_{пт} + \Delta s^*_{пр})}{q_1} = \frac{\eta_e}{\eta_{сг}}.$$

Таким образом,

$$\eta_e = \eta_{сг} \eta_t \eta_{0i}.$$

Если, кроме того, принять во внимание потери полезной работы в передаточном механизме от теплового двигателя к объекту работы (например, электрогенератору), характеризуемые механическим к. п. д. $\eta_м$, то эффективный к. п. д. может быть представлен в виде

$$\eta_e = \eta_{сг} \eta_t \eta_{0i} \eta_м. \qquad (15.7)$$

Величину $\eta_{сг}$ в двигателях внутреннего сгорания включают в η_{0i}; в этом случае

$$\eta_e = \eta_t \eta_{0i} \eta_м.$$

Эффективный к. п. д. характеризует долю полезно используемой теплоты с учетом всех потерь, а следовательно, и экономичность теплового двигателя или теплосиловой установки в целом. Из двух тепловых двигателей наиболее экономичен тот, у которого эффективный к. п. д. больше. Максимум эффективного к. п. д. двигателя в целом определяет оптимальные условия работы теплового двигателя.

Формулы (15.4)—(15.7) относятся и к тем случаям, когда часть теплоты или произведенной работы отводится в цикле для обеспечения действия вспомогательных устройств, или, как говорят, отбирается для собственных нужд (например, на привод питательных насосов, паровое дутье и т. п.).

Потеря работоспособности в энергетической установке. Любая энергетическая установка состоит из ряда элементов или узлов, в которых последовательно осуществляется изменение состояния рабочего тела.

Необратимость процессов в каждом из элементов установки приводит к уменьшению или потере производимой установкой полезной внешней работы.

Пусть, например, в j-м элементе энергетической установки произошла потеря работы, равная $\Delta l'^{(j)}$. Это значит, что действительно произведенная в этом элементе работа будет на $\Delta l'^{(j)}$ меньше той, которая была бы произведена при вполне обратимом процессе. Потерянная работа или переходит в теплоту, которая поглощается рабочим телом (если потеря работы сопряжена, например, с действием сил трения), или остается в виде не использованной в данном элементе установки теплоты у внешних источников теплоты, т. е. в любом случае трансформируется в теплоту $\Delta q^{(j)} = \Delta l'^{(j)}$. Так как

температура $T^{(j)}$ внутри данного элемента установки вообще больше T', то теплота $\Delta q^{(j)}$ будет иметь положительную работоспособность:

$$\Delta l_0'^{(j)} = \frac{T^{(j)} - T'}{T^{(j)}} \Delta l'^{(j)}.$$

Рабочее тело из j-го элемента поступает в следующие элементы установки, имеющие более низкую температуру. В этих элементах за счет теплоты $\Delta l'^{(j)}$ рабочее тело производит дополнительную полезную работу, т. е. потерянная в j-м элементе работа в последующих элементах частично преобразуется снова в полезную работу.

Благодаря этому действительное уменьшение полезной работы всей установки из-за необратимости процесса в j-м элементе меньше потери работы в этом элементе на величину работоспособности количества теплоты $\Delta l'^{(j)}$ и составляет

$$\Delta l'^{(j)} - \Delta l_0'^{(j)} = \Delta l'^{(j)} \frac{T'}{T^{(j)}},$$

или, так как $\Delta l'^{(j)}/T^{(j)}$ — приращение энтропии всей системы из-за необратимости процесса в j-м элементе,

$$\Delta l'^{(j)} - \Delta l_0'^{(j)} = T' \Delta s^{*(j)},$$

что и следовало ожидать на основании общего уравнения (2.99).

Величина $T'\Delta s^{*(j)}$ характеризует уменьшение работоспособности рабочего тела вследствие необратимости в j-м элементе энергетической установки, т. е. представляет собой *потерю работоспособности* в этом элементе.

По свойству аддитивности энтропии общее приращение энтропии системы Δs^* из-за необратимости процессов в элементах энергетической установки равно сумме приращений энтропии системы в каждом из ее элементов, так что уменьшение или потеря полезной внешней работы во всей установке в целом

$$\Delta l' = \sum_j T' \Delta s^{*(j)}, \tag{15.8}$$

причем $\Delta s^{*(j)}$ складывается из приращений энтропии теплоотдатчика, окружающей среды и рабочего тела вследствие необратимости процесса в j-м элементе за один цикл; при суммировании $\Delta s^{*(j)}$ по всем элементам установки сумма приращений энтропии рабочего тела обратится в нуль.

Таким образом, общая потеря полезной внешней работы в энергетической установке равна сумме потерь работоспособности рабочего тела во всех элементах установки.

Сумма потерь работы в отдельных элементах установки не равна действительной потере работы во всей установке (численно равной общей потере работоспособности), а всегда больше ее, причем потеря работы в каком-либо элементе вследствие изменения параметров рабочего тела, а следовательно, и условий протекания процесса влияет на потери работы в других элементах. Этот результат имеет существенное значение для установления рациональной характеристики термодинамического совершенства действительных процессов, протекающих в отдельных элементах теплосиловых установок, и самих установок.

Отношение разности начальной работоспособности l'_{0q} теплоты q, преобразуемой в энергетической установке в полезную внешнюю работу (q — количество теплоты, которая выделяется при полном сжигании 1 *кг* топлива), и потери работоспособности $T'\Delta s^{*(j)}$ в каком-либо процессе к начальной работоспособности называется *коэффициентом использования* в данном процессе (или элементе установки):

$$\eta_э = 1 - \frac{T' \Delta s^{*(j)}}{l'_{0q}}. \tag{15.9}$$

Коэффициент использования является наиболее общей характеристикой термодинамического совершенства действительных процессов. Чем ближе $\eta_э$ к единице, тем совершеннее процесс.

Коэффициент использования может применяться для характеристики как отдельных, притом самых разнообразных, элементов энергетической установки, так и всей установки в целом; при этом легко видеть, что сумма значений $(1 - \eta_э^{(j)})$ по всем элементам установки для последней в целом будет равна $(1 - \eta_э)$, т. е.

$$\sum_j (1 - \eta_э^{(j)}) = 1 - \eta_э.$$

Зная $\eta_э$ установки в целом, легко вычислить действительную полезную работу, производимую этой установкой:

$$l' = \eta_э l'_{0q}.$$

Так как $l'_{0q} - T'\Delta s^* = \eta_э l'_{0q}$, а $\eta_e = (l'_{0q} - T'\Delta s^*)/q$, то, подставив в выражение для η_e вместо $l'_{0q} - T'\Delta s^*$ значение $\eta_э l'_{0q}$, получим

$$\eta_e = \eta_э \frac{l'_{0q}}{q}. \qquad (15.10)$$

Из уравнения (15.10) видно, что отношение l'_{0q}/q и коэффициент использования энергии полностью характеризуют эффективность энергетической установки. Величина l'_{0q}/q определяет максимальную полезную внешнюю работу, которая может быть произведена в данных условиях за счет теплоты q. Коэффициент использования, равный отношению действительной работы к максимальной, определяет потери работы из-за необратимости действительного процесса.

Если в энергетической установке наряду с получением полезной работы часть теплоты затрачивается на технологические нужды (например, отдается другим потребителям), то эффективность полезного действия такой комбинированной установки будет определяться двумя величинами: коэффициентом использования, характеризующим степень совершенства процессов передачи теплоты и процессов производства работы в установке, и эффективным к. п. д. силовой установки, показывающим, какая часть работоспособности располагаемого количества теплоты превращается в установке в полезную внешнюю работу.

По поводу коэффициента использования $\eta_э$, определяемого соотношением (15.9), необходимо отметить следующее.

Понятие коэффициента использования как основной характеристики необратимого процесса известно в термодинамике сравнительно давно; оно вытекает из теоремы Гюи-Стодола об уменьшении полезной внешней работы процесса из-за необратимости на величину $T'\Delta s^*$ и в наиболее отчетливой форме сформулировано в курсе теоретической физики Ландау и Лифшица [1].

В последнее время некоторые авторы для характеристики необратимости цикла (процесса) предлагают пользоваться так называемым эксергетическим к. п. д.[2]

$$\eta_{ex} = \frac{\text{отдаваемая, пригодная для технического использования энергия}}{\text{подводимая, пригодная для технического использования энергия}}.$$

В частности для цикла [3]

$$\eta_{ex} = \frac{l'}{s_1 - s_2},$$

[1] См. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Статистическая физика. М., Гостехтеорнздат, 1951.

[2] См. «Вопросы термодинамического анализа», М., «Мир», 1965, стр. 40.

[3] См. А. И. Андрющенко. Основы термодинамических циклов теплоэнергетических установок. М., «Высшая школа», 1968, стр. 21—22.

где l' — действительная полезная работа реального цикла; $э_1 = q_1 - T'\Delta s_{m0}$ — работоспособность (эксергия) теплоты, подведенной от теплоотдатчика; $э_2 = q_2 - T'\Delta s_{nm}$ — работоспособность (эксергия) теплоты, отданной теплоприемнику.

Так как $э_1 - э_2 = q_1 - q_2 + T'(\Delta s_{m0} + \Delta s_{nm})$ есть $l' + T'\Delta s^* = l'_{max}$ (поскольку рабочее тело возвращается по завершении цикла в исходное состояние, постольку прирост энтропии всей системы Δs^* равняется сумме изменений энтропии источников теплоты), то

$$\eta_{ex} = \frac{l'}{l'_{max}},$$

т. е. $\eta_{ex} = \eta_э$. Следовательно, эксергетический к. п. д. есть не что иное, как коэффициент использования. Таким образом, эксергетический к. п. д. не имеет какого-либо нового содержания. Если учесть далее, что коэффициент использования является достаточно сложившимся понятием, название которого прямо связано с характерной особенностью необратимых процессов, а именно с неполнотой превращения (использования) теплоты или других видов энергии в работу (тогда как прилагательное «эксергетический» не вызывает подобных ассоциаций), то будет ясно, что оснований для переименования коэффициента использования в эксергетический к. п. д. по существу нет. Это становится еще более очевидным, если учесть, что эксергия $э = i - T's$ (см. § 2.11 и § 3.1) не является однозначной функцией состояния тела, не несет в себе какой-либо новой информации о необратимости рассматриваемого процесса и поэтому не может считаться столь же общим понятием, как термодинамический потенциал (U, I, F, Φ). Неоправданным представляется и использование производных от названия эксергии. По этой причине в настоящей книге фигурирует только коэффициент использования; его можно называть также «эксергетическим к. п. д.», так как содержание этих коэффициентов одно и то же.

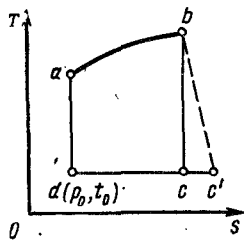


Рис. 15.2. Соотношение между количеством отводимой теплоты в действительном цикле $abc'd$ и теоретическом цикле $abcd$

Теоретический цикл. Процесс подвода теплоты к рабочему телу в реальных теплосиловых установках происходит при конечной разности температур теплоотдатчика и рабочего тела и поэтому является необратимым.

Однако внутреннее равновесие рабочего тела нарушается при этом обычно настолько незначительно, что рабочее тело в каждой точке процесса можно считать находящимся в равновесии. Поэтому количество подведенной к рабочему телу теплоты q_1 может быть определено по изменению состояния рабочего тела из интеграла $\int Tds$, который берется по всем состояниям рабочего тела в процессе подвода теплоты от начального до конечного состояния.

Все сказанное может быть отнесено также и к процессу отвода теплоты от рабочего тела к окружающей среде.

Цикл реального теплового двигателя, в котором процессы подвода теплоты к рабочему телу и отвода теплоты от него рассматриваются как внутренне равновесные, несмотря на необратимый характер теплообмена между рабочим телом и источником теплоты, а все остальные процессы считаются обратимыми, называется *теоретическим циклом*.

Количество теплоты, отводимой от рабочего тела, в теоретическом цикле будет всегда меньше, чем в действительном. Это ясно видно из рис. 15.2 и обусловлено тем, что увеличение энтропии при действительном адиабатном процессе приводит при прочих равных условиях к удлинению линии отвода теплоты по сравнению с теоретическим циклом.

Полезная работа теоретического цикла $l'_{теор} = q_{1,\,теор} - q_{2\,теор}$ будет всегда больше действительной полезной работы установки; $q_{1,\,теор}$ и $q_{2,\,теор}$ соответственно равняются интегралам $\int\limits_{ab} T ds$ и $\int\limits_{cd} T ds$.

Термический к. п. д. теоретического цикла $(l'_{теор}/q_{1,\,теор})$

$$\eta_t = \frac{\int\limits_{ab} T\,ds - \int\limits_{cd} T\,ds}{\int\limits_{ab} T\,ds} \qquad (15.11)$$

выражается не через температуры источников теплоты (теплоотдатчика и теплоприемника), а через температуры рабочего тела в процессе подвода и отвода теплоты.

Так как полезная работа теоретического цикла меньше работоспособности отдаваемой теплоотдатчиком теплоты l'_{0q} на величину потери работоспособности $T'\,(\Delta s^*_{nm})$ при необратимом теплообмене между рабочим телом и теплоотдатчиком и теплоприемником (которым является окружающая среда), то выражение для η_t можно представить в виде

$$\eta_t = \eta_{t,\,обр} - \frac{T'\,(\Delta s^*_{nm})}{q_{1,\,теор}},$$

где $\eta_{t,\,обр}$ — термический к. п. д. обратимого цикла, осуществленного с тем же самым количеством подведенной теплоты $q_{1,\,теор}$ между температурами теплоотдатчика и теплоприемника.

Термический к. п. д. теоретического цикла тем больше отличается от термического к. п. д. обратимого цикла между температурами теплоотдатчика и теплоприемника, чем больше степень необратимости процессов подвода и отвода теплоты, приводящих к наиболее значительным потерям работоспособности в реальных тепловых двигателях. Благодаря этому термический к. п. д. теоретического цикла позволяет судить, хотя и не в полной мере, о сравнительной эффективности различных тепловых двигателей или теплосиловых установок.

15.3. ОПТИМИЗАЦИЯ РАБОЧИХ ЦИКЛОВ И ПРОЦЕССОВ

Оптимизация теоретического цикла. Из всех циклов, осуществляемых в заданном температурном интервале T_1—T_2, цикл Карно (обычный или обобщенный) имеет наивысший термический к. п. д.: $\eta_{tK} = 1 - T_2/T_1$.

Из этого вытекает следующий путь повышения эффективности тепловых двигателей и тепловых машин: для увеличения термического к. п. д. теоретического цикла нужно приблизить этот цикл к циклу Карно, т. е. подводить и отводить теплоту изотермически.

Однако на практике подводить и отводить теплоту удобно, а в некоторых случаях только и возможно, при постоянном давлении. Это особенно ясно видно в случае отвода теплоты в окружающую атмосферу, имеющую практически постоянное давление.

В тех случаях, когда рабочее тело претерпевает в процессе цикла фазовые превращения (как это имеет место в паросиловых установках), подвод или отвод теплоты на тех участках цикла, где рабочее тело находится в виде влажного пара, осуществляется изотермически вследствие совпадения условий $p = \text{const}$; $T = \text{const}$.

Из сказанного следует, что приближение теоретического цикла к циклу Карно может достигаться различными способами в зависимости от того, является ли рабочее тело однофазным или двухфазным.

Для однофазных рабочих тел, т. е. газов (напомним, что жидкости вследствие малого коэффициента теплового расширения не могут применяться

в качестве рабочих тел тепловых двигателей), процесс подвода теплоты может быть приближен к изотермическому, если он будет состоять из чередующихся процессов подвода небольшого количества теплоты при $p = \text{const}$ с последующим адиабатным расширением в небольшом интервале давлений (рис. 15.3). Такой процесс может быть осуществлен, например, в газовой турбине при ступенчатом сжигании топлива с последующим расширением продуктов сгорания в отдельных ступенях турбины. После расширения в одной из ступеней турбины рабочее тело подается в промежуточную камеру сгорания, где его температура за счет дополнительного сжигания топлива доводится до первоначальной. Чем больше таких ступеней и чем меньше расширение в каждой из ступеней, тем ближе кривая процесса, представляющая собой пилообразную линию, к изотерме.

Таким же образом процесс отвода теплоты применением многоступенчатого сжатия с промежуточным отводом теплоты может быть приближен к изотермическому. На рис. 15.3 изображен цикл газотурбинной установки с многоступенчатым расширением и сжатием и промежуточным подводом и отводом теплоты; по своему виду он весьма близок к обобщенному циклу Карно. Конечно, на практике сложно осуществить большое число ступеней расширения и сжатия, но этого и не требуется; заметное увеличение термического к. п. д. достигается уже при двух-трех ступенях.

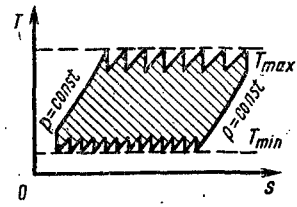


Рис. 15.3. Цикл с миогоступенчатым расширением и сжатнем рабочего тела (в таком цнкле процессы подвода н отвода теплоты приближаются к изотермическнм)

Как уже отмечалось, цикл, изображенный на рис. 15.3, близок к обобщенному циклу Карно, в котором, как мы знаем из § 5.8, имеет место регенерация теплоты. Это значит, что теплота, выделяющаяся при изменении состояния рабочего тела от высшей к низшей температуре вдоль нижней изобары, используется для перевода рабочего тела к высшей температуре вдоль верхней изобары.

Таким образом, для приближения цикла к циклу Карно необходимо адиабатическое расширение и сжатие рабочего тела осуществлять ступенями, с подводом или отводом теплоты между ними и, кроме того, применять в цикле регенерацию теплоты.

Что касается циклов с распадающимся на две фазы рабочим веществом, в частности циклов паросиловых установок, то на том участке, где рабочее тело является влажным паром, изотермичность процессов подвода и отвода теплоты обусловливается поддержанием постоянного давления. Поэтому для процесса отвода теплоты, который лежит в области двухфазных состояний, ступенчатого сжатия не требуется. Для процесса подвода теплоты на том участке, где рабочее тело находится в виде перегретого пара, ступенчатый подогрев целесообразен, однако главным образом для повышения средней температуры рабочего тела на этом участке и увеличения степени сухости пара в процессе расширения (рис. 15.4). В этом случае также эффективна регенерация теплоты, которая осуществляется ступенчатым расширением пара в турбине (правая ветвь цикла) с отбором между ступенями части пара для подогрева жидкого рабочего тела.

Другим способом приближения цикла паросиловой установки к циклу Карно является использование нескольких рабочих веществ, каждое из которых применяется в интервале между наивысшей и низшей температурами цикла, наиболее соответствующем физическим свойствам данного вещества. Подобный бинарный ртутно-водяной цикл изображен на рис. 15.5 (подробнее бинарные циклы рассматриваются в гл. 18).

Повышение термического к. п. д. за счет приближения теоретического цикла к циклу Карно называется *оптимизацией цикла*. В некоторых случаях оптимальный теоретический цикл соответствует максимуму термического к. п. д., рассматриваемого как функция параметра y, характеризу-

ющего изменение формы цикла в данных условиях (например, для цикла со вторичным перегревом пара таким параметром является температура начала перегрева пара), т. е. отвечает требованию

$$\frac{\partial \eta_t}{\partial y} = 0.$$

В других случаях термический к. п.д. цикла увеличивается с приближением к форме цикла Карно монотонно, не проходя через максимум.

Когда говорят об условиях, в которых практически осуществляется цикл теплового двигателя, то имеют в виду также и природу рабочего тела. Дело в том, что в отличие от цикла Карно термический к. п. д. цикла, отличающегося по своей форме от цикла Карно, зависит не только от температурного интервала, в котором он осуществляется, но также и от свойств

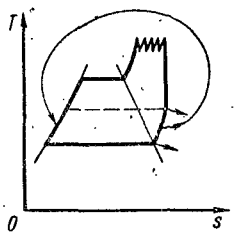


Рис. 15.4. Цикл со ступенчатым подогревом перегретого пара и регенерацией теплоты

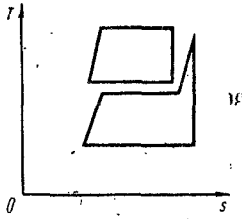


Рис. 15.5. Бинарный цикл (с двумя рабочими веществами)

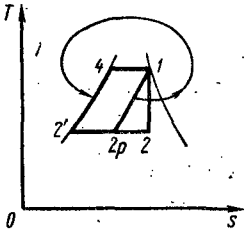


Рис. 15.6. Цикл с насыщением паром (до оптимизации *122'4*, после оптимизации $12_p2'4$)

рабочего тела; эта зависимость проявляется тем сильнее, чем больше отличается цикл от цикла Карно.

При оптимизации теоретического цикла необходимо учитывать изменение полезной работы цикла. Может случиться, что приближение формы цикла к форме цикла Карно приведет к уменьшению полезной работы. Это отчетливо видно на примере цикла с насыщенным паром (рис. 15.6); оптимизированный цикл $12_p2'4$, идентичный циклу Карно, характеризуется значительно меньшей полезной работой, чем первоначальный цикл *122'4*, вследствие чего оптимизацию цикла с насыщенным паром не производят.

Так как в теоретическом цикле температура рабочего тела в процессе подвода теплоты всегда меньше температуры теплоотдатчика (например, горячих продуктов сгорания), то во всех случаях целесообразно, если только к тому имеется возможность, отдельные участки процесса нагрева рабочего тела проводить при возможно более высокой температуре. Также целесообразно использовать теплоту отходящих продуктов сгорания для первоначального нагревания рабочего тела на начальном участке цикла, когда температура рабочего тела ближе к температуре окружающей атмосферы. Из сказанного ясно, что оптимизация теоретического цикла состоит в таком изменении цикла, чтобы, во-первых, средняя температура подвода теплоты в цикле оказалась возможно более высокой, приближающейся к предельно допустимой для данной конструкции двигателя величине, а средняя температура отвода теплоты была бы возможно более низкой, приближающейся к температуре окружающей атмосферы; во-вторых, конфигурация цикла была бы по возможности близкой к форме обобщенного цикла Карно. В какой мере каждая из этих возможностей может быть реализована, зависит от конкретных условий.

Оптимальное проведение действительных процессов. Оптимизация теоретического цикла имеет своей целью повышение термического к. п. д., т. е. увеличение полезной работы за один цикл при заданном расходе топлива и характерных для данного двигателя условиях сжигания топлива (по-

нятно, что оптимизацию цикла можно также представить как уменьшение расхода топлива при заданной полезной работе цикла). Увеличение термического к. п. д. теоретического цикла приводит к повышению эффективного к. п. д. двигателя, так как эффективный к. п. д. согласно выражению (15.7) равняется произведению $\eta_{ce}\eta_t\eta_{0i}\eta_\mu$.

Другая возможность для увеличения эффективного к. п. д. заключается в повышении внутреннего относительного к. п. д. двигателя η_{0i}. Но внутренний относительный к. п. д. зависит от степени необратимости составляющих цикла процессов; это ясно из того, что, как было показано ранее,

$$\eta_{0i} = 1 - \frac{T' \Delta s^*_{np}}{l_{meop}}.$$

Следовательно, для увеличения η_{0i} нужно все процессы цикла, в результате которых производится полезная работа, осуществлять с минимальной степенью необратимости. Рассмотрим с этой точки зрения каждый из процессов цикла. Полезная работа цикла во всех без исключения тепловых двигателях производится в результате адиабатического расширения рабочего тела от наивысшего до наинизшего давления в цикле; часть этой работы идет затем на сжатие рабочего тела для перевода последнего в начальное или исходное состояние цикла. Из этого следует, что для того, чтобы полезная работа была по возможности больше, необратимость процесса расширения, обусловленная главным образом потерями на трение, должна быть минимальной, а рабочее тело должно сжиматься так, чтобы затраты работы на сжатие были наименьшими. Малая потеря работы при расширении обеспечивается рациональной организацией процесса расширения и в частности хорошими профилями сопел, в которых расширяется пар или газ.

Для уменьшения работы сжатия требуется рациональная организация процесса сжатия, что вообще представляет более трудную задачу по сравнению с расширением; в частности, эффективным способом сжатия до высоких давлений, является применение нескольких ступеней сжатия.

Процессы подвода и отвода теплоты в реальных циклах являются, как говорилось выше, необратимыми.

В паросиловых установках необратимость процесса подвода теплоты обусловлена значительной разницей в температурах теплоотдатчика, которым являются горячие продукты сгорания топлива, и рабочего тела.

Необратимость отвода теплоты сопряжена с разницей температур рабочего тела и окружающей атмосферы, являющейся теплоприемником.

Температуры теплоотдатчика и рабочего тела в ряде случаев, например, в паросиловых установках, существенно различны, так как ни свойства рабочего тела, ни свойства конструкционных материалов не позволяют довести температуру рабочего процесса цикла до температуры теплоотдатчика. Применение жаропрочных конструкционных материалов может несколько уменьшить эту разность температур; того же самого можно достигнуть переходом на высокие давления рабочего тела в цикле (применительно к воде это будут закритические давления); использованием теплоты отходящих продуктов сгорания для подогрева топлива и предварительного подогрева рабочего тела можно улучшить общее использование выделяющейся при сгорании топлива теплоты. Но более перспективным (во всяком случае в паросиловых установках) является использование горячих продуктов сгорания, после того как завершено нагревание основного рабочего тела, в качестве вторичного рабочего тела (как это осуществляется в парогазовых установках) или применение бинарных циклов с использованием в верхнем цикле наиболее подходящего высокотемпературного рабочего тела. Возможно также использовать в качестве головного звена энергетической установки МГД генератор. В этом случае горячие газы сначала поступают в рабочий канал МГД-генератора, где часть кинетической энергии потока преобразуется в электри-

ческую энергию. По выходе из канала газы направляются в основную энергетическую установку, где отдают свою теплоту рабочему телу.

Из сказанного видно, что существуют различные способы, позволяющие более полно использовать располагаемый температурный интервал, т. е. «нарастить» цикл вверх. Не меньшее, практическое значение имеет рациональная организация процессов регенеративного теплообмена внутри цикла.

Регенерация теплоты является важнейшим средством, а в большинстве случаев и непременным условием оптимизации цикла. Поэтому весьма существенно, чтобы процесс регенерации происходил с минимальной степенью необратимости. Совершенно очевидно, что степень необратимости процесса регенеративного подогрева рабочего тела будет тем меньше, чем больше число регенеративных подогревателей.

Рассмотрим подробнее теоретический процесс регенерации теплоты в цикле с насыщенным паром, когда отбор пара из турбины для регенеративного подогрева воды производится непрерывно, т. е. число регенеративных подогревателей бесконечно велико.

Допустим, что пар в турбине расширяется изоэнтропически вдоль линии *1—2* (рис. 15.6). На участке между температурами T и $T—dT$ для регенеративного подогрева питательной воды отбирается dg *кг* пара (от 1 *кг* пара). Отобранный пар смешивается с водой и подогревает последнюю; так как количество отобранного ранее пара составляет g *кг*, то количество воды к моменту смешения рассматриваемого количества dg пара будет равно $1—g$ *кг*. Количество теплоты, отданной паром воде, равняется $T(s_1—s')\,dg$, где s' есть энтропия воды при температуре T; с другой стороны, количество полученной водой теплоты равно $—(1—g)\,Tds'$. Из равенства

$$T(s_1 - s')\,dg = -(1-g)\,Tds'$$

находим

$$\frac{ds'}{s_1 - s'} = \frac{dg}{1-g}.$$

Проинтегрировав это равенство с учетом, что при $s' = s_4$, $g = 0$, а при $s' = s_{2'}$ $g = g_2$, получим

$$(s_1 - s')(1-g) = s_1 - s_4.$$

Определим полезную работу рассматриваемого регенеративного цикла l'_p, равную разности теплот: q_1, полученной рабочим телом от теплоотдатчика при температуре T_1, и q_2, отданной рабочим телом теплоотдатчику при температуре T_2.

Количество полученной рабочим телом теплоты

$$q_1 = (s_1 - s_4)\,T_1,$$

а количество отданной теплоты

$$q_2 = (s_1 - s_{2'})(1 - g_2)\,T_2;$$

но $1 - g_2 = \frac{s_1 - s_4}{s_1 - s_{2'}}$, поэтому

$$q_2 = (s_1 - s_4)\,T_2.$$

Следовательно,

$$l'_p = (s_1 - s_4)(T_1 - T_2),$$

$$\eta_{t,\,p} = \frac{T_1}{T_1 - T_2},$$

т. е. работа теоретического регенеративного цикла с насыщенным паром и непрерывным регенеративным отбором теплоты и термический к. п. д. такие же, как и в цикле Карно с одинаковым количеством подведенной теплоты.

На практике число регенеративных подогревов невелико и составляет не более четырех—шести. Поэтому возникает задача оптимальной органи-

зации ступенчатого регенеративного подогрева рабочего тела при сравнительно небольшом числе регенеративных подогревателей.

В связи с необратимым характером процесса подвода теплоты в реальных циклах уместно отметить, что регенерация теплоты в определенной степени снижает вредное влияние необратимости процесса подвода теплоты в цикле. Действительно, благодаря регенеративному подогреву рабочего тела как бы исключается (или во всяком случае заменяется значительно менее необратимым) начальный участок нагревания рабочего тела теплоотдатчиком, которое происходило ранее при больших разностях температур. Однако главное преимущество регенерации состоит в другом (это видно хотя бы из того, что рабочее тело на начальном участке может нагреваться отходящими продуктами сгорания, имеющими значительно более низкую температуру; кроме того, регенерация сама вносит определенную необратимость в цикл): регенерация приближает циклы действительных рабочих веществ к обобщенному циклу Карно, т. е. позволяет оптимизировать их.

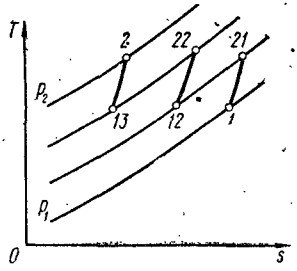


Рис. 15.7. Многоступенчатое сжатие

Из выражения (15.4) следует, что максимальное значение η_c достигается в том случае (при $\eta_{c.e} = \text{const}$), если величина $T'\Delta s^*/l'_{0q}$ имеет минимум при $l'_{0q}/q_1 = \text{const}$, или, что то же самое [как это и видно из уравнения (15.10)], если коэффициент использования максимален.

Итак, хотя необратимость реальных процессов преодолеть полностью и нельзя, тем не менее рациональной организацией процесса можно уменьшить вредное влияние необратимости и свести потерю работы к минимуму.

Условия осуществления реального процесса, при которых потеря работы минимальна, называют *оптимальными условиями*. К оптимальным условиям относят также и те, при которых производимая полезная внешняя работа в заданном интервале состояний максимальна, а затрачиваемая работа минимальна.

Оптимальный процесс многоступенчатого сжатия. Процесс многоступенчатого сжатия в T—s-диаграмме показан на рис. 15.7. Линии сжатия *1—21*, *12—22*, *13—2* являются в общем случае политропами, т. е. описываются уравнением $pv^n = \text{const}$, где показатель политропы n может считаться постоянным ($n > k$). После сжатия в каждой из ступеней газ изобарически охлаждается до начальной температуры T_1; отрезки *21—12*, *22—13* представляют собой линии охлаждения. Таким образом, многоступенчатое сжатие представляет собой политропно-изобарический процесс.

Оптимальный процесс многоступенчатого сжатия характеризуется минимальным значением затрачиваемой на сжатие работы. При этом потери работы из-за необратимости процесса сжатия приближенно учитываются, тем, что процесс считается политропическим с показателем политропы n, зависящим от величины потерь работы на трение [1]. Удельная работа сжатия

$l'^{(i)} = \int_{p_{1i}}^{p_{2i}} vdp$ в одной ступени

$$l'^{(i)} = -RT_1 \frac{n}{n-1}\left[\left(\frac{p_{2i}}{p_{1i}}\right)^{\frac{n-1}{n}} - 1\right].$$

[1] Так как при политропическом процессе $ds = \frac{c_n}{T}dT$, причем $n = \frac{c_p - c_n}{c_v - c_n}$, то для рассматриваемого случая сжатия с трением $ds > 0$, $dT > 0$ и соответственно $c_n > 0$, а $n > k$.

Согласно сделанному предположению начальная температура сжатия и показатель политропы одинаковы для всех ступеней, число которых равняется m. Общая работа сжатия l' будет равна $\sum_{j=1}^{m} l_j$, т. е.

$$l' = -RT_1 \frac{n}{n-1} \sum_{j=1}^{m} \left(\frac{p_{2j}}{p_{1j}}\right)^{\frac{n-1}{n}} + m. \qquad (15.12)$$

Из выражения для l' видно, что работа сжатия зависит от значения давлений в каждой из ступеней; оптимальному процессу сжатия соответствует оптимальное распределение общего перепада давлений $p_2 — p_1$ между ступенями.

Чтобы найти оптимальное распределение давлений, обозначим отношение давлений в j-й ступени p_{2j}/p_{1j} через x_j. Тогда

$$l' = -b \sum_{j=1}^{m} x_j^{\alpha} + m,$$

где $b = RT_1 \frac{n}{n-1}$; $\alpha = \frac{n-1}{n}$.

При оптимальном распределении давлений l' имеет минимальное значение, т. е.

$$dl' = 0$$

или

$$\sum_{j=1}^{m} x_j^{\alpha-1} dx_j = 0. \qquad (15.13)$$

Так как

$$x_1 x_2 \ldots x_n = \frac{p_2}{p_1} = \text{const},$$

то все dx связаны между собой соотношением

$$\sum_{j=1}^{m} \frac{dx_j}{x_j} = 0$$

и, следовательно, независимых переменных x всего $m — 1$.

Чтобы найти значения x_j в точке минимума l', воспользуемся методом неопределенных множителей.

Умножим последнее уравнение на пока неопределенную величину a и вычтем его из уравнения (15.13); в результате получим

$$\sum_{j=1}^{m} \left(x_j^{\alpha-1} - \frac{a}{x_j}\right) dx_j = 0.$$

Выберем теперь величину a такой, чтобы коэффициент при одном из дифференциалов оказался равным нулю; тогда все другие переменные в этом уравнении могут рассматриваться как независимые. Но при независимых переменных указанное уравнение будет удовлетворяться только в том случае, если коэффициенты при дифференциалах равны нулю. Таким образом, для всех j

$$x_j^{\alpha-1} - \frac{a}{x_j} = 0,$$

т. е. $x_j = a$, или

$$\frac{p_{2j}}{p_{1j}} = \sqrt[m]{\frac{p_2}{p_1}}. \qquad (15.14)$$

Следовательно, работа, затрачиваемая при ступенчатом сжатии, минимальна, если отношения давлений в каждой из ступеней будут одинаковы и равны $\sqrt[m]{\frac{p_2}{p_1}}$.

Минимальная работа m ступенчатого сжатия

$$l'_{\min} = -\frac{mn}{n-1} RT_1 \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{nm}} - 1 \right]. \qquad (15.15)$$

Работа сжатия зависит от показателя политропы, т. е. от параметра процесса сжатия. Наиболее выгодным является изотермическое сжатие, отвечающее значению показателя политропы $n = 1$. Раскрыв неопределенность в правой части уравнения (15.15), возникающую при $n = 1$, получим следующее выражение для минимальной работы изотермического сжатия:

$$l'_{T,\ \min} = -mRT_1 \ln \frac{p_2}{p_1}. \qquad (15.16)$$

Оптимальный процесс многоступенчатого адиабатически-изобарического расширения. Подобный процесс показан на рис. 15.3.

Как указывалось, многоступенчатое адиабатически-изобарическое расширение применяется для приближения процесса подвода теплоты к изотермическому. При этом сжиганию топлива соответствуют изобарные участки, а расширению продуктов сгорания (например, в многоступенчатой газовой турбине) — адиабатические участки. Для того чтобы учесть хотя бы приближенно потери работы на трение при адиабатическом расширении, будем считать, что состояние рабочего тела, которое предполагается идеальным газом, изменяется при этом по политропе $pv^n = \text{const}$ с показателем политропы $n < k$.

Задача оптимизации ступенчатого адиабатически-изобарического расширения в математическом отношении эквивалентна рассмотренной задаче об оптимизации ступенчатого сжатия.

Поэтому оптимальное распределение давления между m ступенями расширения будет удовлетворять условию (15.14), т. е.

$$\frac{p_{1j}}{p_{2j}} = \sqrt[m]{\frac{p_1}{p_2}},$$

где p_1 и p_2 — давления в начале и конце расширения.

Соответственно этому температуры T'_1 и T_1 в начале и в конце сжигания топлива в промежуточных камерах сгорания будут определяться условием

$$\frac{T_1}{T_{1'}} = \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{m(n-1)}{n}}. \qquad (15.17)$$

Оптимизация рабочего цикла; оптимальные параметры рабочего цикла. Рабочий цикл будет наиболее эффективным или оптимальным, если эффективный к. п. д. теплового двигателя (или тепловой машины), работающего по этому циклу, будет максимален, т. е. будет удовлетворять условию

$$\frac{\partial \eta_e}{\partial y} = 0, \qquad (15.18)$$

где y есть определяющий параметр цикла.

Условие (15.18) является исходным при оптимизации рабочего цикла. Оптимальные условия проведения данного процесса состоят в выборе (вариации) процесса изменения состояния рабочего тела между заданными начальным и конечным состояниями, так чтобы выполнялось условие (15.18).

Для того чтобы рабочий цикл был наиболее эффективным, необходимо, как ясно из сказанного выше, чтобы теоретический цикл был возможно

ближе по своей форме к циклу Карно, а рабочие процессы действительного цикла осуществлялись с минимумом потерь на необратимость; другими словами, как теоретический цикл, так и рабочие процессы действительного цикла должны быть оптимизированы. Однако оптимизация теоретического цикла, равно как и оптимизация каждого составляющего процесса, не определит всех характерных параметров рабочего цикла, влияющих на величину η_e, так как узловые точки цикла (т. е. точки окончания одного процесса и начала другого процесса) в действительном цикле смещены из-за необратимости предшествующего процесса по сравнению с теоретическим циклом.

Поясним сказанное на примере цикла с регенерацией теплоты. Из-за необратимости процесса расширения рабочего тела конечная точка расширения в первых ступенях турбины a' (рис. 15.8) будет при том же давлении лежать правее изоэнтропы, т. е. будет иметь по сравнению с соответствующей точкой теоретического цикла более высокую температуру. Поэтому если в теоретическом цикле регенерация осуществлялась, например, с точки a, то возникает вопрос о том, в какой точке действительного цикла должна начинаться регенерация. Оптимизация самого процесса регенерации не определяет точки начала регенерации; наоборот, для оптимизации процесса регенерации начальная и конечная точки процесса должны быть известны. Между тем очевидно, что выбор начальной точки регенерации скажется на величине эффективного к. п. д. рабочего цикла, т. е. температура T_p начала регенеративного подогрева рабочего тела должна рассматриваться как один из параметров, определяющих эффективность рабочего цикла. Это ясно из рис. 15.9, где изображена зависимость η_e от T_p при заданном числе регенеративных подогревателей; при изменении T_p η_e проходит через максимум.

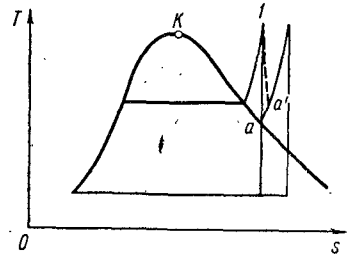


Рис. 15.8. Смещение точки регенеративного подогрева из-за наличия сопротивлений при расширении пара в первых ступенях турбины

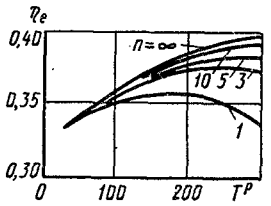


Рис. 15.9. Зависимость эффективного к. п. д. от начальной температуры регенеративного подогрева воды

Отсюда следует, что температуру начала регенеративного подогрева воды надо выбирать с учетом особенностей рабочего цикла и она должна соответствовать максимуму η_e, т. е. удовлетворять условию

$$\frac{\partial \eta_e}{\partial T_p} = 0.$$

Определяющие параметры рабочего цикла нужно находить, следовательно, с учетом особенностей рабочего цикла (т. е. в связи с необратимым протеканием процессов в цикле) и притом так, чтобы эффективный к. п. д. был максимальным, т. е. чтобы выполнялось условие (15.18). Следует вместе с тем иметь в виду, что максимум эффективного к. п. д. не всегда является единственным или главным показателем оптимальности энергетической установки в целом. В некоторых случаях более важным может оказаться требование наибольшей мощности установки в данных условиях или наименьшая масса установки на единицу мощности, или наименьшая стоимость единицы вырабатываемой энергии и т. д. Другими словами, условия опти-

мизации определяются не только термодинамическим совершенством рабочего процесса, но также и совокупностью технических и экономических факторов, причем в зависимости от конкретных задач решающее значение будет иметь какой-либо один (или несколько) из этих факторов.

Оптимальный процесс ступенчатого подогрева. Задача о наиболее выгодном, т. е. оптимальном, распределении температур при ступенчатом подогреве рабочего тела заключается в следующем. Имеется конечное число источников теплоты разной температуры, с помощью которых осуществляется подогрев тела от температуры $T_{нач}$ до температуры $T_{кон}$; при этом состояние тела меняется от данного исходного состояния, характеризуемого значениями температуры и удельной энтропии $T_{нач}$, $s_{нач}$, до заданного состояния с параметрами $T_{кон}$, $s_{кон}$. Какую температуру должны иметь промежуточные источники теплоты, чтобы тело подогревалось оптимально, т. е. с наименьшей потерей работоспособности?

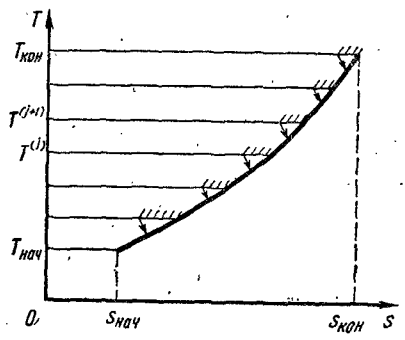


Рис. 15.10. Ступенчатый подогрев

С подобной задачей часто встречаются на практике, в частности, в паросиловых установках при регенеративном подогреве питательной воды путем отбора из турбины некоторого количества насыщенного пара.

Пусть число источников теплоты или подогревателей равно n, температуры источников постоянны и равны (в порядке возрастания температуры) $T^{(n)}, \ldots T^{(j)}, \ldots T^{(1)}$, причем

$$T^{(n)} = T_{нач}; \quad T^{(1)} = T_{кон}.$$

Предположим, что на выходе из $(j+1)$-го подогревателя температура тела не отличается от температуры $T^{(j+1)}$ этого подогревателя. Тогда на входе в j-й подогреватель температура тела будет $T^{(j+1)}$ (рис. 15.10).

Теплообмен между источниками теплоты и нагреваемым телом вследствие неравенства температур имеет необратимый характер. Приращение энтропии всей системы из-за необратимости теплообмена в j-м подогревателе

$$\Delta s^{*(j)} = -\frac{\Delta q^{(j)}}{T^{(j)}} + \Delta s^{(j)},$$

где $\Delta q^{(j)}$ — количество теплоты, переданной источником теплоты в j-м подогревателе рабочему телу; согласно уравнению теплового баланса $\Delta q^{(j)} = c\,(T^{(j)} - T^{(j+1)})$, а $\Delta s^{(j)}$ — прирост энтропии рабочего тела в j-м подогревателе.

Таким образом,

$$\Delta s^{*(j)} = \Delta s^{(j)} - c\left(1 - \frac{T^{(j+1)}}{T^{(j)}}\right).$$

В дальнейшем предполагается, что процесс подогрева рабочего тела происходит при неизменном значении теплоемкости тела (последнюю можно рассматривать как среднюю в интервале от $T_{нач}$ до $T_{кон}$).

Общий прирост энтропии системы $\Delta s^* = \sum \Delta s^{*(j)}$ в результате подогрева

$$\Delta s^* = s_{кон} - s_{нач} - c\sum_{j=1}^{n}\left(1 - \frac{T^{(j+1)}}{T^{(j)}}\right).$$

Соответственно общая потеря работоспособности

$$\Delta l_0 = T'\,(s_{кон} - s_{нач}) - cT'\sum_{j=1}^{n}\left(1 - \frac{T^{(j+1)}}{T^{(j)}}\right).$$

Распределение температур источников теплоты будет наивыгоднейшим, т. е. оптимальным, в том случае, когда общая потеря работоспособности минимальна. Чтобы найти условия минимума $\Delta l'_0$, обозначим отношение $\frac{T^{(j+1)}}{T^{(j)}}$ через x_j, тогда выражение для $\Delta l'_0$ может быть представлено в виде

$$\Delta l'_0 = b - g \sum_{j=1}^{n} (1 - x_j),$$

где b и g — постоянные величины, равные соответственно $T' (s_{кон} - s'_{нач})$ и cT'_0. Переменные x_j связаны очевидным соотношением

$$x_1 x_2 \ldots x_n = \frac{T_{нач}}{T_{кон}}.$$

По условию минимума величины $\Delta l'_0$ имеем

$$\sum_{j=1}^{n} dx_j = 0.$$

С другой стороны, вследствие того, что произведение всех x_j равно постоянной величине,

$$\sum_{j=1}^{n} \frac{dx_j}{x_j} = 0.$$

Умножим это уравнение на некоторый множитель a и, вычтя его из предыдущего уравнения, найдем

$$\sum_{j=1}^{n} \left(1 - \frac{a}{x_j}\right) dx_j = 0.$$

Выбрав множитель a так, чтобы в этом уравнении коэффициент при дифференциале зависимого переменного обратился в нуль, и имея в виду, что уравнение удовлетворяется, если все множители при независимых дифференциалах обращаются в нуль, получим

$$x_j = a$$

или окончательно

$$\frac{T^{(j+1)}}{T^{(j)}} = \sqrt[n]{\frac{T_{нач}}{T_{кон}}}. \qquad (15.19)$$

Ясно, что это условие будет отвечать и максимуму коэффициента использования

$$\eta_э = 1 - \frac{\Delta l'_0}{\int_1^2 c \frac{T - T'}{T} dT},$$

так как согласно сделанному предположению о постоянстве теплоемкости подогреваемого тела c стоящий в знаменателе интеграл представляет собой постоянную величину, равную

$$c(T_{кон} - T_{нач}) - T' (s_{кон} - s_{нач}).$$

Таким образом, оптимальное распределение абсолютных температур при ступенчатом подогреве тела в заданном интервале температур (осуществляемом с помощью конечного числа источников теплоты постоянной температуры) представляет собой геометрическую прогрессию со знаменателем $\sqrt[n]{T_{кон}/T_{нач}}$.

ГЛАВА 16. ЦИКЛЫ ПОРШНЕВЫХ ТЕПЛОВЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ И МАШИН

В поршневых двигателях внутреннего сгорания рабочим телом являются смесь воздуха и горючих газов или паров жидкого топлива (на начальном участке цикла) и газообразные продукты сгорания (на остальных участках цепи).

16.1. ЦИКЛ ДВИГАТЕЛЯ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ С ПОДВОДОМ ТЕПЛОТЫ ПРИ ПОСТОЯННОМ ОБЪЕМЕ

Принцип действия двигателей с подводом теплоты при $V = \text{const}$ ясен из рис. 16.1, на котором изображены схема и индикаторная диаграмма четырехтактного двигателя.

Цикл с подводом теплоты при $V = \text{const}$ (при условии, что он осуществляется 1 *кг* рабочего тела) изображается на p — v- и T — s-диаграммах, как указано на рис. 16.2 и 16.3.

На диаграммах *12* — адиабатическое сжатие рабочего тела; *23* — изохорический подвод теплоты; *34* — адиабатическое расширение рабочего тела; *41* — условный изохорический процесс отвода теплоты, эквивалентный выпуску отработавшего газа.

Отношение удельных объемов $v_1 : v_2$, весьма существенное для характеристики циклов, обозначают буквой ε и называют *степенью сжатия*.

Отношение давлений $p_3 : p_2$ обозначают буквой λ и называют *степенью повышения давления*.

Если рабочим телом в двигателе является идеальный газ, теплоемкость c_V которого считается постоянной, то параметры рабочего тела во всех характерных точках цикла будут следующими:

в точке *2*

$$v_2 = \frac{v_1}{\varepsilon}; \quad p_2 = p_1 \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^k = p_1 \varepsilon^k;$$

$$T_2 = T_1 \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{k-1} = T_1 \varepsilon^{k-1};$$

в точке *3*

$$v_3 = v_2 = \frac{v_1}{\varepsilon}; \quad p_3 = p_2 \lambda = p_1 \varepsilon^k \lambda; \qquad (16.1)$$

$$T_3 = T_2 \lambda = T_1 \varepsilon^{k-1} \lambda;$$

в точке *4*

$$v_4 = v_1; \quad p_4 = p_3 \left(\frac{v_3}{v_4}\right)^k = p_3 \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^k = \frac{p^3}{\varepsilon^k} = p_1 \lambda;$$

$$T_4 = T_3 \left(\frac{v_3}{v_4}\right)^{k-1} = \frac{T_3}{\varepsilon^{k-1}} = T_1 \lambda.$$

Из p—v- и T — s-диаграмм цикла видно, что наивысшее давление и температура в цикле равны p_3 и t_3.

Теплота в цикле подводится и отводится при постоянном объеме, и поэтому q_1 и q_2 равны изменению внутренней энергии в процессах *23* и *41*.

Если теплоемкость газа c_V не зависит от температуры, то

$$q_1 = c_V (T_3 - T_2); \quad q_2 = c_V (T_4 - T_1).$$

Соответственно этому термический к. п. д. цикла, равный $(q_1 - q_2)/q_1$, составит

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

Подставив из уравнений (16.1) значения температур T_4, T_3, T_2, находим

$$\eta_t = 1 - \frac{1}{\varepsilon^{k-1}}. \qquad (16.2)$$

Из уравнения (16.2) видно, что *термический к. п. д. цикла с подводом теплоты при* $V = \text{const}$ *тем больше, чем больше степень сжатия* ε.

От степени повышения давления λ термический к. п. д. не зависит. С увеличением показателя адиабаты k рабочего тела термический к. п. д. при той же степени сжатия увеличивается.

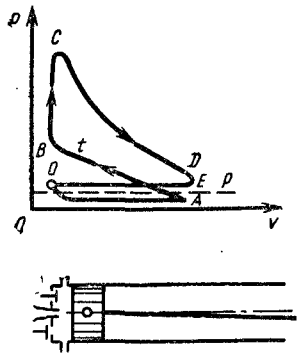


Рис. 16.1. Схема двигателя внутреннего сгорания с подводом теплоты при $V = \text{const}$

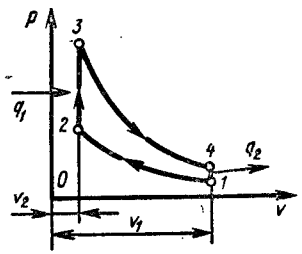


Рис. 16.2. Теоретический цикл двигателя внутреннего сгорания с подводом теплоты при $V = \text{const}$ (p—v -диаграмма)

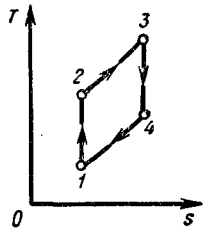


Рис. 16.3. Теоретический цикл двигателя внутреннего сгорания с подводом теплоты при $V = \text{const}$ (T—s-диаграмма)

В цикле с подводом теплоты при $V = \text{const}$ отношение температур в точках обеих изохор, лежащих на одной и той же адиабате (т. е. при одинаковых s), имеет вследствие одинаковых значений c_V постоянную величину, равную, как это видно из уравнений (16.1), ε^{k-1}, т. е.

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{T_3}{T_4} = \varepsilon^{k-1}.$$

Это значение будет иметь и отношение средних температур подвода и отвода теплоты. Поэтому термический к. п. д. цикла с подводом теплоты при $V = \text{const}$ может быть выражен следующим образом:

$$\eta_t = 1 - \frac{T^{ср}_{отв}}{T^{ср}_{подв}} = 1 - \frac{T_1}{T_2}. \qquad (16.3)$$

Это же выражение может быть получено непосредственно из уравнения (16.2), если заменить в нем ε^{k-1} отношением T_2/T_1.

Из уравнения (16.3) ясно, почему η_t увеличивается с ростом степени сжатия ε и не зависит от степени повышения давления λ. С возрастанием степени сжатия отношение температур T_2/T_1, а следовательно, и средних температур подвода и отвода теплоты, увеличивается и соответственно этому повышается термический к. п. д. цикла. Увеличение степени повышения давления λ при неизменном ε не изменяет отношения средних температур подвода и отвода теплоты и поэтому не приводит к изменению термического к. п. д. цикла.

Указанная зависимость η_t от ε наглядно иллюстрируется T—s-диаграммой цикла (рис. 16.4).

Цикл *12'3'41*, в котором степень сжатия больше, чем в цикле *12341*, а λ неизменная величина, имеет больший термический к. п. д.; цикл *123"4"* с большей степенью повышения давления, но с той же величиной степени сжатия, т. е. с тем же отношением температур, имеет такой же к. п. д., как цикл *12341*.

Таким образом, термический к. п. д. цикла с подводом теплоты при $V = \text{const}$ не зависит от максимальной (при заданных t_1 и t_2) температуры в цикле и для заданного рабочего тела определяется исключительно величиной степени сжатия.

Зависимость η_t от ε при $k = 1{,}3$ изображена графически на рис. 16.5. Из графика видно, что при малых значениях степени сжатия увеличение ε вызывает существенное увеличение η_t, тогда как при больших значениях ε (порядка 7 и более) возрастание η_t при увеличении ε незначительное.

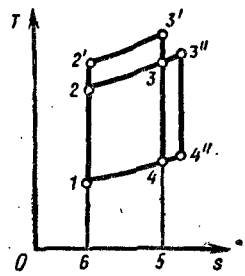


Рис. 16.4. К доказательству независимости η_t от степени повышения давления в цикле

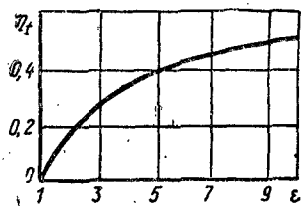


Рис. 16.5. Зависимость термического к. п. д. цикла с подводом теплоты при $V = \text{const}$ от степени сжатия

Практически повышение степени сжатия в двигателях, работающих по циклу с подводом теплоты при $V = \text{const}$, ограничивается температурой самовоспламенения сжимаемой в цилиндре рабочей смеси и детонационной стойкостью топлива.

Теоретическое значение производимой двигателем за один цикл полезной удельной работы зависит от количества подведенной теплоты q_1:

$$l' = \eta_t q_1.$$

Удельная теоретическая работа рассматриваемого цикла равна разности работ расширения и сжатия:

$$l' = \frac{1}{k-1}(p_3 v_3 - p_4 v_4) - \frac{1}{k-1}(p_2 v_2 - p_1 v_1).$$

Имея в виду, что $v_3 = v_2$, а $v_4 = v_1$, при помощи уравнений (16.1) находим

$$l' = (v_1 - v_2)\, p_1 \varepsilon \frac{\varepsilon^{k-1} - 1}{\varepsilon - 1} \cdot \frac{\lambda - 1}{k - 1}. \qquad (16.4)$$

16.2. ЦИКЛ ДВИГАТЕЛЯ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ С ПОДВОДОМ ТЕПЛОТЫ ПРИ ПОСТОЯННОМ ДАВЛЕНИИ

Цикл двигателя со сгоранием топлива при постоянном давлении изображен на рис. 16.6 и 16.7.

Отношение объемов $v_1 : v_2$, так же как и в цикле с подводом теплоты при $V = \text{const}$, называется степенью сжатия и обозначается через ε. Отношение объемов $v_3 : v_2$ называется *степенью предварительного расширения* и обозначается через ρ.

Параметры рабочего тела в точках *2*, *3* и *4* могут быть легко вычислены, если известны уравнение состояния для рабочего тела и уравнение адиа-

баты. Для идеального газа с постоянной теплоемкостью эти параметры определяются следующими зависимостями:

$$\left.\begin{aligned}
&\text{в точке } 2 && v_2 = \frac{v_1}{\varepsilon}; \quad p_2 = p_1\varepsilon^k; \quad T_2 = T_1\varepsilon^{k-1};\\
&\text{в точке } 3 && v_3 = v_2\rho = v_1\frac{\rho}{\varepsilon}; \quad p_3 = p_2 = p_1\varepsilon^k;\\
& && T_3 = T_2\rho = T_1\rho\varepsilon^{k-1};\\
&\text{в точке } 4 && v_4 = v_1; \quad p_4 = p_3\left(\frac{v_3}{v_4}\right)^k = c_1 p^k;\\
& && T_4 = T_1\frac{p_4}{p_1} = T_1\rho^k.
\end{aligned}\right\} \qquad (16.5)$$

Как видно из p—v- и T—s-диаграмм цикла (рис. 16.6 и 16.7), давление $p_2 = p_3$ является максимальным давлением, а температура T_3—максимальной температурой цикла.

Температура воздуха в конце адиабатического сжатия T_2 должна быть выше температуры самовоспламенения топлива $T_в$. Соответственно этому степень сжатия в цикле с изобарическим подводом теплоты (для обеспечения воспламенения топлива, вводимого в цилиндр холодного двигателя) должна удовлетворять условию $\varepsilon^{k-1} > T_в/T_1$.

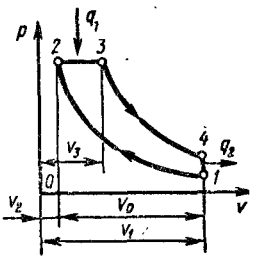


Рис. 16.6. Теоретический цикл двигателя внутреннего сгорания с подводом теплоты при p = const (p—v -диаграмма)

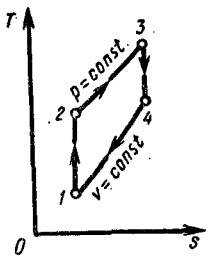


Рис. 16.7. Теоретический цикл двигателя внутреннего сгорания с подводом теплоты при p =const (T—s-диаграмма)

Обычно в двигателях рассматриваемого типа степень сжатия ε достигает 13—18. Дальнейшее повышение степени сжатия нецелесообразно, так как при этом увеличиваются максимальное давление и потери работы на преодоление сопротивлений, вследствие чего эффективность двигателя уменьшается. Оптимальная степень сжатия определяется условием максимума η_e.

Количество теплоты q_1, подведенной к рабочему телу (газу) в процессе *23*, и теплоты q_2, отведенной от него в процессе *41*, соответственно:

$$\left.\begin{aligned}
q_1 &= c_p(T_3 - T_2) = c_p T_1\varepsilon^{k-1}(\rho - 1);\\
q_2 &= c_V(T_4 - T_1) = c_V T_1(\rho^k - 1).
\end{aligned}\right\} \qquad (16.6)$$

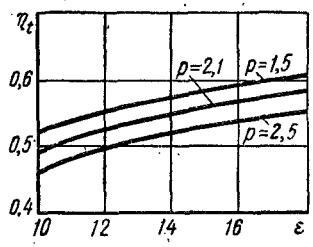


Рис. 16.8. Зависимость термического к. п. д. цикла с подводом теплоты при p = = const от степени сжатия

Подставив значения q_1 и q_2 в формулу для термического к. п. д. цикла, получим

$$\eta_t = 1 - \frac{q_2}{q_1} = 1 - \frac{c_V T_1(\rho^k - 1)}{c_p T_1\varepsilon^{k-1}(\rho - 1)}$$

или

$$\eta_t = 1 - \frac{\rho^k - 1}{k\varepsilon^{k-1}(\rho - 1)}. \qquad (16.7)$$

Формула (16.7) показывает, что *термический к. п. д. цикла с подводом теплоты при* p = const *увеличивается с возрастанием степени сжатия* ε *и уменьшается с возрастанием степени предварительного расширения* ρ.

Зависимость термического к. п. д. цикла с подводом теплоты при p = = const от степени сжатия и степени предварительного расширения (в предположении, что k = 1,35) показана на рис. 16.8.

Увеличение термического к. п. д. с повышением степени сжатия объясняется возрастанием средней температуры подвода теплоты в цикле и соответственно уменьшением отношения $T^{ср}_{отв}/T^{ср}_{подв}$.

Это ясно видно из рассмотрения цикла *12′3′41* (рис. 16.9), имеющего бо́льшую степень сжатия, чем цикл *12341*, и одинаковую с ним степень предварительного расширения:

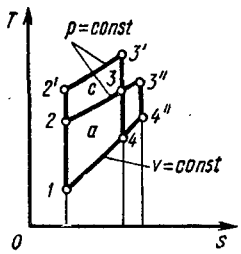


Рис. 16.9. К доказательству зависимости η_t от степени предварительного расширения

$$\beta' = \frac{p_{2'}}{p_1} > \frac{p_2}{p_1} = \beta; \quad \rho' = \frac{v_{3'}}{v_{2'}} = \frac{v_3}{v_2}.$$

В цикле *12′3′41* $T^{ср}_{подв}$ больше, чем в цикле *12341*, а $T^{ср}_{отв}$ одинаковы, поэтому $\eta_{t,\ 12'3'41} > \eta_{t,\ 12341}$.

Уменьшение термического к. п. д. при переходе от цикла *12341* к циклу *123″4″1*, имеющему при том же ε большее ρ, связано с увеличением отношения средних температур отвода и подвода теплоты $T^{ср}_{отв}/T^{ср}_{подв}$.

Действительно, $\frac{T_{4''}}{T_{3''}} = \frac{\rho''^{k-1}}{\varepsilon^{k-1}}$ больше $\frac{T_4}{T_3} = \frac{\rho^{k-1}}{\varepsilon^{k-1}}$ и, следовательно, отношение $T^{ср}_{отв}/T^{ср}_{подв}$ в цикле *123″41* больше, чем в цикле *12341*, а термический к. п. д., равный $1 - T^{ср}_{отв}/T^{ср}_{подв}$, соответственно меньше.

Теоретическая полезная работа l', которую производит 1 *кг* рабочего тела за один цикл, может быть определена двумя способами: по разности подведенной и отведенной теплоты или по разности работ расширения и сжатия.

В первом случае

$$l' = q_1 - q_2 = [c_p T_1 \varepsilon^{k-1}(\rho - 1) - c_V T_1(\rho^k - 1)] = c_V T_1 [k\varepsilon^{k-1}(\rho - 1) - (\rho^k - 1)].$$

Так как для идеального газа $c_V = R/(k-1)$, то

$$\left.\begin{aligned} l' = \frac{RT_1}{k-1}[k\varepsilon^{k-1}(\rho-1) - (\rho^k - 1)] = \frac{p_1 v_1}{k-1}[k\varepsilon^{k-1}(\rho-1) - (\rho^k - 1)] = \\ = \frac{p_1(v_1 - v_2)\varepsilon}{(k-1)(\varepsilon - 1)}[k\varepsilon^{k-1}(\rho - 1) - (\rho^k - 1)]. \end{aligned}\right\} \quad (16.8)$$

Во втором случае

$$l' = l_{расш} - l_{сж} = p_2(v_3 - v_2) + \frac{1}{k-1}(p_3 v_3 - p_4 v_4) - \frac{1}{k-1}(p_2 v_2 - p_1 v_1).$$

Подставив в полученное выражение значения p_2, p_3 и p_4, v_2, v_3 и v_4 из уравнений (16.5), после преобразований придем к уравнению (16.8).

16.3. ЦИКЛ ДВИГАТЕЛЯ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ СО СМЕШАННЫМ ПОДВОДОМ ТЕПЛОТЫ

С термодинамической точки зрения подвод теплоты при $V = \text{const}$ более выгоден, чем при $p = \text{const}$ (см. рис. 15.1). Однако при изобарном сгорании теплоты достигается большая степень сжатия, что приводит к повышению к. п. д. Поэтому целесообразнее применять цикл со смешанным подводом теплоты, в котором реализуются преимущества как цикла с подводом теплоты при $V = \text{const}$, так и цикла с подводом теплоты при $p = \text{const}$. Схема бескомпрессорного двигателя высокого давления, работающего по циклу со смешанным подводом теплоты, приведена на рис. 16.10.

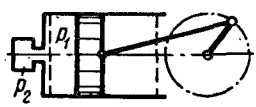


Рис. 16.10. Схема двигателя внутреннего сгорания со смешанным подводом теплоты

Теоретический цикл двигателя со смешанным подводом теплоты *12351* (рис. 16.11 и 16.12) состоит из следующих процессов: *12* — адиабатическое сжатие рабочего тела; *23* — изохорический подвод теплоты; *34* — изобарический подвод теплоты; *45* — адиабатическое расширение рабочего тела; *51* — изохорический отвод теплоты.

Параметры газа в точках *2*, *3*, *4* и *5* могут быть легко определены в предположении, что рабочее тело — идеальный газ, теплоемкость которого не зависит от температуры:

$$\left.\begin{aligned} v_2 &= \frac{v_1}{\varepsilon}; \quad p_2 = p_1\varepsilon^k; \quad T_2 = T_1\varepsilon^{k-1}; \\ v_3 &= v_2 = \frac{v_1}{\varepsilon}; \quad p_3 = p_1\varepsilon^k\lambda; \\ T_3 &= T_1\varepsilon^{k-1}\lambda; \\ v_4 &= \frac{v_1\rho}{\varepsilon}; \quad p_4 = p_3 = p_1\varepsilon^k\lambda; \\ T_4 &= T_1\varepsilon^{k-1}\lambda\rho; \\ v_5 &= v_1; \quad p_5 = p_1\rho^k\lambda; \quad T_5 = T_1\rho^k\lambda \end{aligned}\right\} \qquad (16.9)$$

В этих формулах, как и ранее, $\varepsilon = v_1/v_2$ — степень сжатия; $\lambda = p_3/p_2$ — степень повышения давления; $\rho = v_4/v_3$ — степень предварительного расширения.

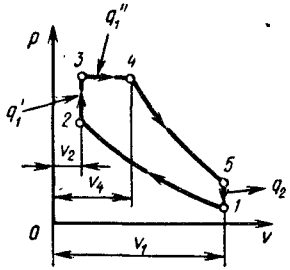


Рис. 16.11. Теоретический цикл виутреииего сгорания со смешаииым подводом теплоты (p — v- диаграмма)

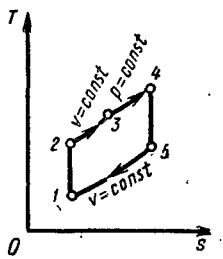


Рис. 16.12. Теоретический цикл двигателя внутреннего сгораиия со смешаиным подводом теплоты (T—s-диаграмма)

Количество подводимой и отводимой в цикле теплоты

$$\left.\begin{aligned} q_1 &= c_V(T_3 - T_2) + c_p(T_4 - T_3) = \\ &= c_V T_1\varepsilon^{k-1}[(\lambda - 1) + k\lambda(\rho - 1)]; \\ q_2 &= c_V(T_5 - T_1) = c_V T_1(\lambda\rho^k - 1). \end{aligned}\right\} \qquad (16.10)$$

В смешанном цикле давление $p_3 = p_4$ и температура T_4 являются максимальными.

Термический к. п. д. смешанного цикла

$$\eta_t = 1 - \frac{\lambda\rho^k - 1}{\varepsilon^{k-1}[(\lambda - 1) + k\lambda(\rho - 1)]}. \qquad (16.11)$$

Из этого следует, что термический к. п. д. смешанного цикла, как и термический к. п. д. циклов с изохорическим и изобарическим подводами теплоты, возрастает с увеличением степени сжатия ε и, кроме того, зависит от λ и ρ. При $\lambda = 1$ смешанный цикл обращается в цикл с изобарическим подводом теплоты, а при $\rho = 1$ — в цикл с изохорическим подводом теплоты; при этом уравнение (16.11) переходит соответственно в уравнение (16.7) или (16.2).

Теоретическая полезная работа, получаемая в результате смешанного цикла,

$$l' = \frac{(v_1 - v_2)\, p_1}{(\varepsilon - 1)(k - 1)} [\lambda(\rho - 1)(k - 1) + \\ + \lambda\rho\left(1 - \frac{1}{\delta^{k-1}}\right) - \left(1 - \frac{1}{\varepsilon^{k-1}}\right)], \qquad (16.12)$$

где $\delta = \varepsilon/\rho$ — степень адиабатического расширения.

16.4. СРАВНЕНИЕ ЦИКЛОВ ДВИГАТЕЛЕЙ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ

Наиболее целесообразно сравнивать циклы поршневых двигателей при одинаковых максимальных давлениях и температуах, так как именно эти условия в действительности определяют конструктивные особенности двигателей, их прочность, надежность в эксплуатации и пр.

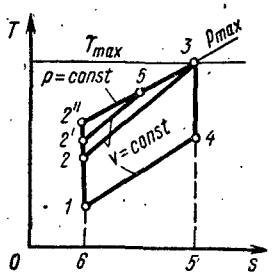


Рис. 16.13. Сравнение циклов двигателей внутреннего сгорания (при одинаковых максимальных давлениях и температурах)

Для однозначного определения смешанного цикла необходимо, кроме того, задать значение степени сжатия ε. Очевидно, что это значение должно удовлетворять условию $\varepsilon_V < \varepsilon_{см} < \varepsilon_p$, где ε_V и ε_p — степени сжатия соответственно для циклов с подводом теплоты при $V = \text{const}$ и $p = \text{const}$.

В этих условиях наибольший термический к. п. д. будет иметь цикл с подводом теплоты при $p = \text{const}$, а наименьший — цикл с подводом теплоты при $V = \text{const}$. Это ясно видно из рис. 16.13: для всех циклов величина q_2, измеряемая площадью *14561*, одинакова, а значения q_1, измеряемые площадями под соответствующими кривыми подвода теплоты, различны и удовлетворяют, очевидно, соотношению $q_{1p} > q_{1см} > q_{1V}$.

В последние годы стали разрабатываться газообразные поршневые двигатели, в которых продукты сгорания выполняют функции источника теплоты, а рабочим телом является газ (наиболее подходящий по своим термодинамическим свойствам), циркулирующий в замкнутом контуре. Идея подобного двигателя «внешнего сгорания» была высказана еще Р. Стирлингом в 1817 г.

16.5. РАБОЧИЙ ПРОЦЕСС КОМПРЕССОРА

Компрессоры в зависимости от принципа сжатия в них газа делятся на две группы.

К первой группе относятся поршневые (рис. 16.14) и ротационные компрессоры, в которых применяется объемное квазистатическое сжатие.

Вторую группу составляют различные центробежные и осевые компрессоры (рис. 16.15), а также компрессоры инжекционного действия (рис. 16.16), в которых сжатие газа имеет динамический характер и осуществляется в два этапа. На первом этапе газу сообщается некоторая скорость, а на втором этапе кинетическая энергия потока газа преобразуется в энергию давления.

Компрессоры обеих групп могут значительно отличаться один от другого конструктивными данными и технико-экономическими характеристиками, однако с термодинамической точки зрения процессы, происходящие в них, как это очевидно, вполне эквивалентны.

Количество газа, сжимаемого в компрессоре от низкого до высокого давления, или, что то же самое, всасываемого в единицу времени, называют *производительностью* компрессора.

Работа, которая должна быть затрачена внешним источником для получения 1 *кг* сжатого газа при условии, что все процессы в компрессоре обратимы, а приращение кинетической энергии газа отсутствует, т. е. скорости движения газа на входе в цилиндр и на выходе из него примерно одинаковы:

$$l' = -\int_{p_1}^{p_2} v\,dp. \qquad (16.13)$$

причем

$$l' = i_1 - i_2 + q. \qquad (16.14)$$

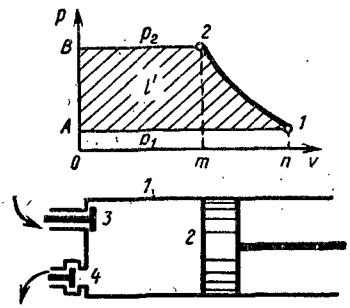


Рис. 16.14. Схема поршневого компрессора

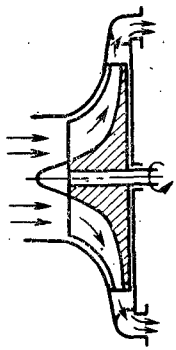


Рис. 16.15. Схема центробежного компрессора

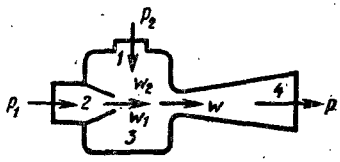


Рис. 16.16. Схема компрессора инжекционного действия

В случае адиабатического процесса сжатия, когда $q = 0$,

$$l' = i_1 - i_2;\quad l'_{\partial} = i_1 - i_{2\partial}, \qquad (16.15)$$

где 2∂ — конечная точка действительного процесса сжатия. Действительная кривая сжатия в компрессоре в координатах T—s показана на рис. 16.17. На практике эту кривую принимают за политропу с некоторым средним показателем $n = \text{const}$.

Пусть на p—v-диаграмме (рис. 16.18) линия *12* изображает адиабатический процесс сжатия, а линия *12'* — политропический процесс сжатия с $n < k$, т. е. при отводе теплоты от сжимаемого газа. Из относительного рас-

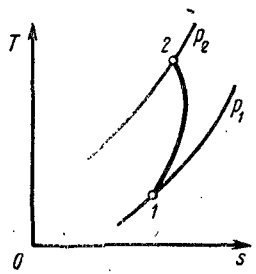


Рис. 16.17. Линия процесса сжатия в компрессоре

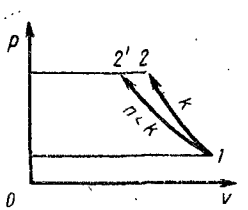


Рис. 16.18. Линия политропического сжатия при $n = k$ и $n < k$

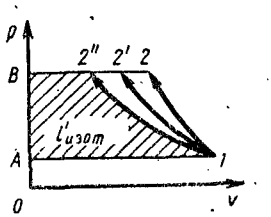


Рис. 16.19. Работа изотермического сжатия

положения этих кривых видно, что при адиабатическом сжатии газа затрачивается бо́льшая работа, чем при политропическом сжатии с $n < k$. Наименьшая работа затрачивается при изотермическом процессе сжатия, который поэтому наиболее выгоден (рис. 16.19).

Теплота от сжимаемого газа отводится при помощи охлаждения цилиндра компрессора (обычно водой, которая протекает через охлаждающую рубашку, образуемую полыми стенками цилиндра). Определим работу, теоретически потребляемую компрессором для получения 1 *кг* сжатого газа, в зависимости от условий сжатия, причем сжимаемый газ будем рассматривать как идеальный.

Рассмотрим охлаждаемый компрессор с изотермическим сжатием.

Для изотермического процесса с температурой t_1 $pv = \text{const}$, поэтому теоретическая работа изотермического сжатия согласно выражению (16.13)

$$l'_T = -2{,}303RT_1 \lg \frac{p_2}{p_1}. \qquad (16.16)$$

Чтобы осуществить изотермическое сжатие идеального газа, от него необходимо отвести теплоту в количестве q_T. Так как при изотермическом процессе идеального газа $i_2 = i_1$, то согласно выражению (16.14) $q_T = l'_T$, т. е.

$$q_T = -2{,}303RT_1 \lg \frac{p_2}{p_1}. \qquad (16.17)$$

Воспользовавшись общим выражением для теоретической работы и соотношениями для работы и теплоты в политропическом и адиабатическом процессах, получим:

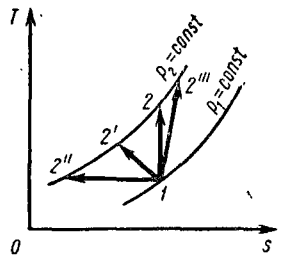


Рис. 16.20. Изображение процесса сжатия на T — s-диаграмме

Для охлаждаемого компрессора с *политропическим сжатием* газа

$$l'_n = -(p_2v_2 - p_1v_1) - \frac{1}{n-1}(p_2v_2 - p_1v_1) =$$

$$= -\frac{n}{n-1}(p_2v_2 - p_1v_1) =$$

$$= -\frac{n}{n-1} RT_1 \left[\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}} - 1\right]. \qquad (16.18)$$

Так как $k > n > 1$, то ясно, что $-l'_n > -l'_T$. Теоретическое количество отводимой теплоты

$$q_n = -c_V \frac{n-k}{n-1}(T_1 - T_2) = \frac{(n-k)RT_1}{(k-1)(n-1)} \left[\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}} - 1\right]. \qquad (16.19)$$

Для неохлажденного компрессора с *адиабатическим сжатием*:

а) при обратимом адиабатическом сжатии газа в компрессоре

$$l'_{ад} = -\frac{k}{k-1} RT_1 \left[\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}} - 1\right]; \qquad (16.20)$$

б) при необратимом адиабатическом сжатии газа в неохлаждаемом компрессоре кривая сжатия может быть приближенно представлена в виде политропы с $n > k$, а теоретическая работа сжатия может вычисляться по формуле политропического процесса

$$l'_n = -\frac{k}{k-1} RT_1 \left[\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}} - 1\right].$$

Различные процессы сжатия газа в компрессоре изображены на рис. 16.20. Точка *1*, лежащая на изобаре p_1, соответствует начальному состоянию газа, точка *2* — конечному состоянию сжатого газа; процесс *12* представляет собой изоэнтропическое сжатие газа, *12'* — политропическое сжатие с охлаждением, *12''* — изотермическое сжатие, *12'''* — адиабатическое сжатие при наличии трения, которое может рассматриваться как политропное сжатие с подводом теплоты.

Производительность поршневого компрессора. В цилиндре каждого компрессора имеется так называемое *вредное пространство*, равное объему между крышкой цилиндра и поршнем в его крайнем левом положении (в этом пространстве размещают клапанное устройство). Обычно вредное пространство составляет 3—10% полного объема V цилиндра.

Вредное пространство уменьшает количество газа, засасываемого в цилиндр, и тем самым снижает производительность поршневого компрессора.

Уменьшение производительности поршневого компрессора, вызванное наличием вредного пространства, характеризуется объемным к. п. д. компрессора λ, равным отношению объема газа, действительно засасываемого в цилиндр компрессора, к рабочему объему ($V_p = V - V_{вр}$), описываемому поршнем:

$$\lambda = \frac{V - V_0}{V_p}.$$

Объемный к. п. д. уменьшается с увеличением вредного пространства: обычно $\lambda = 0{,}7 \div 0{,}9$.

Количество поступающего в компрессор газа, а следовательно, и производительность компрессора уменьшаются еще более вследствие увеличения удельного объема газа из-за нагревания его от горячих стенок цилиндра, а также из-за смешения поступающего газа с остаточным.

Пусть температура поступившего в цилиндр газа увеличивается в результате нагревания его от начального значения t_1 до t_1', тогда количество действительно поступившего в цилиндр газа составит $(V - V_0)p_1/RT_1'$, т. е. в T_1'/T_1 раз меньше того, которое поступило бы, если бы газ не нагревался.

Общее уменьшение производительности из-за вредного пространства и нагревания газа характеризуется коэффициентом отдачи (наполнения):

$$\eta_V = \lambda \frac{T_1}{T_1'}. \qquad (16.21)$$

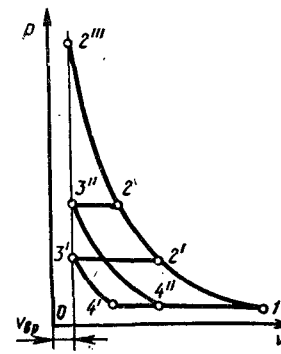


Рис. 16.21. Предельная линия сжатия $1—2'''$ одноцилиндрового компрессора; сжатие газа до давлений, бо́льших $p_{2'''}$, невозможно

С увеличением давления сжатия p_2 объем $V_0 = V_{вр}\frac{p_2}{p_1}\cdot\frac{T_1}{T_2}$ возрастает, а объемный к. п. д. компрессора уменьшается и в пределе, при давлении $p_{2'''}$, когда $V_0 = V$ [в случае политропического сжатия $p_{2'''} = p_1\left(\frac{V_{вр}+V_p}{V_{вр}}\right)^n$], обращается в нуль.

Из рис. 16.21 видно, что в предельном случае кривая, изображающая процесс сжатия, пересечет в точке $2'''$ линию $V = V_{вр}$. Так как объем действительно поступающего в цилиндр свежего газа равен $V - V_0$, то при $p_2 = p_{2'''}$ засасывание воздуха в цилиндр прекращается и производительность компрессора становится равной нулю; при этом поршень работающего компрессора периодически сжимает одно и то же количество газа. Расчет показывает, что в случае политропического сжатия ($n = 1{,}2$) давление $p_{2'''}$ при $V_{вр}/V_p$, равном 0,01 и 0,03, составляет соответственно 225 и 70 *бар*, т. е. сильно уменьшается с увеличением $V_{вр}$.

Легко убедиться, что наличие вредного пространства не изменяет величины теоретической работы, затрачиваемой для получения 1 *кг* сжатого газа.

Однако действительная работа, затрачиваемая для получения 1 *кг* сжатого газа, с увеличением вредного пространства возрастает. Это следует из того, что количество поступающего в цилиндр газа уменьшается, а величина действительных потерь за один ход поршня в первом приближении остается без изменения.

Многоступенчатый компрессор. Уменьшение производительности поршневого компрессора с повышением давления сжатого газа не позволяет применять одноступенчатые компрессоры для получения газа высокого давления. Обычно одноступенчатые поршневые компрессоры применяют для сжатия газа до давлений не выше 10 *бар*. Для получения сжатого газа высокого давления используются многоступенчатые компрессоры. Многоступенчатый компрессор представляет собой совокупность нескольких после-

довательно работающих одноступенчатых компрессоров с промежуточным охлаждением сжимаемого газа между ступенями.

В центробежном компрессоре, где давление газа пропорционально квадрату окружной скорости колеса, для сжатия газа до значительных давлений в одной ступени потребовались бы чрезмерно большие числа оборотов, поэтому и в этом случае необходимо применить многоступенчатое сжатие.

Важным преимуществом многоступенчатых компрессоров является меньший расход энергии на привод компрессора, т. е. снижение работы сжатия. Как указывалось, изотермическое сжатие газа в компрессоре наиболее экономично, так как затраты работы при изотермическом сжатии значительно меньше, чем при адиабатическом или политропическом сжатии. Однако самое совершенное охлаждение стенок цилиндра не приближает в достаточной

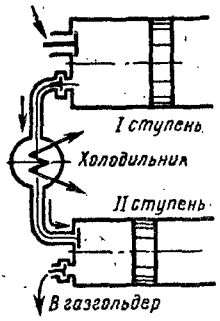


Рис. 16.22. Схема двухступенчатого поршневого компрессора

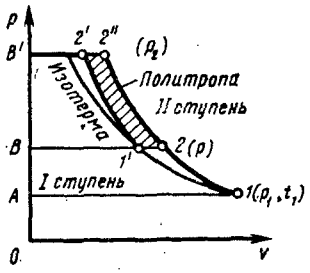


Рис. 16.23. Процесс сжатия в двухступенчатом компрессоре (p—v-диаграмма)

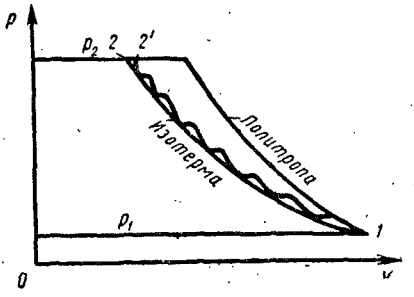


Рис. 16.24. Процесс сжатия в многоступенчатом компрессоре

мере процесс сжатия к изотермическому. Более эффективное охлаждение достигается, если процесс сжатия газа подразделяют на отдельные ступени. В этом случае после сжатия газа в первой ступени до некоторого допустимого давления сжатый газ охлаждается до начальной температуры в холодильнике, откуда поступает во вторую ступень сжатия; если сжатия в двух ступенях недостаточно, газ вновь охлаждается, а затем сжимается в третьей ступени и т. д.

На рис. 16.22 приведена принципиальная схема двухступенчатого компрессора, а на рис. 16.23 — теоретическая индикаторная диаграмма процессов сжатия газа в обеих ступенях компрессоров, где: $A1$ — индикаторная линия всасывания газа в первый цилиндр; 12 — политропический процесс сжатия газа в первом цилиндре до промежуточного давления p; $2B$ — индикаторная линия нагнетания газа в холодильник; $B1'$ — индикаторная линия всасывания охлажденного газа во второй цилиндр; $21'$ — процесс охлаждения газа в холодильнике при промежуточном давлении p до первоначальной температуры t_1; $1'2'$ — процесс политропического сжатия газа во втором цилиндре до конечного давления p_2; $2'B'$ — индикаторная линия нагнетания сжатого газа в газгольдер.

Вследствие охлаждения газа в промежуточном холодильнике объем газа уменьшается по сравнению с объемом газа в конце сжатия в первой ступени на величину $v_2—v_1'$ и точка, соответствующая состоянию газа в начале сжатия во второй ступени, располагается на изотерме $t(p, v) = t_1$. При переходе с одноступенчатого на двухступенчатое сжатие получается экономия работы, определяемая заштрихованной площадкой $21'2'2''$.

Процесс сжатия в двухступенчатом компрессоре изображается ломаной линией $121'2'$. Если представить себе компрессор с очень большим числом ступеней сжатия при промежуточном охлаждении до первоначальной температуры, то такой компрессор по своей экономичности будет близок к компрессору с изотермическим сжатием. На рис. 16.24 представлена теорети-

ческая индикаторная диаграмма для компрессора с большим числом ступеней.

Распределение давлений между ступенями компрессора. При проектировании многоступенчатого компрессора очень важно найти оптимальное распределение общего перепада давлений между ступенями.

Как было показано в § 15.3, работа, затрачиваемая на привод компрессора, будет минимальна, если отношения давлений в каждой из ступеней одинаковы, т. е.

$$\frac{p_{2j}}{p_{1j}} = \sqrt[m]{\frac{p_2}{p_1}}. \qquad (16.22)$$

Соответственно этому работа в каждой ступени одна и та же, а полная минимальная теоретическая работа, затрачиваемая на привод компрессора, составит

$$l_{\min} = -mRT_1 \frac{n}{n-1}\left[\left(\sqrt[m]{\frac{p_2}{p_1}}\right)^{\frac{n-1}{n}} - 1\right]. \qquad (16.23)$$

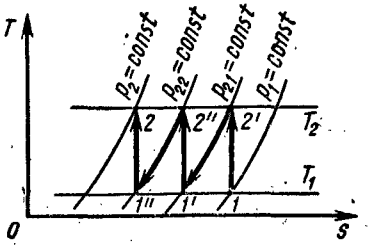


Рис. 16.25. Процесс адиабатического ($n = k$) сжатия в многоступенчатом компрессоре

Количество теплоты, отводимой в каждой ступени, а равно и количество теплоты, отводимой в промежуточных холодильниках, будут, также одинаковыми для всех ступеней. При этом теоретическое количество теплоты, отводимой в каждой ступени, определится из уравнения (16.19):

$$q_{ст} = -c_V \frac{k-n}{n-1} T_1 \left[\left(\sqrt[m]{\frac{p_2}{p_1}}\right)^{\frac{n-1}{n}} - 1\right],$$

а теплота $q_{хол}$, отводимая в промежуточном холодильнике в условиях постоянного давления и поэтому равная $c_p(T_2 - T_1)$, — из уравнения

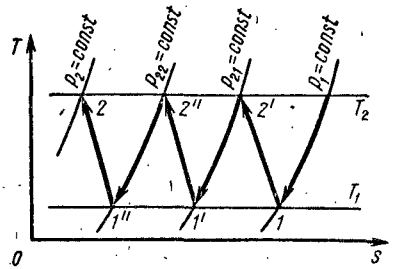


Рис. 16.26. Процесс политропического сжатия ($n < k$) в компрессоре

$$q_{хол} = -c_p T_1 \left[\left(\sqrt[m]{\frac{p_2}{p_1}}\right)^{\frac{n-1}{n}} - 1\right].$$

Рабочий объем цилиндра j-й ступени определяется удельным объемом газа v_{1j} в начале сжатия, который вследствие условия $t_{1j} = t_1$ равен $p_1 v_1 / p_{2\,j-1}$ или согласно выражению (16.22)

$$v_{1j} = \frac{v_1}{\left(\sqrt[m]{\frac{p_2}{p_1}}\right)^{j-1}},$$

где p_{2j-1} и p_{1j} — давления на входе в j-ю ступень и выходе из нее;

p_1 и p_2 — начальное и конечное давления газа;

m — число ступеней.

На рис. 16.25 и 16.26 изображены T—s-диаграммы обратимых процессов адиабатического и политропического сжатия газа в трехступенчатом компрессоре.

Линии *1 2'*, *1' 2''*, *1'' 2* описывают процесс сжатия (соответственно диабатический и политропический с $n < k$ в первой, второй и третьей ступенях компрессора), а линии *2' 1'*, *2'' 1''* — процесс изобарического охлаждения сжатого газа в промежуточных холодильниках.

К. п. д. компрессора. Затрачиваемая в действительности работа на привод компрессора всегда больше теоретической работы, минимальное значение которой равно для охлаждаемых компрессоров работе при изотермическом сжатии и неохлаждаемых — работе при изоэнтропическом сжатии.

Эффективность работы реального компрессора характеризуют изотермическим или адиабатическим к. п. д., представляющим собой отношение наименьшей теоретической работы (при изотермическом или адиабатическом сжатии) к действительной работе, затрачиваемой на привод компрессора (за вычетом механических потерь):

$$\eta_T = \frac{l'}{l_д}; \quad \eta_{ad} = \frac{l'_{ad}}{l_д}. \tag{16.24}$$

Изотермический к. п. д. используют для характеристики компрессоров с охлаждением, а адиабатический — для неохлаждаемых; как η_T, так и η_{ad} называют *внутренними относительными к. п. д. компрессора.*

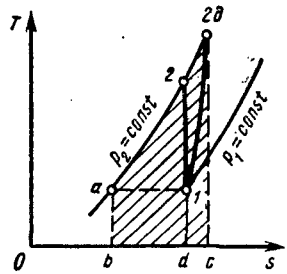


Рис. 16.27. К вычислению адиабатического к. п. д. компрессора

Величина адиабатического к. п. д. зависит только от степени необратимости действительных процессов сжатия, всасывания и выталкивания газа; величина изотермического к. п. д. зависит, кроме того, от интенсивности теплообмена с внешней средой. Чем интенсивнее теплообмен, тем выше изотермический к. п. д. Для одноступенчатого поршневого компрессора $\eta_T = 0{,}5 \div 0{,}8$, $\eta_{ad} = 0{,}85$; для одной ступени центробежного компрессора $\eta_T = 0{,}5 \div 0{,}7$, $\eta_{ad} = 0{,}75 \div 0{,}80$; для осевого компрессора $\eta_{ad} = 0{,}80 \div 0{,}85$.

Чтобы вычислить адиабатический к. п. д. неохлаждаемого компрессора, изобразим на T—s-диаграмме (рис. 16.27) действительный, т. е. необратимый, адиабатический процесс сжатия *1* 2*d* и обратимый адиабатический процесс *1* 2 и воспользуемся вторым уравнением (16.15) для действительной работы, затрачиваемой на привод адиабатического компрессора.

Адиабатический к. п. д. компрессора

$$\eta_{ad} = \frac{T_2 - T_1}{T_{2д} - T_1} \tag{16.25}$$

или

$$\eta_{ad} = \frac{\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}} - 1}{\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}} - 1}. \tag{16.26}$$

Работа, затрачиваемая на привод неохлаждаемого компрессора,

$$l'_д = \frac{l'_{теор}}{\eta_{ad}};$$

согласно уравнению (16.18)

$$l'_д = -\frac{k}{k-1} RT_1 \left[\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}} - 1\right]. \tag{16.27}$$

Как видно из уравнения (16.27), действительная работа, затраченная на привод неохлаждаемого компрессора, может быть определена, если только известен показатель политропы n действительного процесса сжатия.

На T—s-диаграмме (рис. 16.27) $l'_д$ изображается заштрихованной площадью *a*2*dcb*, а $l'_{теор}$ — площадью *a*2*db* (этот результат справедлив только для идеального газа; он вытекает из равенства энтальпий в точках *1* и *a* с равными температурами и тождественного выражения для разности энтальпий вдоль изобары; $i_2 - i_a = \int_a^2 T ds$).

Величину действительной работы при отсутствии охлаждения можно изобразить также и на pv-диаграмме (рис. 16.28). Так как $l'_{\partial} = i_1 - i_{2\partial} = c_p (T_1 - T_{2\partial})$, то действительная работа при отсутствии охлаждения равна работе, затраченной на привод идеального неохлаждаемого компрессора, имеющего те же самые начальную и конечную температуру сжатия t_1 и t_2. Если на рис. 16.28 кривая *12д* представляет собой кривую действительного процесса сжатия, а *12с* — линию обратимого адиабатического процесса в том же интервале температур (точка *2* этой кривой соответствует давлению p_2), то ясно, что заштрихованная площадь *a1cd* изображает действительную работу на привод неохлаждаемого компрессора. Действительная работа

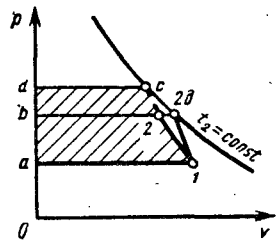


Рис. 16.28. Действительная работа привода неохлаждаемого компрессора (пл. *a1cd*)

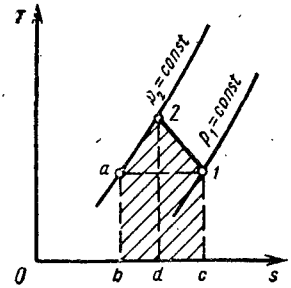


Рис. 16.29. Теоретическая работа политропического сжатия (пл. *21cd*)

при необратимом сжатии всегда больше работы при обратимом адиабатическом сжатии (за вычетом механических потерь) на величину, измеряемую площадью *dc2b*.

Если компрессор охлаждаемый, то для определения действительной затраченной работы недостаточно знать показатель политропы процесса сжатия, так как один и тот же показатель политропы при наличии теплообмена может соответствовать различным значениям работы трения q_{mp}, а следовательно, и действительной работы l'_{∂}, равной $l'_n - q_{mp}$, то же самое относится и к величине $q_{\partial} = q_n - q_{mp}$ (через l'_n и q_n обозначены теоретические значения работы и количества теплоты, вычисляемые по политропе процесса сжатия).

Действительная работа, затраченная на привод охлаждаемого компрессора при необратимом процессе сжатия, не имеет простого изображения на T—s-диаграмме. Только теоретическая работа l'_n, равная согласно уравнению (16.14) $i_1 - i_2 - q_n$, для идеального газа может быть изображена заштрихованной площадью *21cd* (рис. 16.29). При этом площадь *a2db* будет численно равна $i_1 - i_2$, а площадь *21cd* равна q.

ГЛАВА 17. ЦИКЛЫ ГАЗОТУРБИННЫХ УСТАНОВОК И РЕАКТИВНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

17.1. ПРИНЦИП ДЕЙСТВИЯ ГАЗОТУРБИННЫХ УСТАНОВОК

В газотурбинных установках в отличие от поршневых двигателей полезная работа производится за счет кинетической энергии движущегося с большой скоростью газа. Рабочим телом в этих установках служат продукты сгорания, образующиеся при сжигании топлива в специальных камерах под давлением, а также и некоторые газы. Поток большой скорости создается в результате истечения газа из сопл турбины. Протекая затем по криволинейным каналам, образуемым насаженными на ротор лопатками, газ приводит во вращение ротор турбины, а через него генератор или какой-либо другой объект внешней работы.

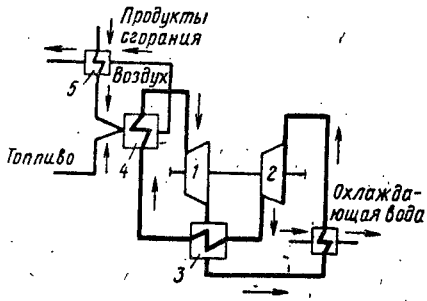


Рис. 17.1. Газотурбинная установка, работающая по замкнутой схеме

Так как генератор может иметь общий с турбиной вал, отпадает необходимость в передаточном механизме.

Топливо в газотурбинных установках может сгорать как при постоянном давлении, так и при постоянном объеме. В последнем случае газотурбинная установка из-за наличия системы распределения является значительно более сложной, а турбина вследствие дополнительных потерь в клапанах имеет меньший относительный внутренний к. п. д. Поэтому на практике наибольшее распространение получили газотурбинные установки, работающие по циклу с подводом теплоты при $p = \text{const}$, несмотря на то, что принципиально циклы с подводом теплоты при $V = \text{const}$ являются более выгодными.

Газотурбинные установки могут работать как по открытой схеме, так и по замкнутой схеме.

В газотурбинной установке, работающей по открытой (незамкнутой) схеме, компрессор сжимает сжатый воздух, а продукты сгорания после турбины выбрасываются в атмосферу.

В этом случае продукты сгорания непосредственно контактируют с рабочими лопатками турбины, вследствие чего они преждевременно изнашиваются. Поэтому в газотурбинных установках, работающих по открытой схеме, применяются только такие топлива, которые содержат минимальное количество взвешенных твердых частиц — золы, окислов серы и т. д., т. е. в основном жидкое или газообразное топливо.

Применение твердого топлива или низкосортного жидкого топлива возможно только при замкнутой схеме газотурбинной установки, в которой в качестве рабочего тела используется чистый воздух или другой газ, нагреваемый и охлаждаемый на соответствующих участках цикла в поверхностных теплообменниках.

Газотурбинная установка, работающая по замкнутой схеме, представлена на рис. 17.1 (*1* — турбина, *2* — компрессор, *3* — регенератор, *4* — нагреватель, *5* — подогреватель). Рабочий газ, например, воздух, нагревается в нагревателе горячими продуктами сгорания, образующимися при сжигании топлива в специальной топке.

Замкнутая схема кроме возможности использования твердого топлива имеет и другие преимущества. Так, например, в этой схеме низшее давление не обязательно должно быть равно атмосферному, но может быть значительно

больше его. Поэтому при тех же степенях увеличения давления можно применять более высокие давления, что приводит к уменьшению объема газа, а следовательно, и габаритов установки. Кроме воздуха в этих условиях можно использовать в качестве рабочих тел и более тяжелые газы.

Преимуществом замкнутой схемы является также лучшее регулирование установки при работе ее на переменном режиме. В газотурбинных установках с замкнутой схемой рабочим телом могут быть и низкокипящие вещества, например, углекислота. В этом случае понижается работа сжатия, а вместо компрессора можно использовать насос.

Недостатком газотурбинной установки, работающей по замкнутой схеме, является наличие сравнительно громоздкого газового котла, а также большие габариты теплообменников.

Создание высокоэффективной газотурбинной установки — одно из важнейших достижений современной науки и техники; оно стало возможным лишь после решения двух основных проблем: создания газового компрессора с высоким к. п. д. (турбокомпрессора) и получения новых жаропрочных сплавов металла, способных длительно работать при температурах 650—750° С и выше.

17.2. ЦИКЛЫ ГАЗОТУРБИННЫХ УСТАНОВОК СО СГОРАНИЕМ ТОПЛИВА ПРИ ПОСТОЯННОМ ДАВЛЕНИИ

Схема установки. Схема газотурбинной установки со сгоранием топлива при постоянном давлении изображена на рис. 17.2.

Компрессор *1* засасывает атмосферный воздух, сжимает его и направляет в камеру сгорания *4*, в которую через форсунку *3* впрыскивается жидкое топливо; топливо подается топливным насосом *2*. Часть воздуха в количестве, необходимом для сгорания (с небольшим коэффициентом избытка), подводится непосредственно к форсунке; остальная часть его подмешивается к продуктам сгорания для их охлаждения с тем, чтобы снизить температуру лопаток турбины до 600—800° С.

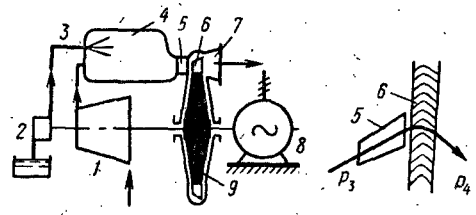


Рис. 17.2. Схема газотурбинной установки со сгоранием топлива при p = const

Газообразные продукты сгорания после расширения в соплах *5* поступают на лопатки *6* газовой турбины *9*, сочлененной с электрогенератором *8*, а затем выбрасываются в атмосферу через выпускной патрубок *7*; давление выпуска при этом равно атмосферному.

При анализе термодинамического цикла газотурбинной установки делаются следующие допущения:

а) процесс сгорания топлива заменяют обратимым изобарическим процессом подвода теплоты к неизменному рабочему телу;

б) условно предполагается, что отработавшее рабочее вещество не выбрасывается в атмосферу, а приводится к первоначальному состоянию в результате изобарического охлаждения.

Цикл с адиабатическим сжатием. Теоретический цикл газотурбинной установки со сгоранием топлива при p = const и адиабатическим сжатием воздуха в компрессоре изображен на рис. 17.3 и 17.4.

Количество теплоты, подведенной к 1 *кг* рабочего тела в процессе *23* и отведенной от него в процессе *41*,

$$q_1 = i_3 - i_2;\ q_2 = i_4 - i_1.$$

Полезная работа ($l' = q_1 - q_2$)

$$l' = (i_3 - i_4) - (i_2 - i_1).$$

Если считать рабочее вещество идеальным газом с постоянной теплоемкостью, то

$$q_1 = c_p (T_3 - T_2); \; q_2 = c_p (T_4 - T_1).$$

Соответственно этому термический к. п. д.

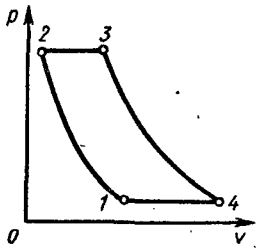


Рис. 17.3. Теоретический цикл газотурбинной установки со сгоранием топлива при $p = \text{const}$ (p—v-диаграмма)

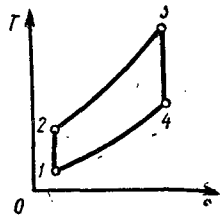


Рис. 17.4. Теоретический цикл газотурбинной установки со сжиганием топлива при $p = \text{const}$ (T—s-диаграмма)

$$\eta_t = 1 - \frac{T_1\left(\frac{T_4}{T_1} - 1\right)}{T_2\left(\frac{T_3}{T_2} - 1\right)}.$$

Так как

$$\frac{T_4}{T_1} = \frac{T_4}{T_3} \cdot \frac{T_3}{T_2} \cdot \frac{T_2}{T_1}; \quad \frac{T_3}{T_4} = \frac{T_2}{T_1}$$

(линии *23* и *14* — изобары с одним и тем же значением теплоемкости c_p), то

$$\eta_t = 1 - \frac{T_1}{T_2}. \qquad (17.1)$$

Отношение p_2/p_1, называемое *степенью повышения давления в компрессоре*, обозначают через β.

Степень повышения давления в случае адиабатического сжатия связана со степенью сжатия $\varepsilon = v_1/v_2$ очевидным соотношением $\beta = \varepsilon^k$.

Отношение предельных, т. е. максимальной и минимальной, абсолютных температур $T_3 : T_1$ обозначают через y и называют *степенью повышения температуры* в цикле.

При адиабатическом сжатии воздуха в компрессоре

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}} = \beta^{\frac{k-1}{k}},$$

поэтому

$$\eta_t = 1 - \frac{1}{\beta^{\frac{k-1}{k}}}, \qquad (17.2)$$

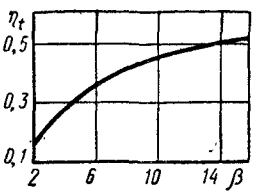


Рис. 17.5. Зависимость термического к. п. д. цикла от степени повышения давления в компрессоре

т. е. термический к. п. д. цикла зависит лишь от степени повышения давления β *и не зависит от интервала температур, в котором осуществляется цикл.*

Зависимость η_t от β для газотурбинного цикла с подводом теплоты при $p = \text{const}$ и с показателем адиабаты $k = 1{,}35$ представлена на рис. 17.5.

Термический к. п. д. четырехпроцессного цикла с одинаковыми теплоемкостями по линии подвода и отвода теплоты определяется одним параметром, тогда как полезная работа в таком цикле согласно сказанному в § 16.4 должна определяться двумя дополнительными условиями. Из этого вытекает целесообразность расширения предела температур в цикле, так как при этом эффективный к. п. д. двигателя возрастает, а термический к. п. д. во всяком случае не уменьшается.

Чтобы убедиться в этом, рассмотрим реальную газотурбинную установку, в которой компрессор и турбина имеют относительные внутренние к. п. д., соответственно равные $\eta_{0i}^{к}$ η_{0i}^{T}, а механический к. п. д. $\eta_м$. Обозначим далее теоретическую работу сжатия в компрессоре $l'_{сж}$ через $\Delta i_к$, а теоретическую работу расширения в турбине $l'_{расш}$ через Δi_T.

Действительная работа сжатия будет равна $l'_{сж}/\eta_{0i}$, а действительная работа расширения $l'_{расш} = \eta_{0i}^{T}\eta_м$.

Действительная полезная работа $l'_д$, которая может быть получена в газотурбинной установке, равна разности действительных работ расширения и сжатия, т. е.

$$l'_д = l'_{расш}\eta_{0i}\eta_м - \frac{l'_{сж}}{\eta^к_{0i}}. \qquad (17.3)$$

Эффективный к. п. д. газотурбинной установки

$$\eta_e = \frac{l'_д}{q_{1д}}.$$

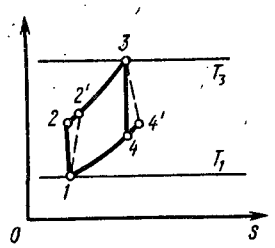


Рис. 17.6. Действительные и теоретические процессы сжатия и расширения в цикле

Теоретический цикл газотурбинной установки с подводом теплоты при $p = \text{const}$ и теми же предельными температурами t_1, t_3, что и в действительном цикле, изображается на T—s-диаграмме (рис. 17.6) контуром *12341*; действительный цикл имеет контур *12′34′1* (линия *12′* представляет собой необратимую адиабату сжатия в компрессоре, а линия *34′* — необратимую адиабату расширения в турбине).

Как видно на рис. 17.6, $q_{1д}$, $l_{расш}$ и $l'_{сж}$ составляют:

$$q_{1д} = c_p(T_3 - T_2);\ l'_{расш} = c_p(T_3 - T_4);\ l'_{сж} = c_p(T_2 - T_1).$$

Подставим найденные значения $q_{1д}$, $l'_{расш}$, $l'_{сж}$ в выражение для η_e, имея в виду, что

$$T_{2'} - T_1 = \frac{T_2 - T_1}{\eta_{0i}};\ T_3 - T_{4'} = \eta_{0i}(T_3 - T_4);\quad \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_3}{T_4}.$$

После несложных преобразований получим

$$\eta_e = \frac{\frac{y}{x}\eta_T\eta_м\eta^к_{0i} - 1}{\frac{y-1}{x-1}\eta^к_{0i} - 1}, \qquad (17.4)$$

где

$$y = \frac{T_3}{T_1};\ x = \frac{T_3}{T_1} = \beta^{\frac{k-1}{k}},$$

при этом отношение $y/x = (T_3 - T_4)/(T_2 - T_1)$, т. е.

$$\frac{y}{x} = \frac{l'_{расш}}{l'_{сж}},$$

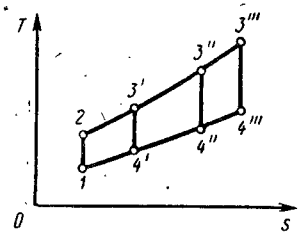


Рис. 17.7. Теоретические циклы с одинаковым значением $x = T_2/T_1$ и разными значениями $y = T_3/T_1$ (наибольший η_t имеет цикл с наибольшим значением y)

Из уравнения (17.4) вытекает ряд важных выводов.

Если изобразить на T—s-диаграмме (рис. 17.7) совокупность циклов, имеющих одинаковое значение $x = T_2/T_1$, а следовательно, и одинаковые β и η_t, то согласно уравнению (17.4) наибольшим эффективным к. п. д. будет обладать тот цикл, у которого отношение $T_3/T_1 = y$, а соответственно и $l'_{расш}/l'_{сж}$ максимальное, т. е. наиболее «широкий» цикл *123‴ 4‴ 1*. Следовательно, циклы с равными термическими к. п. д. имеют тем больший эффективный к. п. д., чем выше максимальная температура цикла, или, что в данных условиях то же самое, чем больше работа расширения по сравнению с работой сжатия.

С другой стороны, из уравнения (17.5) следует, что при заданном значении $y = T_3/T_1$ существует такая величина степени повышения давления β, при которой эффективный к. п. д. цикла имеет максимальное значение.

Максимум η_e может быть определен аналитически из условия $(\partial\eta_e/\partial x) = 0$, причем производная от η_e по x при $y = \text{const}$ берется при постоянных адиабатических к. п. д. компрессора и турбины.

Таким образом, из совокупности циклов с одинаковым отношением T_3/T_1, изображенных на рис. 17.8, всегда можно выделить такой цикл, который при заданных $\eta_к$ и $\eta_т$ будет обеспечивать максимальное значение эффективного к. п. д. установки.

На рис. 17.9 приведен график зависимости η_e газотурбинной установки от отношения температур T_2/T_1, построенный для $T_1 = 300°$ К; $T_3 = 900°$ К.

Значение η_e, как это видно из уравнения (17.4), обращается в нуль при $x = y\eta_{0i}^{т}\eta_м\eta_{0i}^{к}$.

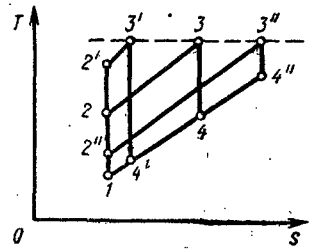


Рис. 17.8. Теоретические циклы с одинаковыми значениями $y = T_3/T_1$ и разными значениями $x = T_2/T_1$

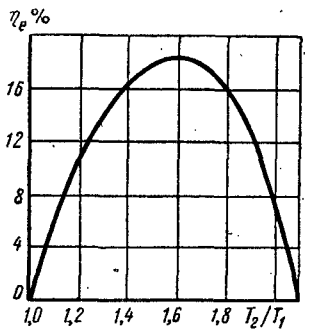


Рис. 17.9. Зависимость эффективного к. п. д. газотурбинной установки со сгоранием топлива при $p = \text{const}$ от отношения T_2/T_1

Снижение η_e с ростом x при больших значениях последнего обусловлено увеличением потерь из-за необратимости процессов сжатия и расширения (которые, как это ясно, тем больше, чем больше разность температур $T_2 - T_1$).

С ростом $\eta_{0i}^{т}$, $\eta_м$ и $\eta_{0i}^{к}$ максимум кривой η_e смещается в сторону бо́льших степеней повышения давления; при уменьшении произведения $\eta_{0i}^{к}\eta_{0i}^{т}\eta_м$ этот максимум смещается в сторону меньших степеней повышения давления.

Из уравнения (17.4) видно, что газотурбинная установка будет производить полезную работу только при условии

$$\frac{T_3}{T_2}\,\eta_{0i}^{т}\eta_м\eta_{0i}^{к} > 1.$$

При $T_1 = 300°$ К, $T_2 = 500°$ К, $T_3 = 1000°$ К (эти значения близки к применяемым на практике) имеем

$$\eta_{0i}^{т}\eta_м\eta_{0i}^{к} < 0{,}5.$$

Отсюда следует, что для практического осуществления газотурбинной установки необходимо иметь компрессор и газовую турбину с весьма высокими к. п. д. Адиабатический (относительный внутренний) к. п. д. газовых турбин составляет примерно 0,85—0,90; таким же или незначительно меньшим к. п. д. должен обладать и компрессор. В настоящее время адиабатический к. п. д. турбокомпрессоров достигает значений 0,8—0,85, что достаточно для указанных целей. Тем не менее дальнейшее улучшение компрессоров является актуальной задачей, так как даже незначительное увеличение $\eta_{0i}^{к}$ позволит повысить эффективный к. п. д. газотурбинной установки в целом.

Цикл с изотермическим сжатием. Если воздух в компрессоре сжимать изотермически, то количество отводимой в цикле теплоты q_2 будет больше, чем при адиабатическом сжатии, и составит

$$q_2 = c_p(T_4 - T_1) + RT_1 \ln\frac{p_2}{p_1} = c_p(T_4 - T_1) + c_pT_1\,\frac{k-1}{k}\ln\beta,$$

а количество подводимой теплоты вследствие условия $T_2 = T_1$

$$q_1 = c_p (T_3 - T_1).$$

Обозначив отношение T_3/T_1, как и ранее, через y и имея в виду, что

$$y = \frac{T_3}{T_1} = \frac{T_3}{T_2} = \frac{v_3}{v_2} = \rho; \quad \frac{T_4}{T_3} = \frac{1}{\beta^{\frac{k-1}{k}}}; \quad \frac{T_4}{T_1} = \frac{T_4}{T_3} \cdot \frac{T_3}{T_1} = \frac{\rho}{\beta^{\frac{k-1}{k}}},$$

получим следующее выражение для термического к. п. д. газотурбинного цикла с подводом теплоты при $p = \text{const}$ и с изотермическим сжатием:

$$\eta_t = 1 - \frac{\beta^{\frac{k-1}{k}} \left(\frac{k-1}{k} \ln \beta - 1 \right) + \rho}{\beta^{\frac{k-1}{k}} (\rho - 1)}. \qquad (17.5)$$

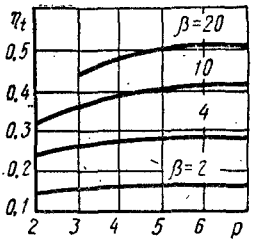


Рис. 17.10. Зависимость термического к. п. д. цикла с изотермическим сжатием от степени повышения давления в компрессоре β и степени предварительного расширения ρ

Зависимость η_t от ρ и β при $k = 1{,}35$ изображена на рис. 17.10. В отличие от цикла с адиабатическим сжатием, термический к. п. д. которого при заданных значениях предельных температур T_1 и T_2 увеличивается с ростом степени повышения давления (см. рис. 17.5), кривые $\eta_t = f(\beta)$ при постоянных ρ проходят через максимум.

Для доказательства этого рассмотрим цикл *12341* с изотермическим сжатием на T—s-диаграмме (рис. 17.11). При малых β с его возрастанием средняя температура отвода теплоты вследствие увеличения изотермического участка *12* и одновременного понижения температуры T_4 уменьшается, тогда как средняя температура подвода теплоты остается неизменной. Понижение средней температуры отвода теплоты и обусловленное им повышение теоретического к. п. д. цикла будет продолжаться до тех пор, пока β не достигнет такого значения, при котором точка *4* совпадает с точкой *1*. Цикл в этом случае будет иметь вид *12′3′1*. Дальнейшее возрастание β вызовет понижение средней температуры подвода теплоты при неизменной средней температуре отвода теплоты, равной T_1. Вид цикла для этих значений β дается контуром *12″3″4″1*; теплота отводится по изотерме *12″*, а подводится по изобарам *2″3″* и *4″1*.

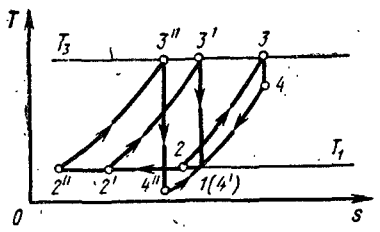


Рис. 17.11. Цикл с максимальным термическим к. п. д.

Таким образом, термический к. п. д. цикла, начиная со значения β, при котором $T_1 = T_4$, уменьшается с ростом β. Значение β, при котором термический к. п. д. максимален, определяется из условия $T_1 = T_4$.

Как показывает расчет, величина β, отвечающая максимуму термического к. п. д., а соответственно этому и давление сжатия p_2 при применяемых обычно значениях T_3/T_1 оказываются чрезмерно большими (так, например, при $T_3/T_1 = 3$ давление p_2 должно равняться 70 *бар*), практически нереализуемыми из-за весьма малого к. п. д. турбокомпрессора при больших давлениях.

Так же как и в цикле с адиабатическим сжатием, в цикле с изотермическим сжатием эффективный к. п. д. возрастает с увеличением максимальной температуры цикла, что и приводит к необходимости применять возможно большие предельные температуры.

Сравнение циклов с изотермическим и адиабатическим сжатием. Так как термический к. п. д. цикла с адиабатическим сжатием зависит только от степени повышения давления в компрессоре β, то сравнение циклов наиболее целесообразно провести при одинаковых значениях β.

Цикл *12′341* (рис. 17.12) с изотермическим сжатием можно представить состоящим из двух циклов: цикла *12 341* с адиабатическим сжатием и цикла *12′21*. В цикле *12′21* теплота подводится на участке *2′2* при средней температуре $T^{ср}_{подв} < T_2$, а отводится изотермически на участке *12′* при температуре T_1. Поэтому термический к. п. д. дополнительного цикла *12′21*

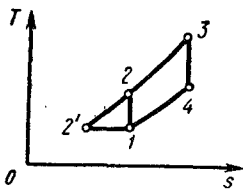


Рис. 17.12. Сравнение циклов газотурбинных установок со сгоранием топлива при $p =$ = const с адиабатическим и изотермическим сжатием

$$\eta_t = 1 - \frac{T^{ср}_{отв}}{T^{ср}_{подв}}$$

будет меньше термического к. п. д. цикла *12341*, равного $1 - T_1/T_2$. Соответственно и весь цикл *12′341* с изотермическим сжатием будет иметь меньший термический к. п. д., чем цикл *12341* с адиабатическим сжатием и той же самой степенью повышения давления в компрессоре:

$$\eta_{t,\ 12'\ 341} > \eta_{t,\ 12\ 341}.$$

Этот вывод находится в кажущемся противоречии с утверждением (см. § 16.6), что изотермическое сжатие в компрессоре при одном и том же отношении давлений более выгодно, чем адиабатическое. На самом деле противоречия здесь нет; работа, затрачиваемая на сжатие в процессе *12′*, будет меньше, чем работа при адиабатическом сжатии, и поэтому полная работа цикла при одной и той же работе расширения в процессе *34* окажется большей при изотермическом сжатии. Но это увеличение работы достигается вследствие дополнительной затраты теплоты в процессе *2′2*, подводимой при сравнительно низкой температуре, что является термодинамически невыгодным и приводит к снижению термического к. п. д.

Цикл с регенерацией теплоты. В цикле газотурбинной установки могут быть участки отвода и подвода теплоты при равных температурах; в частности, такими участками являются отрезки изобар *25* и *46* (рис. 17.13). Действительно, в какой-либо точке участка *25*, например, при температуре t, к рабочему телу подводится теплота $dq^+ = c_p dT$, а на участке *46* при той же температуре отводится теплота $dq^- = c_p dT$. Если, как было принято выше, считать, что теплоемкость c_p рабочего тела постоянна, то $dq^+ = dq^-$. Из этого следует, что на самом деле теплота подводится на участке *53*, а отводится на участке *61*; промежуточные источники теплоты на участках *25* и *46* в целом не получают и не отдают теплоту, т. е. являются регенераторами.

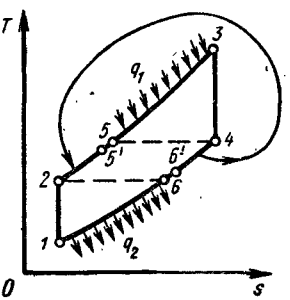


Рис. 17.13. Регенеративный цикл газотурбинной установки

Соответственно этому в цикле с регенерацией теплоты средняя температура подвода теплоты будет выше, а отвода — ниже. Поэтому цикл с регенерацией теплоты будет иметь более высокий термический к. п. д., чем цикл без регенерации теплоты.

В действительных условиях вследствие ограниченных размеров теплообменников-регенераторов разность температур нагреваемых и охлаждаемых потоков газа составляет более 10°. Поэтому нагреваемый в регенераторе воздух будет иметь температуру $T_{5'}$, несколько меньшую T_5, а охлаждаемые газы — температуру $T_{6'}$, более высокую, чем T_6. Полноту регенерации в действительных условиях оценивают коэффициентом σ, называемым *степенью регенерации*:

$$\sigma = \frac{T_{5'} - T_2}{T_5 - T_2}.$$

Очевидно, что в предельном случае, т. е. при полной регенерации, $T_{5'} = T_5$ и $\sigma = 1$; на практике значение σ составляет 0,5—0,7.

Прииципиальная схема газотурбинной установки с регенерацией теплоты изображена на рис. 17.14. Она отличается от рассмотренной ранее схемы установки без регенерации (см. рис. 17.2) тем, что сжатый воздух из компрессора *10* поступает не в камеру сгорания *4*, а предварительно подогревается в регенераторе *8* за счет теплоты выпускных газов турбины *1* (остальные обозначения соответствуют приведенным на рис. 17.2).

Термический к. п. д. цикла с регенерацией вычисляется обычным путем. Количество подведенной теплоты в цикле с регенерацией

$$q_{1рег} = c_p(T_3 - T_{5'}) = c_p[T_3 - T_2 - \sigma(T_5 - T_2)].$$

Количество отведенной теплоты будет на $q_{5'-2} = c_p(T_{5'} - T_2)$ меньше, чем в цикле без генерации, т. е.

$$q_{2рег} = c_p[T_4 - T_1 - \sigma(T_5 - T_2)].$$

Теплоемкость газа, как и ранее, считается постоянной, не зависящей от температуры величиной.

Термический к. п. д. цикла

$$\eta_{t\,рег} = 1 - \frac{c_p[T_4 - T_1 - \sigma(T_5 - T_2)]}{c_p[T_3 - T_2 - \sigma(T_5 - T_2)]}. \quad (17.6)$$

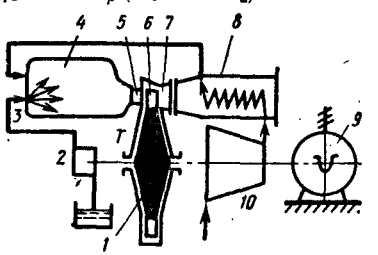


Рис. 17.14. Схема газотурбинной установки с регенерацией теплоты

Воспользовавшись обозначением $T_3/T_1 = y$ и выразив все температуры, входящие в выражение для к. п. д., через T_1, при помощи равенства

$$\frac{T_4}{T_1} = \frac{T_4}{T_3} \cdot \frac{T_3}{T_1} = \frac{y}{\beta^{\frac{k-1}{k}}}$$

(причем $T_5 = T_4$) после некоторых преобразований получим

$$\eta_{t\,рег} = 1 - \frac{y - \beta^{\frac{k-1}{k}} - \sigma\left(y - \beta^{2\frac{k-1}{k}}\right)}{\beta^{\frac{k-1}{k}}\left(y - \beta^{\frac{k-1}{k}}\right) - \sigma\left(y - \beta^{2\frac{k-1}{k}}\right)}. \quad (17.7)$$

При $\sigma = 0$ это выражение переходит в уравнение (17.2) для цикла без регенерации, а в предельном случае при $\sigma = 1$ принимает вид

$$\eta_{t\,рег\,max} = 1 - \frac{\beta^{\frac{k-1}{k}}}{y}. \quad (17.8)$$

Так как

$$\frac{\beta^{\frac{k-1}{k}}}{y} = \frac{T_1}{T_4},$$

то

$$\eta_{t\,рег\,max} = 1 - \frac{T_1}{T_4}.$$

Таким образом, в случае полной регенерации термический к. п. д. газотурбинной установки с подводом теплоты при $p = \text{const}$ и адиабатическим сжатием зависит только от температуры в конце адиабатического расширения газа T_4 (начальная температура T_1 принимается обычно постоянной). При этом степень увеличения давления должна быть такой, чтобы температура в конце адиабатического сжатия была меньше температуры T_4, т. е.

$T_2 < T_4$. Относительное увеличение термического к. п. д. в результате регенерации согласно уравнениям (17.8) и (17.1)

$$\frac{\eta_{t\,рег\,max} - \eta_t}{\eta_t} = \frac{T_1}{T_4} \cdot \frac{T_4 - T_2}{T_2 - T_1},$$

На рис. 17.15 представлена зависимость $\eta_{t\,рег\,max}$ от температуры T_4 при $T_1 = 300°$ К. Зависимость термического к. п. д. от степени регенерации σ для различных степеней повышения давления β показана на рис. 17.16.

Из рис. 17.16 видно, что применение регенерации наиболее эффективно при малых β, т. е. при сравнительно низких температурах T_2 конца адиабатического сжатия, когда участок изобары, на которой возможна регенерация, сравнительно велик, а средние температуры подвода и отвода теплоты приближаются соответственно к T_3 и T_1.

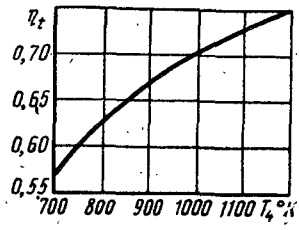


Рис. 17.15. Зависимость термического к. п. д. цикла газотурбинной установки со сгоранием топлива при $p = const$ и регенерацией теплоты от температуры T_4

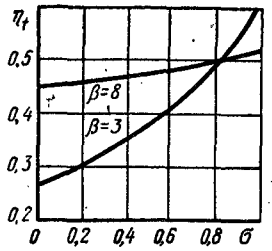


Рис. 17.16. Зависимость термического к. п. д. регенеративного цикла газотурбинной установки от степени регенерации

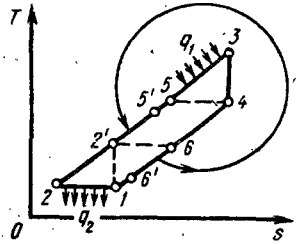


Рис. 17.17. В цикле с изотермическим сжатием регенерация теплоты возможна в большем температурном интервале, чем в цикле с адиабатическим сжатием

В цикле без регенерации теплоты уменьшение β приводит к снижению термического к. п. д., а в цикле с регенерацией, наоборот, уменьшение β вызывает увеличение термического к. п. д. Весьма целесообразна регенерация в цикле газотурбинной установки с изобарическим подводом теплоты при изотермическом сжатии воздуха (рис. 17.17).

Если в цикле с адиабатическим сжатием *12'341* регенерация применялась на участке *2'5* изобары *23*, то в цикле с изотермическим сжатием регенерацию можно применять на участке *25'*, значительно большем участка *25*. При этом средняя температура подвода теплоты будет такой же, как в цикле *12'341*, а температура отвода теплоты понизится (вся теплота отводится при наинизшей температуре T_1).

Подведенная теплота в этом случае составит

$$q_{1\,рег} = c_p (T_3 - T_5)$$

или с учетом степени регенерации

$$q_{1\,рег} = c_p [T_3 - T_2 - \sigma (T_5 - T_2)].$$

Отведенная теплота

$$q_{2рег} = RT_1 \ln \frac{p_2}{p_1} + c_p (T_{6'} - T_1) =$$

$$= RT \ln \frac{p_2}{p_1} + c_p [T_4 - T_1 - \sigma (T_5 - T_2)].$$

Термический к. п. д. регенеративного цикла газотурбинной установки с изотермическим сжатием воздуха

$$\eta_{t\,рег} = 1 - \frac{RT \ln \frac{p_2}{p_1} + c_p [T_4 - T_1 - \sigma (T_5 - T_2)]}{c_p [T_3 - T_2 - \sigma (T_5 - T_2)]}.$$

Выразив T_2, T_3, T_4, T_5 через T_1 при помощи равенств

$$\frac{T_4}{T_1}=\frac{T_4}{T_3}\cdot\frac{T_3}{T_1}=\frac{y}{\beta^{\frac{k-1}{k}}};\quad \frac{T_3}{T_1}=y;\quad \frac{T_2}{T_1}=1;\quad \frac{T_5}{T_1}=\frac{T_4}{T_1}=\frac{y}{\beta^{\frac{k-1}{k}}}$$

и имея в виду, что

$$\frac{R}{c_p}=\frac{k-1}{k},$$

получим после некоторых преобразований

$$\eta_{t\ рег}=1-\frac{\frac{k-1}{k}\beta^{\frac{k-1}{k}}\ln\beta+(1-\sigma)\left(y-\beta^{\frac{k-1}{k}}\right)}{\beta^{\frac{k-1}{k}}(y-1)-\sigma\left(y-\beta^{\frac{k-1}{k}}\right)}. \qquad (17.9)$$

При $\sigma=1$, т. е. в цикле с предельной регенерацией, термический к. п. д. имеет наибольшее значение:

$$\eta_{t\ рег\ max}=1-\frac{\beta^{\frac{k-1}{k}}}{y}\cdot\frac{\ln\beta^{\frac{k-1}{k}}}{\beta^{\frac{k-1}{k}}-1}. \qquad (17.10)$$

Так как для всех $\beta\geqslant 1$ отношение

$$\frac{\ln\beta^{\frac{k-1}{k}}}{\beta^{\frac{k-1}{k}}-1}\leqslant 1,$$

то, как видно из сопоставления выражений (17.10) и (17.8), термический к. п. д. предельно регенеративного цикла с изотермическим сжатием больше термического к. п. д. цикла с адиабатическим сжатием (при одинаковых значениях β и y в обоих циклах).

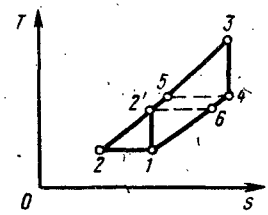


Рис. 17.18. Термический к. п. д. регенеративного цикла при изотермическом сжатии больше, чем при адиабатическом сжатии

В этом можно убедиться и непосредственно из рассмотрения обоих циклов на T—s-диаграмме (рис. 17.18).

В цикле с изотермическим сжатием *12341* теплота подводится на том же самом участке *53*, что и в цикле с адиабатическим сжатием *12'341*, а отводится по изотерме *12* при более низкой температуре, чем в цикле *12341* (на участке *61*). Поэтому при равных β и одинаковых предельных температурах и полной регенерации теплоты цикл с изотермическим сжатием имеет больший термический к. п. д., чем цикл с адиабатическим сжатием. Напомним, что в циклах без регенерации более высокий термический к. п. д. имеет, наоборот, цикл с адиабатическим сжатием.

Уместно отметить, что сравнение циклов при одинаковых β и T_3 в данном случае равносильно сравнению их при одинаковых β и количествах подведенной теплоты q_1, так как участок подвода теплоты в обоих циклах один и тот же.

Термический к. п. д. предельно регенеративного цикла с изотермическим сжатием при заданной величине y, так же как и в случае цикла с адиабатическим сжатием, убывает с увеличением степени повышения давления. Чтобы показать это, определим знак производной

$$\partial\eta_{t\ рег\ max}/\partial\beta.$$

Обозначив $\beta^{\frac{k-1}{k}}$ через z и продифференцировав по z уравнение (17.10), получим

$$\frac{\partial\eta_{t\ рег}}{\partial z}=\frac{1}{y}\cdot\frac{\ln z-(z-1)}{(z-1)^2}.$$

Так как при $\beta > 1$ $z > 1$, а $\ln z < z - 1$, то

$$\partial \eta_{t\ рег\ max}/\partial z < 0,\ \text{т. е. } \eta_{t\ рег\ max}$$

при $\beta > 1$ — убывающая функция β. Зависимость термического к. п. д. предельно-регенеративного цикла с изотермическим сжатием от степени повышения давления в компрессоре β для случая $y = 3$ приведена на рис. 17.19.

Термический к. п. д. цикла газотурбинной установки можно было бы увеличить, повысив среднюю температуру подвода теплоты в цикле. Так как предельная температура в цикле ограничивается условиями прочности лопаток газовой турбины, то средняя температура подвода теплоты может быть

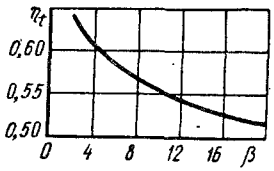


Рис. 17.19. Зависимость термического к. п. д. регенеративного цикла с изотермическим сжатием от степени повышения давления в компрессоре

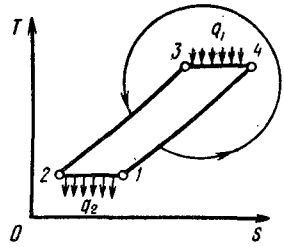


Рис. 17.20. Цикл с изотермическим подводом теплоты и изотермическим сжатием

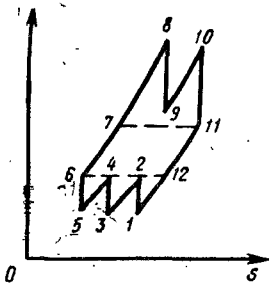


Рис. 17.21. Цикл газотурбинной установки с двухступенчатым сгоранием топлива и трехступенчатым сжатием

увеличена лишь в результате приближения процесса подвода теплоты к изотермическому при максимально допустимой температуре. В этом случае при условии изотермического сжатия воздуха в компрессоре принципиально возможна полная регенерация на всем изобарическом участке цикла. Цикл с полной регенерацией теплоты изображен на рис. 17.20. Он представляет собой обобщенный цикл Карно, термический к. п. д. которого

$$\eta_t = 1 - \frac{T_1}{T_3}.$$

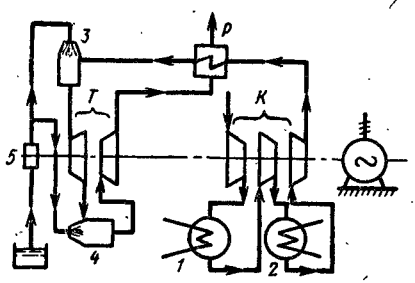


Рис. 17.22. Схема газотурбинной установки с двухступенчатым сгоранием топлива при $p = \text{const}$ и трехступенчатым сжатием:

1 и *2* — теплообменники; *3* и *4* — камеры сгорания; *5* — насос

В этом цикле действительный (нерегенеративный) подвод теплоты и расширение рабочего тела в турбине составляют один и тот же изотермический процесс *34*, т. е. полезная работа производится одновременно с подводом теплоты.

На практике ни изотермическое сжатие воздуха в компрессоре, ни изотермический подвод теплоты осуществить в полной мере невозможно. В § 16.3 было указано, что для приближения действительного процесса сжатия к изотермическому в компрессорах употребляется многоступенчатое сжатие с промежуточным охлаждением, а для приближения действительного процесса подвода теплоты к изотермическому — ступенчатое сгорание с последовательным расширением продуктов сгорания в отдельных ступенях турбины. На рис. 17.21 изображен цикл газотурбинной установки со ступенчатым сгоранием и многоступенчатым сжатием воздуха.

Процесс адиабатического расширения рабочего тела в такой установке осуществляется последовательно в нескольких ступенях турбины, причем после расширения в каждой из ступеней рабочее тело подается в промежуточ-

ные камеры сгорания, где его температура вследствие дополнительного сжигания топлива доводится до первоначальной (рис. 17.22).

Чем больше число ступеней расширения и сжатия, тем ближе цикл газотурбинной установки к обобщенному циклу Карно и тем выше его термический к. п. д.

Заметное увеличение термического к. п. д. достигается уже с двумя-тремя ступенями; дальнейшее увеличение числа ступеней приводит к сравнительно медленному возрастанию термического к. п. д. и поэтому менее эффективно; кроме того, установка при этом усложняется и стоимость ее резко возрастает.

17.3. ЦИКЛЫ ГАЗОТУРБИННЫХ УСТАНОВОК СО СГОРАНИЕМ ТОПЛИВА ПРИ ПОСТОЯННОМ ОБЪЕМЕ

Схема установки. Схема газотурбинной установки со сгоранием топлива при постоянном объеме изображена на рис. 17.23. Она отличается от установки со сгоранием топлива при постоянном давлении устройством камеры сгорания *7*. Последняя снабжена тремя управляемыми клапанами: топливным *5*, воздушным *4* и сопловым *8*, предназначенным для подачи продуктов сгорания в турбину *1*.

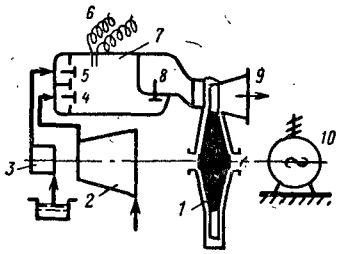


Рис. 17.23. Схема газотурбинной установки со сгоранием топлива при $V = \text{const}$

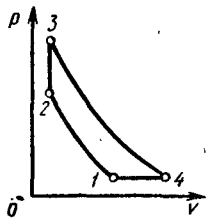


Рис. 17.24. Теоретический цикл газотурбинной установки со сгоранием топлива при $V = \text{const}$ (p—v-диаграмма)

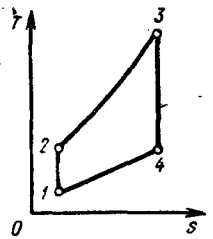


Рис. 17.25. Теоретический цикл газотурбинной установки со сгоранием топлива при $V = \text{const}$ (T—s-диаграмма)

Компрессор *2*, сидящий на одном валу с турбиной *1*, служит для сжатия атмосферного воздуха до требуемого давления. Воздух можно сжимать как изотермически, так и адиабатически.

Одновременно с воздухом в камеру сгорания топливным насосом *3* подается жидкое или газообразное топливо. В камере сгорания при закрытых клапанах *4*, *5* и *8* происходит (обычно от электрической свечи *6*) воспламенение топлива, которое сгорает далее в условиях постоянного объема. После окончания сгорания открывается сопловой клапан *8* и продукты сгорания поступают в сопла, где адиабатически расширяются до атмосферного давления. Проходя через лопатки турбины, газ производит полезную работу, воспринимаемую потребителем *10* энергии, и затем выбрасывается через выпускной патрубок *9* в атмосферу.

Цикл с адиабатическим сжатием. Теоретический цикл газотурбинной установки с подводом теплоты при $V = \text{const}$ и адиабатическим сжатием изображен на рис. 17.24 и 17.25.

На этих диаграммах:

12 — адиабатическое сжатие воздуха;

23 — подвод теплоты при постоянном объеме;

34 — адиабатическое расширение продуктов сгорания;

41 — условный изобарный процесс охлаждения отработавших газов, замыкающий цикл.

Количество теплоты, подведенной к 1 *кг* рабочего тела в процессе *23* и отведенной от него в процессе *41*,

$$q_1 = u_3 - u_2 = i_3 - i_2 - v_2 (p_3 - p_2);\ q_2 = i_4 - i_1.$$

Полезная работа

$$l' = (i_3 - i_4) - (i_2 - i_1) - v_2 (p_3 - p_2).$$

Если рабочим телом является идеальный газ с постоянной теплоемкостью, то количество подведенной и отведенной теплоты

$$q_1 = c_V (T_3 - T_2);\ q_2 = c_p (T_4 - T_1).$$

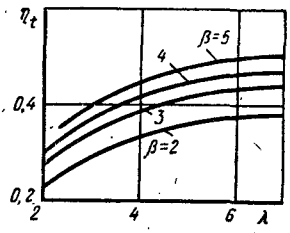


Рис. 17.26. Зависимость термического к. п. д. цикла газотурбинной установки со сгоранием топлива при $V = \text{const}$ от степени повышения давления в компрессоре β и степени добавочного увеличения давления λ

Соответственно этому термический к. п. д. цикла

$$\eta_t = 1 - \frac{q_2}{q_1} = 1 - \frac{c_p (T_4 - T_1)}{c_V (T_3 - T_2)} = 1 - k \frac{T_1}{T_2} \cdot \frac{\frac{T_4}{T_1} - 1}{\frac{T_3}{T_2} - 1}.$$

Отношение температур T_3/T_2 можно заменить отношением давлений p_3/p_2, обозначаемым через λ и называемым *степенью добавочного увеличения давления.*

Отношение T_4/T_1 может быть преобразовано следующим образом:

$$\frac{T_4}{T_1} = \frac{T_4}{T_3} \cdot \frac{T_3}{T_2} \cdot \frac{T_2}{T_1},$$

где

$$\frac{T_4}{T_3} = \left(\frac{p_4}{p_3}\right)^{\frac{k-1}{k}} = \left(\frac{p_1}{p_3}\right)^{\frac{k-1}{k}} = \left(\frac{p_1}{p_2} \cdot \frac{p_2}{p_3}\right)^{\frac{k-1}{k}} = \frac{1}{\beta\lambda^{\frac{k-1}{k}}}.$$

Так как

$$\frac{p_2}{p_1} = \beta;\ \frac{p_3}{p_2} = \lambda;\ \frac{T_2}{T_1} = \beta^{\frac{k-1}{k}},$$

то

$$\frac{T_4}{T_1} = \frac{1}{(\beta\lambda)^{\frac{k-1}{k}}} \lambda\beta^{\frac{k-1}{k}} = \lambda^{\frac{1}{k}}.$$

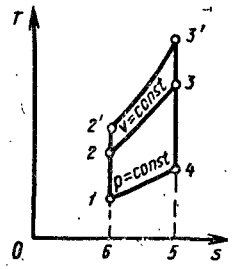


Рис. 17.27. К определению зависимости η_t от β

Подставив найденные значения отношений температур T_4/T_1 и T_3/T_2 в выражение для термического к. п. д. цикла, получим окончательно

$$\eta_t = 1 - \frac{k\left(\lambda^{\frac{1}{k}} - 1\right)}{(\lambda - 1)\,\beta^{\frac{k-1}{k}}}. \qquad (17.11)$$

Анализ этого выражения показывает, что термический к. п. д. цикла возрастает по мере увеличения степени повышения давления β и степени добавочного увеличения давления λ. Графически зависимость η_t от β и λ при $k = 1{,}35$ представлена на рис. 17.26.

Зависимость η_t от β при постоянном λ легко уяснить из рассмотрения цикла в T—s-диаграмме (рис. 17.27), Цикл *12'3'41* характеризуется бо́льшим значением β, чем цикл *12341*, но имеет то же самое значение $\lambda = p_3/p_2$.

Равенство λ в обоих циклах непосредственно следует из условия $s_{3'} - s_{2'} = s_3 - s_2$ и уравнения изохорического процесса

$$s_{3'} - s_{2'} = c_V \ln \frac{p_{3'}}{p_{2'}};\quad s_3 - s_2 = c_V \ln \frac{p_3}{p_2}.$$

Работа за цикл *12′3′41*, измеряемая его площадью, больше, чем работа за цикл *12341*, а количества отдаваемой теплоты, определяемые площадью *14561*, в обоих циклах одинаковы.

Из этого следует, что цикл *12′3′41*, у которого степень повышения давления больше, а λ одна и та же, имеет больший термический к. п. д. Это ясно также из цикла *12341*, так как температура отвода теплоты одна и та же.

При помощи T—s-диаграммы можно также проанализировать влияние λ на термический к. п. д. цикла с подводом теплоты при $V = \text{const}$.

В цикле *12341* (рис. 17.28) отношение температур непрерывно возрастает в направлении слева направо. Действительно, для точки *2* отношение температур равно T_2/T_1, а для точки *3* равно T_3/T_4. Проведем из точки *2* изобару *23*; тогда температуру T_3 можно представить в виде суммы:

$$T_3 = T_{3'} + \Delta T_3,$$

где $\Delta T_3 > 0$, причем

$$\frac{T_{3'}}{T_4} = \frac{T_2}{T_1} = \beta^{\frac{k-1}{k}}.$$

Отношение температур в точках *3* и *4*

$$\frac{T_3}{T_4} = \frac{T_{3'} + \Delta T_3}{T_4} = \frac{T_{3'}}{4} +$$

$$+ \frac{\Delta T_3}{T_4} = \frac{T_2}{T_1} + \frac{\Delta T_3}{T_4} > \frac{T_2}{T_1}.$$

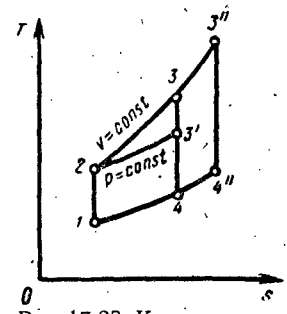


Рис. 17.28. К определению зависимости η_t от λ

Расширение цикла от *4* до *4″*, т. е. увеличение λ при постоянном β, равносильно добавлению к основному циклу цикла *433″4″4*, имеющего более высокое значение отношения средних температур подвода и отвода теплоты, а следовательно, и больший термический к. п. д. Поэтому термический к. п. д. цикла с бо́льшим λ будет иметь большее значение, т. е.

$$\eta_{t,\,123''4''1} > \eta_{t,\,12341}.$$

В цикле с подводом теплоты при $p = \text{const}$ увеличение предельной температуры T_3 подвода теплоты при $\beta = \text{const}$ представлялось желательным для получения более высоких эффективных к. п. д. В цикле с подводом теплоты при $V = \text{const}$ это приводило к увеличению термического к. п. д. Следовательно, максимальная температура в установках, работающих по циклу с подводом теплоты при $V = \text{const}$, является более существенной характеристикой, чем в установках, работающих по циклу с подводом теплоты при $p = \text{const}$.

При заданном значении температуры T_3 для цикла с подводом теплоты при $V = \text{const}$ также существует оптимальный цикл, характеризующийся наибольшим значением эффективного к. п. д. при данных значениях к. п. д. турбины и компрессора. Для того чтобы найти этот цикл, нужно выразить отношение работы расширения к работе сжатия через T_3/T_1 и β и подставить значение этого отношения, а также термического к. п. д. в уравнение (17.3) для эффективного к. п. д. после чего из условия максимума η_e обычным способом определить основные параметры оптимального цикла.

Рассмотрим цикл газотурбинной установки с подводом теплоты при $V = \text{const}$, адиабатическим сжатием воздуха и регенерацией теплоты (рис. 17.29, 17.30).

Регенеративный подогрев воздуха отработавшими газами производится при постоянном давлении последних, вследствие чего вид цикла несколько изменится: начальный отрезок изохоры *24* заменится изобарическим участком *23*, а подвод теплоты по изохоре начнется с точки *3*.

Таким образом, цикл газотурбинной установки с подводом теплоты при $V = \text{const}$ и регенерацией теплоты состоит из следующих пяти процессов: *12* — адиабатического сжатия воздуха в компрессоре; *23* — изобарического подогрева сжатого воздуха в регенераторе (соответствующее охлаждение отработавших газов в регенераторе изображается отрезком изобары *56*); *34* — изохорического подвода теплоты; *45* — адиабатического расширения продуктов сгорания в турбине; *61* — изобарического охлаждения отработавших газов.

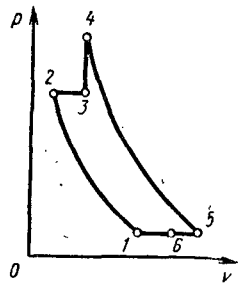


Рис. 17.29. Регенеративный цикл газотурбинной установки со сгоранием топлива при $V = \text{const}$ (p—v-диаграмма)

Количества подведенной и отведенной в цикле теплоты $q_{1рег}$ и $q_{2рег}$ составят:

$$q_{1рег} = c_V (T_4 - T_3);$$

$$q_{2рег} = c_p (T_5 - T_1) - c_p (T_5 - T_6) = c_p (T_5 - T_1) - c_p (T_3 - T_2).$$

Термический к. п. д. рассматриваемого цикла

$$\eta_{t\,рег} = 1 - \frac{q_{2рег}}{q_{1рег}} = 1 - \frac{c_p [(T_5 - T_1) - (T_3 - T_2)]}{c_V (T_4 - T_3)} = 1 - k \frac{\left(\frac{T_5}{T_1} - 1\right) - \left(\frac{T_3}{T_1} - \frac{T_2}{T_1}\right)}{\frac{T_4}{T_1} - \frac{T_3}{T_1}}.$$

Выражение для $\eta_{t\,рег}$ может быть несколько упрощено, если помимо β и λ ввести величину ν, равную отношению температур T_3 и T_2. Ясно, что значение ν зависит от степени регенерации; так, например, при полной регенерации $T_3 = T_5$ и $\nu = T_5/T_2$. Так как

$$\frac{T_5}{T_1} = \frac{T_5}{T_4} \cdot \frac{T_4}{T_3} \cdot \frac{T_3}{T_2} \cdot \frac{T_2}{T_1},$$

а

$$\frac{T_5}{T_4} = \left(\frac{p_5}{p_4}\right)^{\frac{k-1}{k}} = \left(\frac{p_1}{p_4}\right)^{\frac{k-1}{k}} = \left(\frac{p_1}{p_2} \cdot \frac{p_2}{p_4}\right)^{\frac{k-1}{k}} = \left(\frac{p_1}{p_2} \cdot \frac{p_3}{p_4}\right)^{\frac{k-1}{k}} = \frac{1}{(\beta\lambda)^{\frac{k-1}{k}}};$$

$$\frac{T_4}{T_3} = \lambda; \quad \frac{T_2}{T_1} = \beta^{\frac{k-1}{k}},$$

то окончательно

$$\frac{T_5}{T_1} = \nu\lambda^{\frac{1}{k}}.$$

Аналогично

$$\frac{T_3}{T_1} = \frac{T_3}{T_2} \cdot \frac{T_2}{T_1} = \nu\beta^{\frac{k-1}{k}}.$$

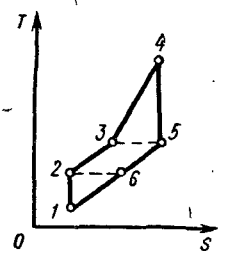


Рис. 17.30. Регенеративный цикл газотурбинной установки со сгоранием топлива при $V = \text{const}$ (T—s-диаграмма)

Подставив найденные значения отношения температур в формулу для термического к. п. д., получим

$$\eta_{t\,рег} = 1 - k \frac{\left(\nu\lambda^{\frac{1}{k}} - 1\right) - \beta^{\frac{k-1}{k}}(\nu - 1)}{\nu\beta^{\frac{k-1}{k}}(\lambda - 1)}. \qquad (17.12)$$

В случае предельной степени регенерации, т. е. при $T_3 = T_5$,

$$\nu\lambda^{\frac{1}{k}} = \frac{T_5}{T_1} = \frac{T_3}{T_1} = \nu\beta^{\frac{k-1}{k}}$$

и, следовательно,

$$\lambda = \beta^{k-1}.$$

Подставив это значение λ в выражение для $\eta_{t\,рег}$, получим следующее значение термического к. п. д. для предельно-регенеративного цикла:

$$\eta_{рег\,max} = 1 - k\frac{\beta^{\frac{k-1}{k}} - 1}{\nu_{max}\beta^{\frac{k-1}{k}}(\beta^{k-1} - 1)}. \qquad (17.13)$$

На рис. 17.31 изображены обычный (т. е. без регенерации теплоты) и предельно-регенеративный циклы с подводом теплоты при $V = \text{const}$ и адиабатическим сжатием воздуха, имеющие одинаковые значения β и T_{max}, а на рис. 17.32 — те же циклы, но с одинаковыми значениями β и q_1 (и различными T_{max}).

Для того чтобы регенерация теплоты в начальном цикле *12341* была возможна, температура T_4 в конце адиабатического расширения продуктов сгора-

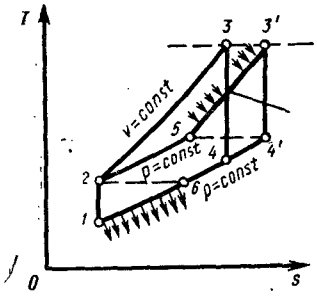


Рис. 17.31. Сравнение циклов без регенерации и с регенерацией теплоты (при одинаковых β и T_{max})

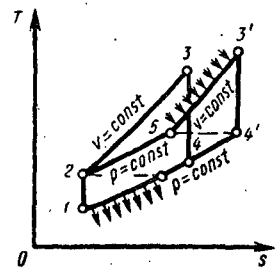


Рис. 17.32. Сравнение циклов без регенерации и с регенерацией теплоты (при одинаковых β и q_1)

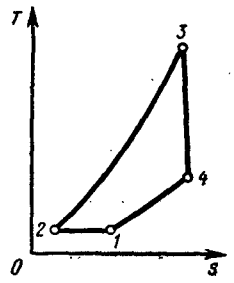


Рис. 17.33. Цикл газотурбинной установки со сгоранием топлива при $V = \text{const}$ и изотермическим сжатием

ния должна быть больше температуры воздуха T_2 на выходе из компрессора, т. е. точка *4* должна лежать выше точки *2* (и правее точки *6*). Поэтому средняя температура отвода теплоты в регенеративном цикле будет меньше, чем в цикле без регенерации. Средняя температура подвода теплоты в регенеративном цикле будет выше, чем в цикле без регенерации, так как теплота подводится на участке *53'*, соответствующем верхней части изохоры.

Применение регенерации увеличивает эффективный к. п. д. установки, а также позволяет уменьшить наибольшее давление в цикле без снижения его экономичности.

Цикл с изотермическим сжатием. В газотурбинной установке со сгоранием топлива при $V = \text{const}$ может быть применено изотермическое сжатие воздуха в компрессоре.

Соответствующий цикл в T—s-диаграмме представлен на рис. 17.33, где: *12* — изотермическое сжатие воздуха; *23* — подвод теплоты при постоянном объеме; *34* — адиабатическое расширение продуктов сгорания; *41* — замыкающий цикл — условный изобарический процесс охлаждения отработавших газов до температуры окружающей среды.

Количество подведенной и отведенной теплоты q_1 и q_2 составляет:

$$q_1 = c_V(T_3 - T_2); \quad q_2 = RT_1 \ln\frac{p_2}{p_1} + c_p(T_4 - T_1).$$

Термический к. п. д. цикла

$$\eta_t = 1 - \frac{q_2}{q_1} = 1 - \frac{RT_1 \ln\frac{p_2}{p_1} + c_p(T_4 - T_1)}{c_V(T_3 - T_2)}$$

или

$$\eta_t = 1 - \frac{RT_1 \ln \frac{p_2}{p_1} + c_p T_1 \left(\frac{T_4}{T_1} - 1\right)}{c_V T_2 \left(\frac{T_3}{T_2} - 1\right)}.$$

Имея в виду, что $R/c_V = k - 1$, а вследствие изотермического сжатия $T_1 = T_2$, найдем

$$\eta_t = 1 - \frac{(k-1) \ln \frac{p_2}{p_1} + k \left(\frac{T_4}{T_1} - 1\right)}{\frac{T_3}{T_2} - 1}.$$

Выразив отношения температур и давлений через β и λ, получим окончательно

$$\eta_t = 1 - \frac{(k-1) \ln \beta + k \left(\frac{\lambda^{\frac{1}{k}}}{\beta^{\frac{k-1}{k}}} - 1 \right)}{\lambda - 1}. \qquad (17.14)$$

Анализ этого выражения показывает, что с возрастанием степени добавочного увеличения давления λ термический к. п. д. повышается; с возрастанием степени повышения давления β термический к. п. д. сначала увеличивается, а затем уменьшается.

17.4. СРАВНЕНИЕ ЦИКЛОВ ГАЗОТУРБИННЫХ УСТАНОВОК СО СГОРАНИЕМ ТОПЛИВА ПРИ ПОСТОЯННОМ ДАВЛЕНИИ И ПОСТОЯННОМ ОБЪЕМЕ

Это сравнение целесообразно производить при одинаковых или β и T_{max}, или β и q_2.

На рис. 17.34 изображены циклы *12341* с подводом теплоты при $p =$ const и *123′4′1* с подводом теплоты при $V =$ const, имеющие одну и ту же предельную температуру T_{max} ($T_{3'} = T_3$) и одинаковое значение β.

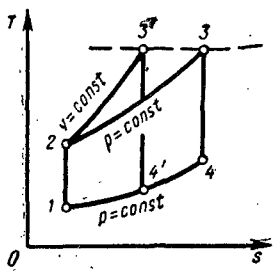


Рис. 17.34. Сравнение циклов газотурбинных установок со сгоранием топлива при $p =$ const и $V =$ const и одинаковых β и T_{max}

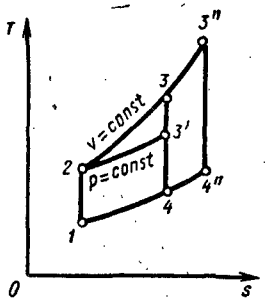


Рис. 17.35. Сравнение циклов газотурбинных установок со сгоранием топлива при $p =$ const и $V =$ const и одинаковых β и q_2

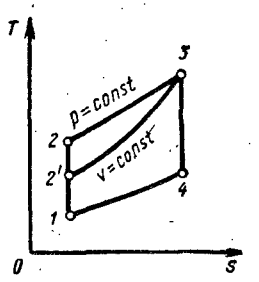


Рис. 17.36. Сравнение циклов газотурбинных установок со сгоранием топлива при $p =$ const и $V =$ const и одинаковых T_{max} и p_{max}

Из сопоставления циклов видно, что средняя температура подвода теплоты в обоих циклах одинакова (если только теплоемкости c_p и c_V постоянны, т. е. не меняются с изменением температуры T), а средняя температура отвода теплоты в цикле *12341* больше, чем в цикле *123′4′1*. Следовательно, цикл с подводом теплоты при $V =$ const имеет при выбранных условиях сравнения более высокий термический к. п. д.

На рис. 17.35 изображены те же циклы при одинаковых β и q_2. Так как площадь цикла, т. е. его работа в случае подвода теплоты при $V =$ const,

оказывается большей, чем при $p = \text{const}$, то, очевидно, и к. п. д. цикла с подводом теплоты при $V = \text{const}$ будет больше. Следует отметить, что в рассматриваемом случае максимальное давление в цикле с изохорическим подводом теплоты более высокое, чем в цикле с изобарическим подводом теплоты.

Если оба цикла сравнить при одинаковых максимальных температурах и давлениях, то, как видно из рис. 17.36, цикл с подводом теплоты при $p = \text{const}$ окажется экономичнее (так как в нем $T^{ср}_{подв}$ и l имеют бо́льшие значения, а $T^{ср}_{отв}$ и q_2 одинаковые).

Аналогичные соотношения между термическими к. п. д. обоих циклов сохраняются и при изотермическом сжатии.

Для окончательного суждения о преимуществах того или иного цикла кроме термического к. п. д. необходимо учитывать технические и технико-экономические характеристики, соответствующие реальной газотурбинной установке. В частности, усложнение газотурбинной установки, в которой топливо сгорает при $V = \text{const}$, из-за наличия системы распределения и связанного с дополнительными потерями в клапанах уменьшения внутреннего относительного к. п. д. турбины явилось причиной того, что на практике в основном применяют газотурбинные установки со сгоранием топлива при $p = \text{const}$.

17.5. ЦИКЛЫ РЕАКТИВНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

Классификация реактивных двигателей. В реактивном двигателе теплота, выделяющаяся в результате сгорания топлива, преобразуется в кинетическую энергию газообразных продуктов сгорания и используется непосредственно для получения тяги; поэтому реактивные двигатели иногда называют *двигателями прямой реакции*.

Реактивные двигатели по способу осуществления процесса горения топлива подразделяются на:

1) реактивные двигатели, в которых для горения используется кислород, запасенный на борту летательного аппарата;

2) воздушные реактивные двигатели, в которых для горения используется атмосферный воздух.

Основоположником научной теории полета при помощи реактивного двигателя и изобретателем комбинированного воздушно-реактивного двигателя был великий русский ученый К. Э. Циолковский.

Силу тяги реактивного двигателя определяют на основании закона сохранения количества движения.

Пусть в момент времени τ скорость и масса летательного аппарата с реактивным двигателем будут w и G. За промежуток времени $d\tau$ из сопла реактивного двигателя будут выброшены наружу газообразные продукты сгорания, масса которых есть $dG_{п.с}$, а скорость по отношению к летательному аппарату w_c.

Подсчитаем изменение количества движения за время $d\tau$. В момент времени τ количество движения равнялось Gw, а в момент времени $\tau + d\tau$ $Gw + d(Gw) + (w - w_c)\, dG_{п.с}$.

Следовательно, изменение количества движения

$$Gw + d(Gw) + (w - w_c)\, dG_{п.с} - Gw = d(Gw) + (w - w_c)\, dG_{п.с},$$

где $d(Gw)$ — изменение количества движения летательного аппарата за время $d\tau$, а $(w - w_c)\, dG_{п.с}$ — количество движения, уносимых за то же время продуктов сгорания; разность скоростей появляется потому, что продукты сгорания выбрасываются назад по отношению к движению аппарата и поэтому имеют скорость относительно неподвижного наблюдателя, равную $w - w_c$.

Если летательный аппарат не испытывает действия внешних сил — например, силы тяжести или сил сопротивления, то изменение количества движения должно быть равно нулю, т. е.

$$d(Gw) + (w - w_c)\, dG_{n.\,c} = 0.$$

Разделив это выражение на $d\tau$ и учитывая, что $d(Gw) = w dG + G dw$, получим

$$G\frac{dw}{d\tau} = w\left(-\frac{dG_{n.\,c}}{d\tau} - \frac{dG}{d\tau}\right) + w_c\frac{dG_{n.\,c}}{d\tau}. \qquad (17.15)$$

Величина $dG_{n.\,c}/d\tau$ представляет собой количество рабочего вещества реактивного двигателя, выбрасываемого им в единицу времени; оно равно уменьшению за единицу времени массы летательного аппарата (т. е. массы топлива или суммы масс топлива и окислителя) $dG/d\tau = g$, и забираемого из внешней среды воздуха $dG'/d\tau = g'$:

$$\frac{dG_{n.\,c}}{d\tau} = -(g + g').$$

Пусть масса летательного аппарата изменяется так незначительно, что $dG/d\tau \approx 0$; тогда

$$G\frac{dw}{d\tau} = (w - w_c)\frac{dG_{n.\,c}}{d\tau}$$

или

$$G\frac{dw}{d\tau} = g'(w_c - w).$$

Из последнего уравнения видно, что величина $g'(w_c - w)$ представляет собой силу тяги P, обусловленную действием истекающей струи (реакцией струи):

$$P = g'(w_c - w). \qquad (17.16)$$

Уравнение (17.16) относится к тому случаю, когда рабочее тело поступает в двигатель из внешней среды, и имеет силу, в частности, для воздушно-реактивных двигателей.

В другом случае, когда рабочим телом является топливо и окислитель, находящиеся в самом летательном аппарате, $g' = 0$, а $dG_{n.\,c}/d\tau = -dG/d\tau$; поэтому согласно уравнению (17.15)

$$G\frac{dw}{d\tau} = -w_c\frac{dG}{d\tau}.$$

В этом случае, характерном для космического корабля, сила тяги

$$P = gw_c. \qquad (17.17)$$

Проинтегрировав уравнение для $dw/d\tau$, получим

$$w = w_0 + w_c \ln\frac{G_0}{G}, \qquad (17.18)$$

где w_0 и G_0 — начальные скорость и масса космического корабля.

Мощность реактивного двигателя

$$N = \frac{1}{2}g'w_c^2.$$

Отношение скорости истечения струи к ускорению силы тяжести (имеющее размерность времени) называют *удельным импульсом реактивного двигателя.*

Циклы реактивных двигателей. Ракетные двигатели в зависимости от вида топлива (твердого или жидкого) подразделяются на пороховые и жидкостные.

Двигатели первого типа используют твердое топливо, имеющее в своем составе необходимый для горения кислород.

Топливом для жидкостных реактивных двигателей служат: водород и соединения водорода с углеродом, твердые металлы с малой атомной массой (литий, бор) и их соединения с водородом. В качестве окислителей используются жидкий кислород, перекись водорода, азотная кислота.

Схема жидкостного реактивного двигателя показана на рис. 17.37. Жидкое топливо и жидкий окислитель подаются в камеру сгорания *2* при помощи питательных насосов *1*. Топливо сгорает при постоянном давлении (что является наиболее простым) с постоянно открытым соплом *3*. Газообразные продукты сгорания, расширяясь в сопле и вытекая из него с большой скоростью, создают необходимую для движения летательного аппарата силу тяги.

Так как в рассматриваемых двигателях и топливо, и окислитель подаются в камеру сгорания в жидком виде, то вместо предварительного сжа-

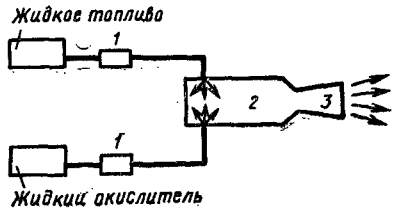


Рис. 17.37. Схема жидкостного реактивного двигателя

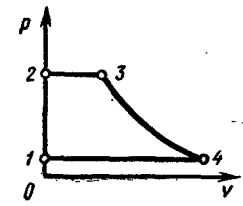


Рис. 17.38. Цикл жидкостного реактивного двигателя (p—v-диаграмма)

тия газообразной рабочей смеси или воздуха, как это имело место в двигателях внутреннего сгорания и газотурбинных установках, сжатие и нагнетание рабочих веществ происходит в жидкой фазе. Цикл жидкостного реактивного двигателя в p — v-диаграмме изображен на рис. 17.38.

Линия *12* соответствует процессу сжатия (нагнетания) жидких компонентов. Ввиду пренебрежимо малого объема жидкости по сравнению с объемом продуктов сгорания и малой сжимаемости жидкости нагнетание можно считать изохорным процессом, совпадающим на графике с осью ординат. Линия *23* представляет собой процесс подвода теплоты (сгорания топлива) при $p = \text{const}$. Процесс, обозначенный линией *34*, соответствует адиабатическому расширению продуктов сгорания в сопле. Изобарический процесс *41*, условно замыкающий цикл, соответствует охлаждению газообразных продуктов сгорания, выброшенных из сопла в окружающую среду.

Располагаемая кинетическая энергия (т. е. полезная внешняя работа l') равняется разности работы адиабатического расширения газообразных продуктов сгорания $l'_{34} = (i_3 - i_4)$ и работы $l'_н$, затрачиваемой на привод насосов; так как топливо и жидкий окислитель практически несжимаемы, то $l'_н$ будет равна $(p_2 - p_1)\, v_1$, причем вследствие того, что процесс в насосе может считаться адиабатическим,

$$(p_2 - p_1)\, v = (i_2 - i_1).$$

Следовательно

$$l' = (i_3 - i_4) - (p_2 - p_1)\, v_1.$$

Подведенная в цикле теплота q_1, равная теплоте сгорания топлива при $p_1 = p_2$, составляет

$$q_1 = i_3 - i_2 = (i_3 - i_1) - (i_2 - i_1) = (i_3 - i_1) - (p_2 - p_1)\, v_1.$$

Соответственно этому термический к. п. д.

$$\eta_t = \frac{i_3 - i_4 - (p_2 - p_1)\, v_1}{i_3 - i_1 - (p_2 - p_1)\, v_1}. \qquad (17.19)$$

Если пренебречь затрачиваемой на привод жидкостных насосов работой (что вполне допустимо, так как вследствие малой величины удельного объема жидкости работа насоса вообще незначительна), то

$$\eta_t = \frac{i_3 - i_4}{i_3 - i_1}.$$

Так как процесс *34* — это процесс изоэнтропического расширения продуктов сгорания в сопле ракеты, то

$$i_3 - i_4 = \frac{1}{2}(w_4^2 - w_3^2).$$

Скорость w_3 на выходе из камеры сгорания сравнительно мала; поэтому с небольшой погрешностью можно считать термический к. п. д.

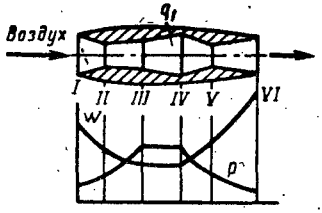


Рис. 17.39. Схема прямоточного воздушно-реактивного двигателя для сверхзвуковых скоростей полета

$$\eta_t = \frac{w_4^2}{2q_1}. \qquad (17.20)$$

Давление в камере сгорания жидкостного реактивного двигателя обычно составляет 20—25 *бар*, а скорость истечения газа w_4 колеблется в пределах 2100—2400 *м/сек*.

Достоинствами жидкостного реактивного двигателя являются: независимость его работы от состояния окружающей среды, возможность полетов в безвоздушном пространстве, полная независимость тяги от скорости полета и, следовательно, возрастание мощности с увеличением скорости полета, простота конструкции и малая удельная масса (масса установки на 1 *кг* тяги).

Недостатками жидкостных реактивных двигателей являются сравнительно низкий к. п. д., а также необходимость иметь на корабле большие запасы не только топлива, но и окислителя.

Циклы воздушно-реактивных двигателей. Воздушно-реактивные двигатели в зависимости от способа сжатия воздуха, поступающего из атмосферы в камеру сгорания, разделяют на *бескомпрессорные* (со сжатием воздуха только вследствие скоростного напора воздушного потока) и *компрессорные*.

Бескомпрессорные воздушно-реактивные двигатели делятся на *прямоточные* (сгорание топлива при p = const) и *пульсирующие* (сгорание топлива при v = const).

Оба типа двигателей работают лишь в набегающем потоке воздуха, поэтому летательные аппараты с этими двигателями нуждаются в принудительном пуске, который осуществляется при помощи стартовых реактивных двигателей, а также специальных катапульт.

Прямоточный воздушно-реактивный двигатель (со сгоранием топлива при p = const). Для предварительного сжатия воздуха в бескомпрессорном прямоточном двигателе используется скоростной напор, создаваемый движением летательного аппарата.

В зависимости от скорости движения летательного аппарата возможны две схемы воздушно-реактивного двигателя: для сверхзвуковых скоростей и для дозвуковых скоростей полета.

Схема воздушного реактивного двигателя для сверхзвуковых скоростей полета и характер изменения давления и скорости газового потока внутри двигателя показаны на рис. 17.39. В сечении *I* воздух поступает в канал двигателя со сверхзвуковой скоростью. Состояние воздуха в сечении *I* совпадает с состоянием атмосферного воздуха на данной высоте. Как было показано в гл. 10, для осуществления сжатия газа, движущегося со сверхзвуковой скоростью, канал должен сначала суживаться, а затем расширяться в направлении потока. В соответствии с этим канал воздушно-реактивного двигателя на участке *I—II* суживается; скорость потока на этом

участке уменьшается до звуковой, а давление увеличивается до критического значения ($p_{кр}$). В расширяющейся части канала (участок *II—III*), являющейся диффузором, происходит дальнейшее уменьшение скорости потока и увеличение давления воздуха. В сечении *III* сжатие заканчивается; поток воздуха в этом сечении обладает минимальной скоростью. На участке *III—IV* (камера сгорания двигателя) происходит сгорание впрыскиваемого топлива с выделением теплоты q_1.

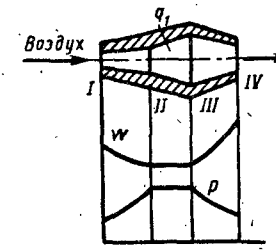


Рис. 17.40. Схема прямоточного воздушно-реактивного двигателя для дозвуковых скоростей полета

Постоянство давления в камере сгорания обеспечивается соответствующими размерами сечения канала на участке *III—IV*. После сечения *IV* газ расширяется и увеличивается скорость потока.

Так как поток на выходе из камеры сгорания дозвуковой, то канал двигателя сначала суживается (участок *IV—V*), а затем расширяется (участок *V—VI*). В сечении *V* поток имеет скорость звука *c*, соответствующую параметрам газа в этом сечении. В расширяющейся выходной части сопла происходит дальнейшее уменьшение давления от критического в сечении *V* до давления окружающей среды p_0 в сечении *VI*. Соответственно скорость возрастает от звуковой в сечении *V* до сверхзвуковой в сечении *VI*.

Схема воздушно-реактивного двигателя для дозвуковых скоростей полета и характер изменения давления газа и скорости потока показаны на рис. 17.40. Надобность в первом (суживающемся) участке канала и, последующем (расширяющемся) в этом случае отпадает, так как сжатие газа начинается со скорости, меньшей скорости звука, а расширение кончается при дозвуковой скорости.

Теоретический цикл воздушно-реактивного двигателя представлен в p — v-диаграмме на рис. 17.41. Линия *12* соответствует процессу сжатия набегающего потока воздуха в диффузоре при движении летательного аппарата с большой скоростью, линия *23* — изобарическому процессу подвода теплоты при сгорании топлива, линия *34* — адиабатическому расширению продуктов сгорания в сопле, линия *41* — охлаждению удаленных в атмосферу продуктов сгорания.

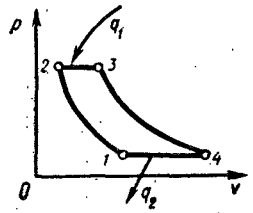


Рис. 17.41. Цикл прямоточного воздушно-реактивного двигателя

Как видно из рис. 17.41, воздушно-реактивный двигатель со сгоранием топлива при $p = \text{const}$ работает по такому же циклу, как и газотурбинная установка с изобарическим сгоранием топлива. Соответственно этому термический к. п. д. цикла воздушно-реактивного двигателя с подводом теплоты при $p = \text{const}$

$$\eta_t = 1 - \frac{1}{\beta^{\frac{k-1}{k}}},$$

где $\beta = p_2/p_1$ — степень увеличения давления воздуха в диффузоре.

Термический к. п. д. можно записать следующим образом:

$$\eta_t = \frac{i_3 - i_4 - (i_2 - i_1)}{q_1} = \frac{w_4^2 - w_3^2 - (w_1^2 - w_2^2)}{2q_1}.$$

Профиль камеры сгорания выбирают так, чтобы скорости течения газа в ней были приблизительно одинаковы. Поэтому разностью $w_2^2 - w_3^2$ можно пренебречь: тогда формула для η_t приобретает вид

$$\eta_t \approx \frac{w_4^2 - w_1^2}{2q_1}. \qquad (17.21)$$

Степень увеличения давления, а следовательно, и двигателя возрастает с увеличением скорости полета.

Преимущество прямоточного двигателя состоит в простоте конструкции и его малой массе. В настоящее время двигатели этого типа используются в качестве вспомогательных для достижения самолетом больших скоростей полета.

Пульсирующий воздушно-реактивный двигатель (со сгоранием топлива при $V = \text{const}$). Для осуществления процесса горения топлива при постоянном объеме необходимо иметь распределительное клапанное устройство, при помощи которого можно в требуемый момент разобщить камеру сгорания от диффузора и выпускного сопла. В остальном схема работы воздушно-реактивного двигателя со сгоранием топлива при $V = \text{const}$ аналогична схеме двигателя со сгоранием топлива при $p = \text{const}$.

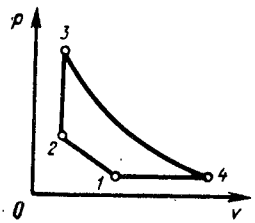


Рис. 17.42. Цикл пульсирующего воздушно-реактивного двигателя

На рис. 17.42 в p — v-диаграмме изображен цикл воздушно-реактивного двигателя с подводом теплоты при $V = \text{const}$. Процесс *12* соответствует сжатию воздуха в диффузоре при движении самолета. В состоянии, изображаемом точкой *2*, камера сгорания разобщается клапаном с диффузором и происходит воспламенение топлива (при помощи электросвечи). Процесс *23* соответствует изохорическому подводу теплоты к рабочему телу при сгорании топлива. По окончании сгорания топлива открывается клапан, отделяющий камеру сгорания от выпускного сопла, и в процессе *34* продукты сгорания адиабатично расширяются в сопле. Процесс *41* условно соответствует выбросу в атмосферу и охлаждению в ней продуктов сгорания, происходящему при постоянном давлении, равном атмосферному.

Цикл пульсирующего воздушно-реактивного двигателя с подводом теплоты при $V = \text{const}$ не отличается от цикла газотурбинной установки с изохорическим сгоранием топлива, поэтому термический к. п. д. его

$$\eta_t = 1 - \frac{k\left(\lambda^{\frac{1}{k}} - 1\right)}{(\lambda - 1)\beta^{\frac{k-1}{k}}},$$

где $\beta = p_2/p_1$ — степень увеличения давления; $\lambda = p_3/p_2$ — степень добавочного увеличения давления.

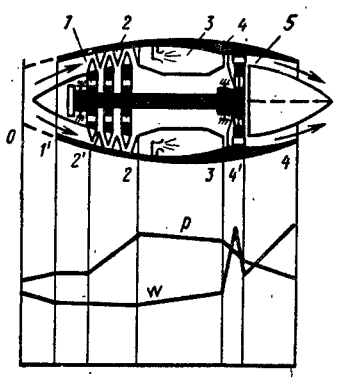


Рис. 17.43. Схема турбореактивного двигателя

Пульсирующий воздушно-реактивный двигатель вследствие значительно большей величины давления в конце процесса сгорания топлива имеет повышенный (по сравнению с прямоточным двигателем) термический к. п. д., что позволяет применять этот двигатель при меньших скоростях полета. В связи с усложнением конструкции и большими давлениями в камере сгорания удельная масса пульсирующих реактивных двигателей несколько выше, чем прямоточных.

Наибольшая сила тяги развивается прямоточным воздушно-реактивным двигателем, который пригоден для полетов с большими сверхзвуковыми скоростями (более чем в 2—3 раза превышающими скорость звука).

Компрессорный воздушно-реактивный двигатель. Наиболее распространенным типом компрессорных воздушно-реактивных двигателей является турбореактивный двигатель, широко применяемый в настоящее время в скоростной авиации.

Схема турбореактивного двигателя приведена на рис. 17.43. В этом двигателе предварительное сжатие воздуха осуществляется как в результате

скоростного напора, так и при помощи осевого компрессора *2*, приводимого в движение газовой турбиной *4* (с которой он имеет общий вал).

Набегающий поток воздуха в диффузоре *1* несколько тормозится, вследствие чего давление воздуха повышается. Из диффузора воздух подается для дальнейшего сжатия в компрессор, а из него — в камеру сгорания *3*, в которой сгорает впрыскиваемое жидкое топливо.

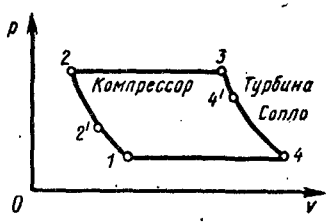


Рис. 17.44. Цикл турбореактивного двигателя

Топливо теоретически должно сгорать при постоянном давлении, однако из-за потерь давление вдоль камеры несколько падает. Горячие газы из камеры сгорания поступают в газовую турбину, где, расширяясь, производят полезную работу, затрачиваемую на привод компрессора. По выходе из турбины газообразные продукты сгорания попадают в реактивное сопло *5*, в котором происходит дальнейшее их расширение и преобразование потенциальной энергии давления в кинетическую; давление газа при этом уменьшается до атмосферного, а скорость газа значительно возрастает, в результате чего и создается реактивная тяга.

Теоретический цикл турбореактивного двигателя (рис. 17.44) аналогичен циклу прямоточного воздушно-реактивного двигателя и состоит из тех же самых процессов; различие заключается в том, что в турбореактивном двигателе необходимое сжатие воздуха обеспечивается компрессором, тогда как в прямоточном воздушно-реактивном двигателе сжатие достигается только за счет одного скоростного напора.

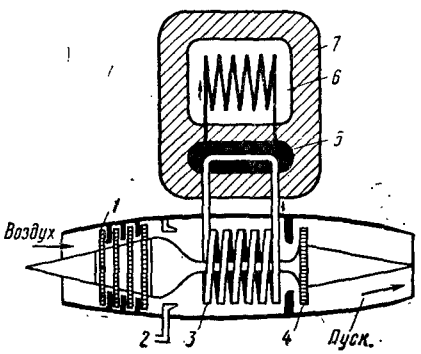


Рис. 17.45. Схема атомно-реактивного двигателя:

1 — компрессор; *2* — форсунка; *3* — вторичный теплообменник; *4* — турбина; *5* — первичный теплообменник; *6* — ядерный реактор; *7* — противоударный защитный экран

Термический к. п. д. турбореактивного двигателя определяется формулой

$$\eta_t = 1 - \frac{1}{\beta^{\frac{k-1}{k}}}.$$

Турбореактивный двигатель вследствие дополнительного сжатия воздуха в компрессоре имеет бо́льшую (по сравнению с прямоточным воздушно-реактивным двигателем) степень сжатия, а следовательно, и более высокий термический к. п. д. Наибольшее значение к. п. д. достигается при скоростях полета, близких к скорости звука (1000—1500 *км/ч*).

Сравнительно больший к. п. д., а также развиваемая вследствие наличия компрессора необходимая сила тяги на старте являются главнейшими преимуществами турбореактивного двигателя, в силу которых этот двигатель стал в настоящее время основным типом двигателя для скоростных самолетов.

Возможен и, по-видимому, перспективен (по зарубежным данным) атомно-реактивный двигательдля самолетов большой массы (700 *т* и более) при дозвуковых скоростях полета, когда потребная мощность двигателя не чрезмерна (17.45).

18.1. ПРИНЦИП ДЕЙСТВИЯ И УСТРОЙСТВО ПАРОСИЛОВОЙ УСТАНОВКИ

Схема простейшей паросиловой установки представлена на рис. 18.1 (*1* — питательный насос; *2* — паровой котел; *3* — перегреватель; *4* — паровая турбина; *5* — генератор; *6* — конденсатор).

Рабочим телом в паросиловой установке является, как правило, вода, превращаемая в котле в насыщенный, а затем в пароперегревателе — в перегретый пар. Из перегревателя водяной пар поступает в турбину, где, расширяясь, производит полезную работу. Отработавший пар конденсируется, а конденсат при помощи питательного насоса снова подается в котел.

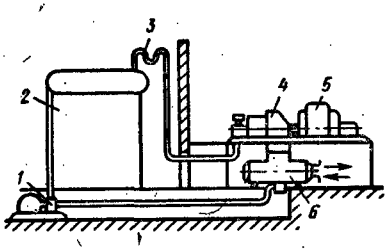


Рис. 18.1. Схема паросиловой установки

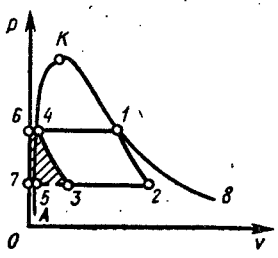


Рис. 18.2. Цикл Карно с влажным паром (*p*—*v*-диаграмма)

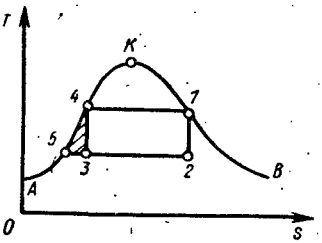


Рис. 18.3. Цикл Карно с влажным паром (*T*—*s*-диаграмма)

Фазовое превращение рабочего вещества является характерной особенностью цикла паросиловых установок.

В отличие от двигателей внутреннего сгорания в паросиловой установке продукты сгорания топлива непосредственно не участвуют в рабочем цикле. Продукты сгорания являются лишь источником теплоты (теплоотдатчиком).

Если рабочим веществом является насыщенный пар, технически можно осуществить цикл Карно.

Действительно, основное препятствие для осуществления цикла Карно, когда рабочим телом является газ, состоит в том, что изотермические подвод и отвод теплоты в этом цикле должны сопровождаться соответственно совершением или потреблением полезной работы, что в техническом отношении достаточно сложно.

Эти трудности отпадают, если рабочим телом является влажный пар. В этом случае изобарический процесс, как известно, является и изотермическим. Постоянство температуры в изобарическом процессе подвода или отвода теплоты обеспечивается испарением или конденсацией части рабочего вещества; при этом никакой работы, кроме работы проталкивания рабочего тела, не затрачивается. Таким образом, в паровом цикле процессы подвода и отвода теплоты могут быть отделены от процесса получения полезной работы, что представляет большие практические преимущества, особенно при значительной мощности установки.

Цикл Карно с влажным паром изображен на *p*—*v*-диаграмме (рис. 18.2) и *T*—*s*-диаграмме (рис. 18.3). Кривая *AKB* на этих диаграммах представляет собой пограничную кривую.

Процесс *34* соответствует адиабатическому сжатию в компрессоре сильно увлажненного пара до его полной конденсации; процесс *41* — испарению воды в котле до получения сухого насыщения пара; процесс *12* — адиабатическому расширению пара в турбине или паровой машине до наинизших

температуры и давления цикла; процесс *23*, замыкающий цикл, соответствует конденсации пара (неполной), производимой в специальном конденсаторе.

Работа сжатия может быть значительно уменьшена, если конденсацию пара перед сжатием доводить до конца, т. е. до точки *5* (рис. 18.3). Уменьшение работы сжатия при полной конденсации пара объясняется тем, что жидкость практически несжимаема и поэтому вся затрачиваемая при сжатии работа сводится к работе проталкивания ее. А так как удельный объем жидкости невелик, то и работа сжатия, равная $(p_1 - p_2)\, v_5$, будет мала.

Вследствие преимуществ полной конденсации влажного пара в паросиловых установках применяется цикл с полной конденсацией, называемый *циклом Ренкина*.

18.2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ЦИКЛ ПАРОСИЛОВОЙ УСТАНОВКИ

Термический к. п. д. Принципиальная схема паросиловой установки, работающей по циклу Ренкина с насыщенным паром, изображена на рис. 18.4.

Сухой насыщенный пар с параметрами p_1, t_{s1}, i''_1 поступает из котла *1* в турбину *2*, приводящую во вращение генератор *3*.

В турбине пар расширяется до давления p_2, соответствующего температуре насыщения t_{s2}, незначительно превышающей температуру окружающей среды (охлаждающей воды) t_2. Полученный в результате расширения в турбине влажный пар низкого давления поступает в конденсатор *4*, где

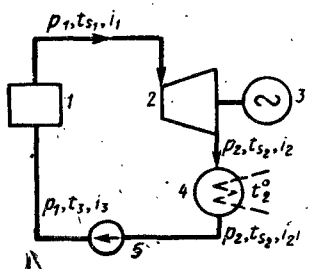


Рис. 18.4. Схема паросиловой установки, работающей по циклу Ренкина

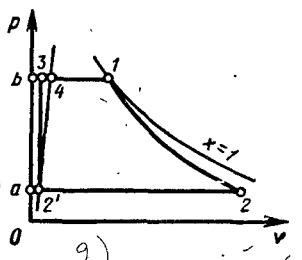


Рис. 18.5. Цикл с насыщенным паром (p—v-диаграмма)

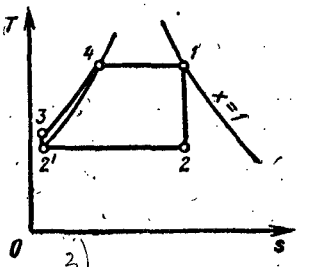


Рис. 18.6. Цикл с насыщенным паром (T—s-диаграмма)

полностью конденсируется, отдавая теплоту парообразования охлаждающей воде, проходящей по трубкам конденсатора. Питательная вода из конденсатора забирается насосом *5*, сжимается до давления, равного давлению p_1 в паровом котле, и подается в котел; параметры воды на входе в котел p_1, t_3, i_3, причем t_3 и i_3 весьма близки соответственно к t_{s2} и $i_{2'}$. Поступившая в котел вода смешивается с кипящей водой, имеющей при том же давлении p_1 температуру $t_{s1} > t_3$, и вследствие теплоты, подводимой извне, нагревается до температуры кипения и испарения при постоянном давлении p_1.

Цикл паросиловой установки с насыщенным паром в p—v- и T—s-диаграммах представлен на рис. 18.5 и 18.6. Точка *1* соответствует состоянию сухого насыщенного пара, образующегося в котле при давлении p_1. Адиабатический процесс *12* соответствует расширению пара в турбине до давления в конденсаторе p_2. Отвод теплоты в конденсаторе при $p_2 = \text{const}$ изображается изобарой *22'*. В результате отвода теплоты отработавший пар полностью конденсируется, а образовавшийся конденсат водяным насосом подается в котел. Так как изменением объема воды при ее сжатии можно пренебречь, то процесс адиабатического сжатия воды в насосе происходит практически при постоянном объеме воды и на p—v-диаграмме может быть представлен изохорой *2'3*.

Изобара описывает процесс нагревания воды в котле при постоянном давлении p_1 до температуры кипения.

Процесс парообразования в котле при $p_1 = \text{const}$ графически соответствует участку изобары *41*.

Термический к. п. д. цикла паросиловой установки, ~~как уже отмечалось ранее,~~ ниже термического к. п. д. цикла Карно в том же интервале температур вследствие того, что вода в котле при нагревании подводится не при максимальной температуре цикла t_1, а при меньшей температуре, заключенной между t_3 и t_1. Более наглядно это может быть показано на T—s-диаграмме (рис. 18.7). Цикл паросиловой установки можно рассматривать состоящим из цикла Карно *123'41* и цикла *3'2'343'*, в котором средняя температура под-

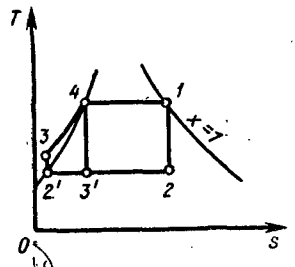


Рис. 18.7. Сравнение цикла Ренкина с циклом Карно

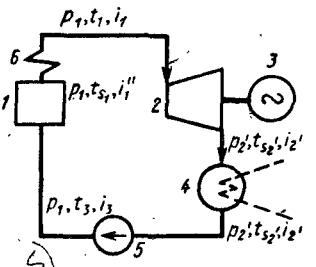


Рис. 18.8. Схема паросиловой установки с перегревом пара

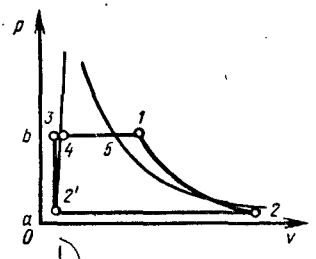


Рис. 18.9. Цикл с перегревом пара (p—v-диаграмма)

вода теплоты ниже температуры t_1. Поэтому термический к. п. д. цикла *3'2'343'* ниже термического к. п. д. цикла Карно и, следовательно, термический к. п. д. всего цикла *122'341* меньше термического к. п. д. цикла Карно для того же интервала температур t_1—t_3.

С повышением начальной температуры насыщенного пара термический к. п. д. цикла возрастает. Однако после температуры 180—190° С (соответствующих давлению 10—12 *бар*) дальнейшее повышение начальной температуры вызывает резкое увеличение давления пара и его конечной влажности (в точке *2*), что приводит к серьезным трудностям при эксплуатации турбин.

Другой путь повышения термического к. п. д. цикла, позволяющий без увеличения начального давления поднять среднюю температуру подвода теплоты в цикле, состоит в применении перегретого пара.

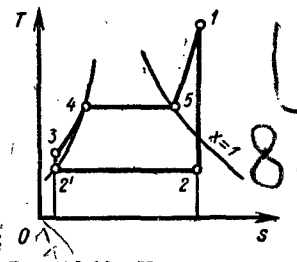


Рис. 18.10. Цикл с перегревом пара (T—s-диаграмма)

Цикл с перегретым паром. Для получения перегретого пара в схему паросиловой установки должен быть введен пароперегреватель. Принципиальная схема паросиловой установки, работающей с перегретым паром, изображена на рис. 18.8, а теоретический цикл приведен на рис. 18.9 и 18.10. Все обозначения на рис. 18.8 имеют тот же смысл, что и на рис. 18.4. Пароперегреватель на схеме обозначен цифрой *6*.

Процесс перегрева пара, отличающий рассматриваемый цикл от цикла с насыщенным паром, происходит при постоянном давлении и изображается на обеих диаграммах отрезками *51* изобары $p = p_1$.

Цикл паросиловой установки с перегретым паром значительно отличается от цикла Карно, так как изобары в области перегретого пара в отличие от области насыщенного пара не совпадают с изотермами.

Так как теплота, необходимая для перегрева водяного пара, на участке изобары *51* подводится при температуре более высокой, чем температура парообразования, то средняя температура подвода теплоты возрастает и, следовательно, термический к. п. д. паросиловой установки при применении перегрева пара повышается.

Теплота в цикле (рис. 18.10) подводится при постоянном давлении на участках *34* (подогрев воды до температуры кипения), *45* (испарение воды)

и *51* (перегрев пара). Количество теплоты q_1, подведенной в изобарическом процессе $p_1 = \text{const}$, равняется разности энтальпий в конечной и начальной точках процесса:

$$q_1 = i_1 - i_3.$$

Подведенная теплота изображается на T—s-диаграмме площадью *a2'34512ba*, расположенной под кривой подвода теплоты.

Отвод теплоты в цикле осуществляется также изобарически при давлении p_2 на участке изобары *22'*; следовательно,

$$q_2 = i_2 - i_{2'}.$$

Воспользовавшись значениями q_1 и q_2, находим термический к. п. д. паросилового цикла:

$$\eta_t = 1 - \frac{i_2 - i_{2'}}{i_1 - i_3} \tag{18.1}$$

или

$$\eta_t = \frac{(i_1 - i_2) - (i_3 - i_{2'})}{i_1 - i_3}. \tag{18.2}$$

Формулу (18.2) можно получить и непосредственно. Полезная работа цикла l' равняется разности между работой, произведенной в турбине, и работой, затраченной на привод насоса; она измеряется площадью *122'3451*, заключенной внутри контура цикла. В турбине в результате адиабатического расширения пара производится работа

$$l'_T = i_1 - i_2.$$

На привод питательного насоса, т. е. на сжатие и подачу воды насосом (процесс *2'3* с достаточной степенью приближения можно считать адиабатическим), затрачивается работа

$$l'_{нас} = (i_3 - i_{2'}). \tag{18.3}$$

Полезная работа цикла

$$l' = (i_1 - i_2) - (i_3 - i_{2'}).$$

Имея в виду, что подведенная теплота q_1 равна $i_1 - i_3$, приходим к формуле (18.2):

$$\eta_t = \frac{l'}{q_1} = \frac{(i_1 - i_2) - (i_3 - i_{2'})}{i_1 - i_3}.$$

Напомним, что при не очень больших давлениях (для воды — меньших $^1/_3 p_к$) все изобары в области жидкости проходят весьма близко одна к другой и к левой пограничной кривой, вследствие чего площадь *2'342'* чрезвычайно мала и на диаграмме, построенной в обычном масштабе, изображена быть не может. Поэтому цикл паросиловой установки при не очень больших давлениях пара на T—s-диаграмме и p—v-диаграмме изображают обычно так, как показано на рис. 18.11.

Действительно, член $i_3 - i_{2'}$, определяющий работу, затраченную на привод насоса при адиабатическом сжатии, как уже указывалось ранее,

$$i_3 - i_{2'} = \int_{p_2}^{p_1} v\,dp.$$

Так как вода практически несжимаема, то $\int_{p_2}^{p_1} v\,dp = v(p_1 - p_2)$, следовательно,

$$i_3 - i_{2'} = v'(p_1 - p_2),$$

где v' — удельный объем воды на линии насыщения при давлении p_2.

Работа привода питательного насоса изображается на p—v-диаграмме (рис. 18.12) площадью прямоугольника $b32'ab$ (эта площадь дана в сильно увеличенном масштабе).

Заменив в уравнении (18.2) разность $i_3 - i_{2'}$ на $v'(p_1 - p_2)$, получим

$$\eta_t = \frac{(i_1 - i_2) - v'(p_1 - p_2)}{(i_1 - i_{2'}) - v'(p_1 - p_2)}. \qquad (18.4)$$

В таком виде выражение для термического к. п. д. употребляется весьма часто. Так как разность энтальпий $i_1 - i_{2'}$ обычно составляет около

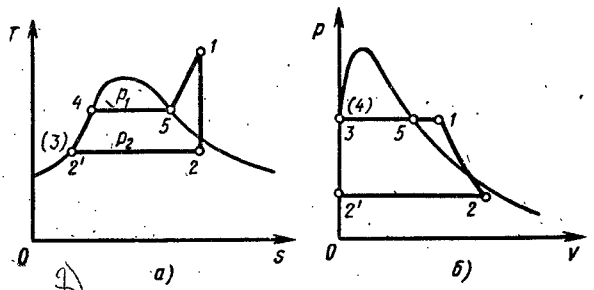


Рис. 18.11. Изображение цикла с перегревом пара

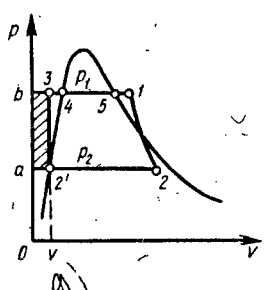


Рис. 18.12. К определению работы привода питательного насоса

3350 *кдж/кг*, а член $v'(p_1 - p_2)$ даже для установок высокого давления не превосходит 8—21 *кдж/кг*, то на практике этим членом в знаменателе часто пренебрегают и подсчитывают термический к. п. д. установки по приближенному уравнению

$$\eta_t = \frac{(i_1 - i_2) - v'(p_1 - p_2)}{i_1 - i_{2'}}. \qquad (18.5)$$

Пренебрежение членом $v'(p_1 - p_2)$ в числителе при больших начальных давлениях p_1 ведет к некоторой ошибке.

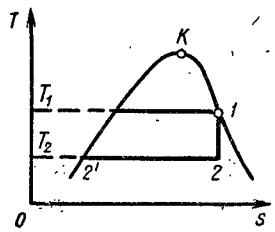


Рис. 18.13. К анализу цикла Ренкина

Однако при сравнительно низких начальных давлениях пара величина $v'(p_1 - p_2)$ пренебрежимо мала по сравнению с $i_1 - i_2$ и может быть опущена при $p_2 = 0{,}04$ *бар*, отношение $v'(p_1 - p_2)/(i_1 - i_{2'}) = 0{,}007$.

Таким образом, при подсчете термического к. п. д. паросилового цикла с невысоким начальным давлением можно пользоваться простой формулой

$$\eta_t = \frac{i_1 - i_2}{i_1 - i_2'}. \qquad (18.6)$$

Анализ цикла Ренкина с насыщенным паром. Проанализируем подробнее цикл Ренкина с насыщенным паром (рис. 18.13). При не очень высоком начальном давлении пара p_1 термический к. п. д. цикла

$$\eta_t = 1 - \frac{i_2 - i_{2'}}{i_1 - i_{2'}}.$$

Разность энтальпий в точках 2 и 2′ равняется $x_2 r_2$, где x_2 — степень сухости пара в точке 2, а r_2 — теплота парообразования при температуре T_2; соответственно

$$i_1 - i_{2'} = \int_{T_2}^{T_1} c'\,dT + r_1.$$

Согласно уравнениям (8.46) и (8.58)

$$\frac{c''}{T}\,dT - d\left[\frac{(1-x)\,r}{T}\right] = 0$$

или, так как $c'' = T\,ds''/dT$, то

$$ds'' - d\left[\frac{(1-x)\,r}{T}\right] = 0.$$

Напомним, что c' — теплоемкость жидкой фазы, а c'' — теплоемкость насыщенного пара в процессах изменения состояния тела вдоль левой и правой ветвей пограничной кривой.

Проинтегрировав уравнение для ds'' от T_2 до T_1, получим

$$s_1'' - s_2'' = -(1-x_2)\,\frac{r_2}{T_2}.$$

Но

$$s_1'' = \int_{T_2}^{T_1} \frac{c'}{T}\,dT + \frac{r_1}{T_1} + s_2; \quad s_2'' = \frac{r_2}{T_2} + s_2'.$$

Подставив эти значения s_1'' и s_2'' в полученное ранее уравнение для $s_1''-s_2''$, найдем

$$\frac{x_2 r_2}{T_2} = \frac{r_1}{T_1} + \int_{T_2}^{T_1} \frac{c'}{T}\,dT.$$

Соответственно этому выражение для термического к. п. д. цикла Ренкина может быть преобразовано к виду

$$\eta_t = 1 - \frac{\dfrac{T_2}{T_1} r_1 + T_2 \displaystyle\int_{T_2}^{T_1} \frac{c'}{T}\,dT}{r_1 + \displaystyle\int_{T_2}^{T_1} c'\,dT}.$$

Теплоемкость жидкой фазы на кривой насыщения c' при температуре T_1, не очень близкой к критической, можно считать постоянной величиной, равной значению теплоемкости жидкости при $p = \text{const}$ на левой пограничной кривой $c_p^{(ж)}$.

Таким образом,

$$\eta_t = 1 - \frac{\dfrac{T_2}{T_1} r_1 + T_2 c' \ln \dfrac{T_1}{T_2}}{r_1 + c'(T_1 - T_2)}.$$

Так как при $T_1 - T_2 \ll T_2$

$$\ln \frac{T_1}{T_2} = \frac{T_1 - T_2}{T_2},$$

то

$$\eta_t = \frac{r_1 (T_1 - T_2)/T_1}{c'T\left(\dfrac{r_1}{c'T_1} + \dfrac{T_1 - T_2}{T_1}\right)}.$$

Положительный комплекс $r/c'T$, как было указано в § 8.3, называется числом Клаузиуса Kl, а отношение $\dfrac{T_1 - T_2}{T_1}$ представляет собой термиче-

ский к. п. д. цикла Карно $\eta_К$ между температурами T_1 и T_2. Поэтому формула для термического к. п. д. цикла Ренкина может быть представлена в виде

$$\eta_t = \eta_К \frac{Kl_1}{Kl_1 + \eta_К}. \qquad (18.7)$$

Из этой формулы видно, что так как $Kl_1/(Kl_1 + \eta_К) < 1$, то термический к. п. д. цикла Ренкина меньше термического к. п. д. цикла Карно. Это различие будет тем меньше, чем больше число Клаузиуса; при $Kl_1 \to \infty$ и $\eta_t \to \eta_К$.

18.3. ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПАРА НА ТЕРМИЧЕСКИЙ К. П. Д. ЦИКЛА

Начальное давление пара. Если при одинаковом конечном давлении p_2 и одной и той же максимальной температуре цикла t_1 повысить начальное давление пара p_1, то вследствие соответствующего повышения температуры насыщения возрастает средняя температура подвода теплоты, как это ясно видно из T—s-диаграммы, изображенной на рис. 18.14 и 18.15 (рис. 18.15 относится к циклам с критическим и сверхкритическим давлением). Возрастание средней температуры подвода теплоты приводит к увеличению тер-

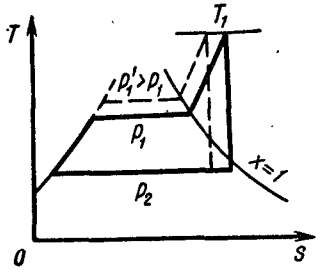


Рис. 18.14. Циклы с различными давлениями пара p_1

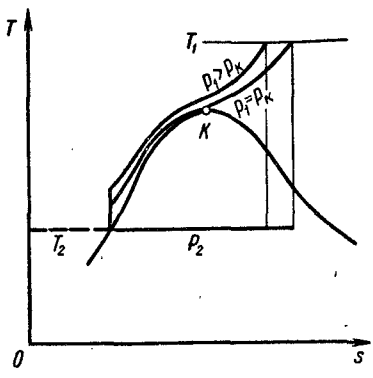


Рис. 18.15. Цикл с критическим и сверхкритическим давлением p_1

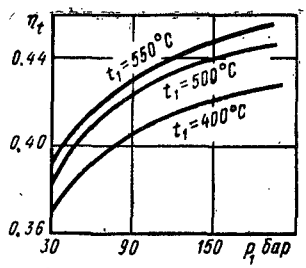


Рис. 18.16. Зависимость термического к. п. д. цикла с перегревом пара от давления p_1

мического к. п. д., а следовательно, и к уменьшению удельного расхода теплоты. Повышение начального давления является одним из эффективных методов увеличения η_t цикла паросиловой установки. На рис. 18.16 показана зависимость η_t от p_1 при различных t_1 и $p_2 = 0{,}04$ *бар*.

Из рис. 18.16 видно, что наиболее значительно термический к. п. д. цикла возрастает при повышении начального давления примерно до 90 *бар*, после чего рост η_t замедляется. Это объясняется тем, что доля теплоты, затрачиваемой на собственно подогрев воды, при высоких давлениях относительно увеличивается, в результате чего средняя температура подвода теплоты возрастает более медленно. При высоких давлениях даже большое приращение давления приводит к незначительному увеличению средней температуры подвода теплоты. Высокое давление насыщенного водяного пара при применяемых в теплотехнике температурах является основным недостатком этого рабочего вещества, так как значительно утяжеляет и удорожает конструкцию теплосиловых установок. Интересно отметить, что это было ясно уже Карно, который писал, что главный недостаток водяных паров — это большая упругость при высоких температурах.

Повышение начального давления пара при заданной температуре t_1 и неизменном конечном давлении p_2 вызывает увеличение конечной влаж-

ности пара, в чем легко убедиться при рассмотрении T—s-диаграммы цикла (рис. 18.14). Мелкие капли воды, содержащиеся во влажном паре, двигаясь с паром с большой скоростью, приводят к разрушению (эрозии) лопаток турбины; поэтому значительная влажность пара в турбинах не допускается.

Степень перегрева пара. Повышение начальной температуры пара от t_1 до $t_{1''}$ (рис. 18.17) приводит к возрастанию средней температуры подвода теплоты при неизменной температуре отвода теплоты и соответственно к увеличению термического к. п. д. цикла. Дальнейшее повышение температуры t_1 при переходе от точки $1''$ к точке $1'''$ вызывает также увеличение средней температуры отвода теплоты. Однако при этом средняя температура подвода теплоты увеличивается быстрее, чем средняя температура отвода теплоты, вследствие чего термический к. п. д. цикла возрастает.

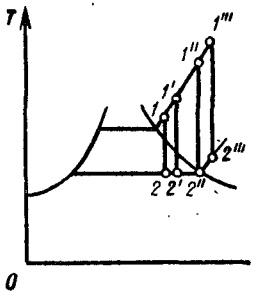


Рис. 18.17. Циклы с различиой температурой пара

Зависимость термического к. п. д. цикла от t_1 для различных p_1 при $p_2 = 0{,}04$ *бар* представлена графически на рис. 18.18. Перегрев пара до высоких температур широко используется в современной паротехнике для повышения термического к. п. д. паросиловых установок. В настоящее время температура перегрева доходит до 550—580° С; ведутся работы по освоению температур 600—650° С и выше.

Дальнейшее повышение температуры перегрева пара ограничивается способностью металла выдерживать длительное время большие напряжения при высоких температурах, т. е. прочностью конструкционных металлов.

Помимо увеличения термического к. п. д. перегрев пара приводит к уменьшению конечной влажности пара, что вполне ясно из рис. 18.17. Поэтому при больших начальных давлениях перегрев пара является совершенно необходимым.

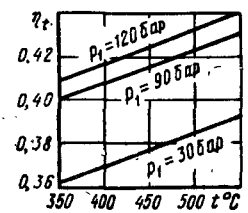


Рис. 18.18. Зависимость термического к. п. д. цикла с перегревом пара от температуры t_1

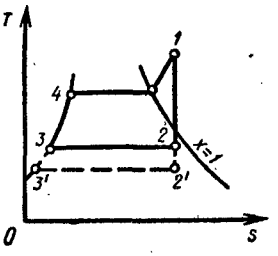


Рис. 18.19. Циклы с различиыми давлеииями p_2

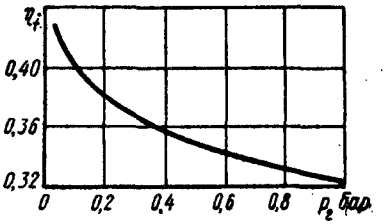


Рис. 18.20. Зависимость термического к. п. д. цикла с перегревом пара от давлеиия p_2

Конечное давление пара. Уменьшение конечного давления p_2 (при неизменных начальных параметрах пара p_1, t_1) вызывает понижение температуры конденсации пара t_2, а следовательно, и температуры отвода теплоты при весьма незначительном понижении средней температуры подвода теплоты, вследствие чего термический к. п. д. паросиловой установки возрастает.

Из T—s-диаграммы (рис. 18.19) видно, что применение более низкого давления p_2 в цикле дает возможность благодаря повышению термического к. п. д. при незначительном увеличении подводимой теплоты q_1 получать относительно большую работу (l'_2 = пл. *12'3'41* вместо l_2 = пл. *12341*).

Зависимость термического к. п. д. цикла от конечного давления p_2 при $p_1 = 90$ *бар* и $t_1 = 480°$ С представлена на рис. 18.20; из этих данных видно, что понижение конечного давления значительно повышает термический к. п. д. цикла.

Практический предел понижения давления в цикле определяется условием равенства температуры насыщения при конечном давлении p_2 и температуры окружающей среды. Однако в действительности достичь этого предела не удается. Прежде всего потому, что для интенсивного теплообмена между конденсирующимся паром, отдающим теплоту, и средой, воспринимающей эту теплоту, должна существовать конечная разность температур. Кроме того, конденсирующийся пар, как правило, отдает теплоту не непосредственно окружающей среде, а некоторому промежуточному телу (чаще всего воде, протекающей по трубам конденсатора). Вследствие этого промежуточное тело в процессе теплообмена нагревается, что заставляет еще более увеличивать температуру конденсирующегося пара.

Наряду с ограничениями, вытекающими из требований теплообмена, весьма существенно также ограничение, налагаемое конструктивными особенностями самого двигателя (паровой турбины или паровой машины). Последнее ограничение связано с тем, что удельные объемы пара с понижением конечного давления возрастают весьма быстро, что может привести к крайне большим габаритам установки. Так, например, при понижении конечного давления p_2 от 1 до 0,03 *бар* удельный объем пара v'' увеличивается в 27 раз.

В современных крупных паротурбинных установках давление в конденсаторе p_2 составляет 0,040—0,035 *бар*, что соответствует температуре насыщения 29—26° С; установки с паровыми машинами работают обычно с $p_2 \approx 0{,}1$ *бар*, и только в редких случаях (для мелких установок или для паровозов) допускается работа с $p_2 = 1$ *бар* (выпуск в атмосферу).

Поддержание глубокого вакуума является одним из важнейших требований эксплуатации паросиловых установок, обеспечивающих их экономичность; однако, так же как и в отношении начального давления, необходимо иметь в виду, что истинной причиной повышения термического к. п. д. является понижение конечной температуры пара t_2; понижение давления p_2 является лишь внешне более заметным фактором.

18.4. ЦИКЛ С ПРОМЕЖУТОЧНЫМ ПЕРЕГРЕВОМ ПАРА

Термический к. п. д. паросиловой установки увеличивается при повышении начальных параметров пара (температуры t_1 и давления p_1) и понижении конечного давления p_2, при котором конденсируется отработавший пар. Однако и повышение начального давления, и понижение давления конденсации приводят к увеличению конечной влажности пара.

В установках с паровыми турбинами, как уже указывалось, не допускается, чтобы степень влажности пара при выходе из турбины была выше 13—14%. Наиболее простым способом уменьшения конечной влажности пара служит повышение степени перегрева пара.

Однако при давлениях более 100—120 *бар* перегрев пара даже до 500—550° С не обеспечивает допустимой величины конечной влажности пара. В этих условиях становится необходимым промежуточный перегрев пара после расширения его в начальной части турбины.

На рис. 18.21 изображен цикл с промежуточным перегревом, а на рис. 18.22 схема паросиловой установки с промежуточным перегревом пара за счет отходящих газов. Пар из перегревателя *1* с температурой t_1 и давлением p_1 поступает в начальную часть (ступень высокого давления) турбины *3*, где в процессе *1b* адиабатически расширяется до некоторого давления p_1'. После этого пар в промежуточном перегревателе *2* нагревается при постоянном давлении p_1' до температуры t_a; процесс *ba* называется *промежуточным перегревом пара*. Далее пар поступает во вторую ступень турбины *4*, где адиабатично расширяется по *a2* до конечного давления p_2 в конденсаторе *5*.

Цикл *1ba23451* со вторичным перегревом (рис. 18.21) можно рассматривать состоящим из цикла *12′3451* с однократным перегревом и из дополнительного цикла *a22′ba*. Средняя температура отвода теплоты в этих циклах одинакова, и, следовательно, соотношение между их термическими к. п. д. определяется соотношением между средними температурами подвода теплоты в них. Средняя температура подвода теплоты в дополнительном цикле выше, поэтому термический к. п. д. всего цикла со вторичным перегревом будет больше чем у цикла с однократным перегревом. Из этого следует,

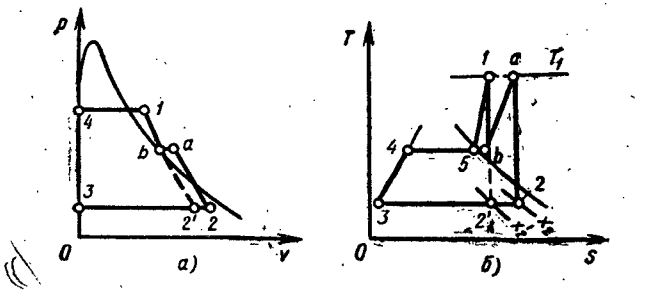


Рис. 18.21. Цикл с промежуточным перегревом пара: *а* — в *p—v*-диаграмме; *б* — в *T—s*-диаграмме

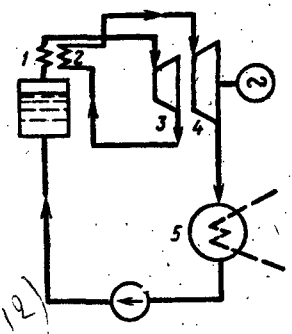


Рис. 18.22. Схема паросиловой установки с промежуточным перегревом пара

что вторичный перегрев дает тем больший экономический эффект (до известных пределов), чем выше температура в начале и конце вторичного перегрева. Если пар перегревается несколько раз, то термический к. п. д. еще более возрастает.

Рассмотрим цикл с несколькими промежуточными перегревами пара (рис. 18.23); при большом числе подогревателей пар в последней ступени турбины может оказаться даже перегретым. В каждом из подогревателей пар перегревается за счет теплоты газообразных продуктов сгорания. Если число перегревов велико, то в пределе получится цикл с непрерывным повторным перегревом.

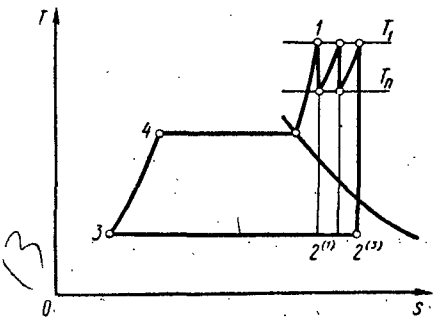


Рис. 18.23. Цикл с несколькими промежуточными перегревами пара

Промежуточный перегрев пара приводит к повышению термического к. п. д. цикла, тем большему, чем ближе температура T_n начала перегрева к оптимальной температуре перегрева пара $T_n^{опт}$.

Чтобы найти величину оптимальной температуры перегрева, проанализируем выражение для термического к. п. д. цикла с промежуточным перегревом пара. Пусть число перегревов пара равно n, причем температура в начале и конце перегрева пара во всех подогревателях одна и та же и равна соответственно T_n и T_1. При этом, если давление пара перед последней ступенью турбины независимо от числа промежуточных перегревов имеет одно и то же значение, то температура T_n начала перегрева в каждом из подогревателей будет тем выше, чем больше число перегревов.

Из рис. 18.23 видно, что для j-го подогревателя пара справедливо следующее соотношение:

$$i_{1,j} - i_{2,j-1} = \int_{T_n}^{T_1} c_p \, dT,$$

где c_p — теплоемкость пара в j-м подогревателе.

Количество теплоты, полученной 1 *кг* пара в цикле,

$$q_1 = i_1 - i_3 + \sum_j \int_{T_n}^{T_1} c_p\, dT;$$

количество теплоты, отданной в цикле 1 *кг* пара окружающей среде,

$$q_2 = i_2 - i_3 + T_2 \sum_j \Delta s_{1,\,2,\,j} + T_2 \sum_j \int \frac{c_p}{T}\, dT + T_2 \Delta s_T,$$

где $\Delta s_{1,\,2,\,j}$ — прирост энтропии пара в первых ступенях турбины между $j-1$ и j-м перегревом, а Δs_T — прирост энтропии пара в турбине после последнего перегрева.

Полагая, что все потери полезной работы происходят в турбине, причем внутренний относительный к. п. д. турбины η_T одинаков для всех ступеней, после очевидных преобразований получим

$$q_2 = \eta_T i_2 - i_3 + h_T T_2 \sum_j \Delta s_{12,\,j} + h_T T_2 \sum_j \int \frac{c_p}{T}\, dT + (1-\eta_T) \sum_j \int c_p\, dT.$$

Отсюда следует, что действительная полезная работа цикла

$$l' = i_1 - h_T i_2 + h_T \sum_j \int_{T_n}^{T_1} c_p \left(1 - \frac{T_2}{T}\right) dT - h_T T_2 \sum_j \Delta s_{12,\,j},$$

а эффективный к. п. д. цикла

$$\eta_e = \frac{i_1 - h_T i_2 + h_T \sum_j \int_{T_n}^{T_1} c_p \left(1 - \frac{T_2}{T}\right) dT - h_T T_2 \sum_j \Delta s_{12,\,j}}{i_1 - i_3 + \sum_j \int_{T_n}^{T_1} c_p\, dT}. \qquad (18.8)$$

При заданных i_1, i_2, i_3, T_1, T_2 эффективный к. п. д. цикла с промежуточным перегревом пара является функцией T_n; максимальное значение η_e отвечает условию $d\eta_e/dT_n = 0$. Продифференцировав по T_n полученное выражение для η_e [при этом следует учитывать, что $\frac{d}{dT_n} \int_{T_n}^{T_1} f(T)\, dT = -f(T)$] и приравняв производную $d\eta_e/dT_n$ нулю, получим после очередных преобразований следующее уравнение для определения оптимальной температуры промежуточного перегрева T_n^{onm}:

$$\left[\eta_T \sum_j \left(1 - \frac{T_2}{T_n^{onm}}\right) + \frac{\eta_T T_2}{c_p} \cdot \frac{\partial \sum \Delta s_{12,\,j}}{\partial T_n^{onm}}\right] \left(i_1 - i_3 + \sum_j \int_{T_n^{onm}}^{T_1} c_p dT\right) -$$

$$- i_1 + \eta_T i_2 - \eta_T \sum_j \int_{T_n^{onm}}^{T_1} c_p \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) dT + \eta_T T_2 \sum_j \Delta s_{12,\,j} = 0. \qquad (18.9)$$

Соответственно этому эффективный к. п. д. цикла при оптимальной температуре промежуточного перегрева T_n^{onm} имеет наибольшее значение, равное в случае $\Delta s_{12,\,j} = 0$

$$\eta_e = \left(1 - \frac{T_2}{T_n^{onm}}\right) \eta_T. \qquad (18.10)$$

Из формулы (18.10) видно, что эффективный к. п. д. цикла с промежуточным перегревом пара при оптимальной температуре перегрева меньше термического к. п. д. цикла Карно между температурами $T_n^{опт}$ и T_2 в $1/\eta_T$ раз.

18.5. РЕГЕНЕРАТИВНЫЙ ЦИКЛ

Для осуществления регенерации необходимо, чтобы в цикле имелись участки, на которых теплота подводится и отводится при одинаковых температурах.

В циклах паросиловых установок таких участков нет, так как вся теплота отводится обычно при наинизшей температуре цикла t_2. Поэтому для того чтобы регенерация в паросиловой установке стала возможной, необходимо видоизменить рабочий цикл так, чтобы отвод теплоты в цикле осуществлялся (хотя бы в некоторой части) при тех же температурах, что и подвод теплоты. Теоретический цикл паросиловой установки с регенерацией теплоты должен, следовательно, быть таким, как указано на рис. 18.24.

В этом цикле питательная вода подогревается (участок *34*) теплотой выделяющегося при охлаждении и конденсации пара (участок *62*), в результате чего устраняется подвод теплоты от теплоотдатчика на участке *34*; при этом количество теплоты, отдаваемое на участке *62* и измеряемое площадью *6dc2*, должно быть равно количеству теплоты, подводимому на участке *34* и измеряемому площадью *34ba*, а это будет иметь место тогда, когда кривые *34* и *26* эквидистантны.

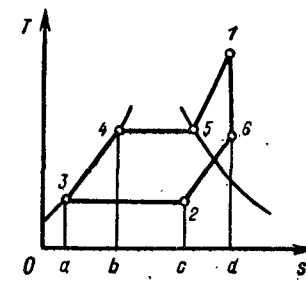


Рис. 18.24. Регенеративный цикл паросиловой установки

Регенеративный цикл по сравнению с обычным циклом паросиловой установки при одинаковой средней температуре отвода теплоты имеет более высокую среднюю температуру подвода теплоты, поэтому обладает более высоким термическим к. п. д., меньшим, однако, термического к. п. д. цикла Карно с максимальной температурой, равной температуре перегретого пара t_1. В цикле с регенерацией теплоты потеря работоспособности при теплообмене между горячими газами и рабочим телом будет меньше, так как устраняется необратимый подвод теплоты от теплоотдатчика на участке *34*, а эффективный к. п. д. вследствие этого будет больше, чем в обычном цикле.

Использование теплоты, отводимой на участке *62* цикла, для регенеративного подогрева воды приводит, как это видно из рис. 18.24, к уменьшению производимой при расширении пара работы, вследствие чего полезная удельная работа в цикле с регенерацией меньше, чем в обычном цикле, т. е. регенеративный цикл при той же величине производимой работы характеризуется бо́льшим удельным расходом пара. Однако удельный расход теплоты благодаря уменьшению q_1 оказывается при этом меньшим.

На практике регенеративный подогрев питательной воды осуществляется путем отбора из турбины некоторой доли пара, который, конденсируясь в специальных подогревателях, отдает часть теплоты питательной воде. Пар отбирается последовательно из нескольких ступеней, после того как он произвел работу в предшествующих ступенях турбины.

При таком способе отбора теплоты состояние основного потока пара в турбине остается таким же, как и в цикле без регенерации; изменяется лишь количество протекающего через турбину пара.

Изображение регенеративного цикла с отбором пара в термодинамических диаграммах затрудняется тем, что эти диаграммы строятся для определенного постоянного количества (обычно 1 *кг*) рабочего вещества, тогда как в регенеративном цикле количество пара меняется от ступени к ступени.

Можно, однако, строить эти диаграммы для каждой из отбираемых частей пара; тогда весь цикл изобразится в виде совокупности нескольких составляющих циклов, как указано на рис. 18.25.

Регенеративные подогреватели питательной воды могут быть смешивающими или поверхностными. В первом случае греющий пар смешивается с подогреваемой им питательной водой, во втором случае выделяющаяся теплота конденсации пара передается через стенки труб теплообменника подогреваемой воде, а образующийся конденсат греющего пара включается тем или иным способом в общий поток питательной воды.

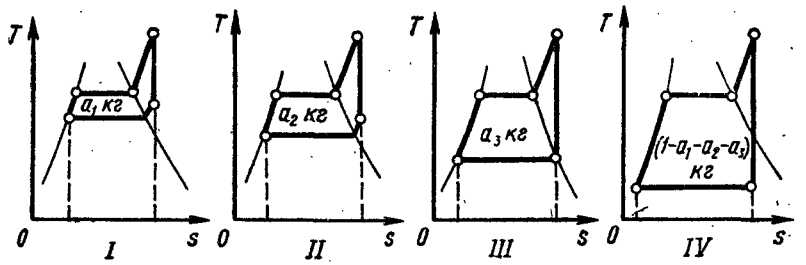


Рис. 18.25. Регенеративный цикл, состоящий из совокупности циклов для каждой из отбираемой и остающейся частей пара

В зависимости от способа включения конденсата греющего пара в общий поток питательной воды возможны различные схемы регенеративного подогрева, которые отличаются как технико-экономическими, так и эксплуатационными характеристиками. Ниже приведены наиболее простые схемы регенеративного подогрева питательной воды, а именно «смешивающая схема» (рис. 18.26, *а*) и «каскадная схема» (рис. 18.26, *б*).

В регенеративном цикле часть пара из турбины отбирается для подогрева питательной воды, вследствие чего удельная полезная

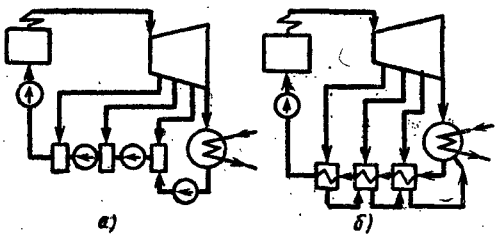


Рис. 18.26. Схема регенеративного подогрева: *а* — смешивающая, *б* — каскадная

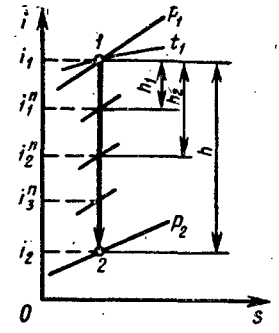


Рис. 18.27. К расчету теплоперепада в каждой из ступеней турбины

внешняя работа $l'_{рег}$ будет меньше полезной работы $l' = i_1 - i_2$ того же цикла без регенерации теплоты на величину

$$\sum_{j=1}^{n} a_j (i_j^n - i_2) = \sum_{j=1}^{n} a_j (h - h_j),$$

где a_j — доля отбираемого для j-го подогревателя пара; i_j^n — энтальпия пара на входе в j-й подогреватель; $h = i_1 - i_2$ — общий располагаемый теплоперепад в турбине; $h_j = i_1 - i_j^n$ — теплоперепад перед j-м отбором.

Количество пара, отбираемого в регенеративные подогреватели, определяется из уравнений теплового баланса.

Для смешивающей схемы уравнение теплового баланса (без утечек теплоты) имеет вид

$$\left(1-\sum_{j=1}^{n} a_j\right)\left(i_j^e - i_{j+1}^e\right) = a_j\left(i_j^n - i_j^e\right), \qquad (18.11)$$

где j — порядковый номер отбора; i_j^n и i_j^e — удельные энтальпии пара в j-м подогревателе и воды на выходе из него.

Для каскадной схемы уравнения теплового баланса имеют несколько иной вид.

Энтальпия пара в каждой из точек отбора определяется по выбранному распределению температур нагрева воды между ступенями при помощи i—s-диаграммы (рис. 18.27).

Так как полезная работа регенеративного цикла

$$l'_{рег} = h - \sum_{j=1}^{m} a_j (h - h_j), \qquad (18.12)$$

а количество подведенной теплоты $q_1 = i_1 - i^e$, то термический к. п. д. теоретического цикла с регенерацией теплоты

$$\eta_{t\,рег} = \frac{h - \sum_{j=1}^{n} a_j (h - h_j)}{i_1 - i^e}. \qquad (18.13)$$

18.6. БИНАРНЫЙ ЦИКЛ

Отсутствие вещества, которое удовлетворяло бы одновременно всем основным требованиям, предъявляемым к рабочему веществу паросиловых установок, вызвало мысль о применении в одной установке двух рабочих тел, каждого в определенном интервале температур, по отношению к которому данное вещество наиболее приемлемо.

Циклы с двумя рабочими телами получили название *бинарных циклов*. На практике осуществлены пока только ртутно-водяные бинарные установки (рис. 18.28).

Ртутный пар, образующийся в котле *1*, поступает из котла в турбину *2* и после расширения в турбине направляется в так называемый конденсатор-испаритель *3*, где конденсируется, причем выделяющаяся при конденсации теплота используется для образования водяного пара. Жидкая ртуть из конденсатора-испарителя вновь направляется в ртутный котел, а водяной пар поступает в пароперегреватель *6*, после чего идет в паровую турбину *5*, где и производит полезную работу. Отработавший водяной пар отдает теплоту охлаждающей воде в конденсаторе *4*, а получившаяся при конденсации пара вода вновь направляется в конденсатор-испаритель.

Бинарный цикл на T—s-диаграмме показан на рис. 18.29. В верхней ступени бинарного цикла применяется сухой насыщенный ртутный пар, давление p_1 которого при температуре $t_1 = 515 \div 550°$ С составляет всего лишь 10—15 *бар*. После адиабатического расширения в турбине до давления $p_2 = 0{,}1 \div 0{,}06$ *бар* температура ртутного пара составляет 250—230° С. Так как теплота испарения ртути относительно мала и составляет в применяемом интервале давлений от 284 до 297 *кдж/кг*, то для испарения 1 *кг* воды необходимо сконденсировать около 10 *кг* ртути. Отношение массы ртути к массе воды в цикле бинарной установки называют *кратностью ртути* и обозначают через m:

$$m = \frac{G_p}{G_e}.$$

Так как в конденсаторе-испарителе между ртутью и водой существует некоторый перепад температур (порядка 10° С), то насыщенный водяной пар

в конденсаторе-испарителе будет иметь температуру 240—220° С, что соответствует давлению около 30 *бар*.

Начальное давление как ртутного, так и водяного паров в бинарном цикле сравнительно невелико, а разрежение в конденсаторе имеет ту же величину, что и в обычных пароводяных установках.

Так как теплоемкость жидкой ртути очень мала и при 0° С равна всего 0,138 *кдж/(кг·град)*, то средняя температура подвода теплоты в цикле при подогревании жидкой ртути уменьшается незначительно. Поэтому регенеративный подогрев в ртутной ступени бинарного цикла не применяют. В пароводяной ступени ввиду большой теплоемкости воды регенерация заметно повышает к. п. д. цикла и поэтому вода вводится. Перегрев водяного пара применяют для уменьшения его конечной влажности.

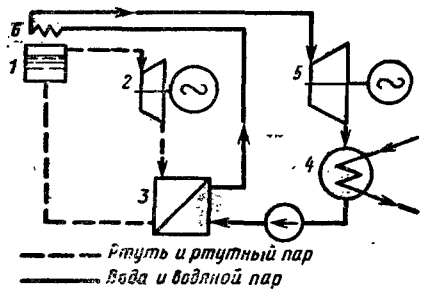


Рис. 18.28. Схема бинарной ртутно-водяной установки

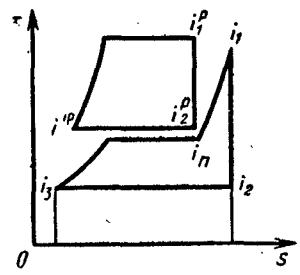


Рис. 18.29. Теоретический цикл бинарной установки

Так как в бинарном цикле количества ртутного и водяного пара неодинаковы, то при изображении цикла на T—s-диаграмме (см. рис. 18.29) нижнюю ступень цикла строят для 1 *кг* водяного пара, а верхнюю — для m *кг* ртутного пара и притом так, чтобы процесс адиабатического расширения ртути проходил над точкой, соответствующей состоянию сухого насыщенного водяного пара. Площадь верхней ступени цикла численно равна работе, производимой m *кг* ртути, площадь нижней ступени — работе 1 *кг* водяного пара (индекс «*р*» относится к ртути, а индекс «*в*» — к воде).

В бинарных установках общая полезная работа слагается из работ турбин ртутного и водяного паров за вычетом работы, затрачиваемой на привод насосов. Термический к. п. д. бинарного цикла с перегревом водяного пара без регенерации (без учета работы насосов)

$$\eta_{t,бин} = \frac{l'_p + l'}{q_1} = \frac{m(i_1^p - i_2^p) + (i_1 - i_n)}{m(i_1^p - i'^p) + (i_1 - i_n)}. \qquad (18.14)$$

Кратность ртути m определяется из уравнения теплового баланса конденсатора-испарителя:

$$m = \frac{i_n - i_3}{i_2^p - i'^p}.$$

Заметим, что уравнение для термического к. п. д. бинарного цикла без перегрева с помощью преобразований, аналогичных тем, которые были применены в § 18.2 при анализе цикла Ренкина, может быть преобразовано к виду

$$1 - \eta_{t,бин} = (1 - \eta_K)\frac{c'^в}{mc'^p}\,\frac{\dfrac{r_1^в}{c'^в T_1^в} + \dfrac{T_1^в - T_2}{T_2}}{\dfrac{r_1^p}{c'^p T_1} + \dfrac{T_1 - T_2^p}{T_1}}, \qquad (18.15)$$

где $\eta_К$ — термический к. п. д. цикла Карно между наивысшей T_1 и наинизшей T_2 температурами; $T_1^в$ — температура водяного пара, незначительно меньшая температуры жидкой ртути $T_2^р$; $r_1^в$ — теплота парообразования воды, отнесенная к температуре $T_1^в$; $r_1^р$ — теплота парообразования ртути, отнесенная к температуре T_1.

Из приведенной формулы видно, что по мере уменьшения до единицы второго множителя в правой части этой формулы термический к. п. д. бинарного цикла приближается к к. п. д. цикла Карно.

Термический к. п. д. бинарных циклов достигает 0,9—0,95 от величины термического к. п. д. цикла Карно, осуществляемого в том же интервале температур, т. е. имеет наибольшее значение по сравнению со всеми другими циклами.

Водяной пар при температуре конденсации (10—30° С) имеет чрезмерно малое давление насыщенных паров. Это осложняет конструкцию паросиловой установки из-за необходимости поддерживать в конденсаторе вакуум, а большие объемы насыщенного пара вызывают увеличение размеров конденсаторов, паропроводов и турбины (по крайней мере нижней ступени ее).

Из этого становится ясной целесообразность применения в паросиловых установках бинарного цикла с водой в верхней части цикла и с низкокипящим рабочим веществом (наиболее подходящими являются, очевидно, фреоны) в низкотемпературной части цикла.

18.7. ЦИКЛЫ ПАРОГАЗОВЫХ УСТАНОВОК

В газотурбинных установках затраты энергии на собственные нужды составляют существенную долю полезной работы установки. Эта доля зависит от значения удельной энтальпии рабочего вещества перед турбиной и уменьшается с ростом последней. Повышение начальной энтальпии рабочего тела увеличением температуры ограничивается возможностями современной металлургии, устанавливающей предел максимальной температуры в цикле 700—800° С. Другой путь состоит в применении рабочего вещества с большой удельной энтальпией. В газотурбинных установках, работающих по открытому циклу, это достигается использованием в качестве рабочего тела одновременно с газообразными продуктами сгорания второго рабочего вещества, способствующего увеличению общего теплосодержания рабочего тела. Таким веществом может быть обычная вода, обладающая, как известно, значительной удельной энтальпией.

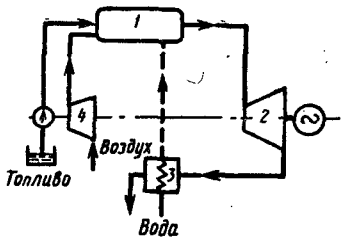


Рис. 18.30. Схема парогазовой установки (со смешением)

Газотурбинная установка, в которой рабочим веществом служат газообразные продукты сгорания и водяные пары, называется *парогазовой установкой*, *а ее цикл — паровым циклом*. В одних парогазовых установках оба рабочих вещества, т. е. газообразные продукты сгорания и водяные пары, смешиваются и затем поступают в турбину, в других рабочие вещества не смешиваются, а каждое из них раздельно направляется соответственно в газовую и паровую турбины.

Применение парогазовых циклов позволяет значительно повысить к. п. д. теплосиловой установки и уменьшить капитальные затраты на ее сооружение.

Схема простейшей парогазовой установки, работающей на смеси продуктов сгорания и водяных паров, и ее цикл изображены на рис. 18.30 и 18.31.

Парогенератор *1* установки представляет собой комбинацию камеры сгорания и испарителя, составляющего как бы конечную часть камеры сго-

рания. В испаритель впрыскивается вода, предварительно подогретая в регенераторе *3* (процесс регенеративного подогрева воды изображается на *T—s*-диаграмме линией *34*). Необходимый для горения воздух поступает в камеру сгорания под давлением от компрессора *4*. Парообразование (линия *45*) и перегрев водяного пара (линия *51*) происходят в парогазогенераторе путем теплообмена с газообразными продуктами сгорания. Линии *12* и *3'4'* изображают процессы адиабатического расширения водяного пара и газообразных продуктов сгорания в турбине *2*, а линия *4'1'* — охлаждение газообразных продуктов сгорания в регенераторе и атмосфере. Пары воды (линия *22'*) конденсируются в атмосфере; возможно также применение специального конденсатора.

Таким образом, парогазовый цикл представляет собой совокупность двух циклов — пароводяного *1 2 3 4 6 5 1* и газовоздушного *1'2'3'4'*. Если

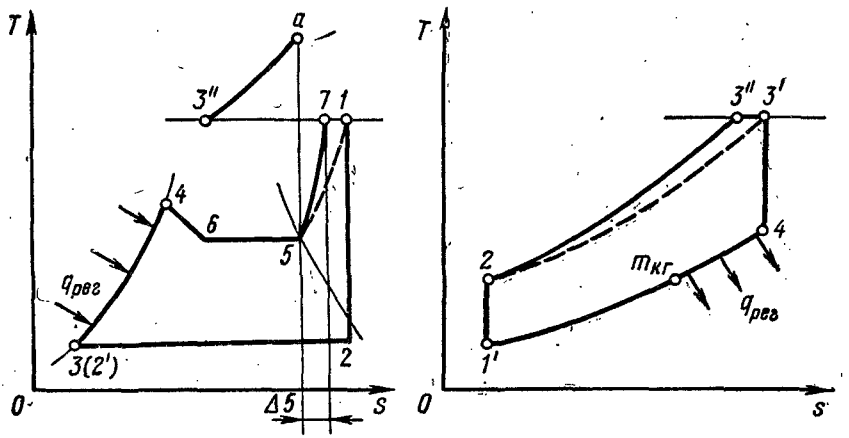


Рис. 18.31. Теоретический цикл парогазовой установки со смешением

расход воды в парогазовой установке равняется $G_в$ *кг*, а воздуха $G_г$ *кг*, то пароводяной цикл строится для 1 *кг*, а газовоздушный для $m = G_г/G_в$ *кг* рабочего тела.

Особенностью парогазового цикла является необратимый характер процессов *41* и *3''3'* из-за теплообмена при конечной разности температур между водяными парами и газообразными продуктами сгорания и их смешения. Линия *34* в пароводяном цикле изображает регенеративный подогрев питательной воды теплотой отработанных газов, выделяющейся на участке *4'1'*. Вода поступает в регенеративный теплообменник после сжатия в насосе. Если давление, до которого сжимается вода, превышает давление в камере сгорания, то при впрыске воды в парогазогенератор давление ее резко уменьшается от $p_з$ до p, равного давлению в камере сгорания. Этот процесс, происходящий без совершения полезной внешней работы и теплообмена (из-за скоротечности процесса) с горячими газами, можно рассматривать как адиабатическое дросселирование, вследствие чего $i_4 = i_6$ (из этого условия легко определить положение точки *6* на *T— s*-диаграмме). Вследствие необратимости процесса *46* теряется полезная работа $\Delta l'_{46}$, равная $T_2 (s_6 - s_4)$, если температура окружающей среды $T' = T_2$.

Процесс *61* испарения воды и перегрева образовавшегося пара и процесс *ab* охлаждения газообразных продуктов сгорания сопровождаются смешением пара с горячими газами. Так как давление в парогенераторе постоянно, то после смешения давление в парогенераторе должно быть $p = p_1 + p_{з'}$, где p_1 и $p_{з'}$ — парциальные давления водяного пара и газообразных продуктов сгорания.

Температуры водяных паров и газообразных продуктов сгорания после смешения одинаковы ($t_1 = t_{3'}$). Из-за необратимости процессов *61* и *3″3′* теряется полезная внешняя работа, равная соответственно $T_2\,\Delta s^*_{61}$ и $T_2\,\Delta s^*_{3''3'}$. Для подсчета ее допустим, что процессы теплообмена и смешения происходят не одновременно, а последовательно, т. е. водяной пар сначала нагревается до температуры t_1 без смешения вдоль изобары *6 5 7*, а затем смешивается с газообразными продуктами сгорания при неизменной температуре t_1. Такое рассмотрение допустимо, если энтальпии смешивающихся тел суть функции только температуры, но не давления, т. е. если перегретый водяной пар и газообразные продукты сгорания можно считать идеальными газами; кстати, только при этом условии и справедливо равенство p сумме $p_1 + p_{3'}$.

Действительно, при изотермном смешении идеальных газов

$$G_в i_6 + G_г i_a = G_в i_1 + G_г i_{3'}.$$

С другой стороны, из уравнения теплового баланса при теплообмене между водяными парами и горячими газами при отсутствии смешения имеем

$$G_в i_6 + G_г i_a = G_в i_7 + G_г i_{3''}.$$

В точках *7*, *1* и *3′*, *3″* температура одна и та же, а давление различно. Если энтальпия не зависит от давления, то $i_7 = i_1$, $i_{3''} = i_{3'}$, т. е. оба уравнения совпадают. Из этого следует, что действительный процесс нагревания и смешения можно разбить на две указанные выше стадии (изобарное нагревание и изотермное смешение).

Уравнение теплового баланса можно переписать также в виде

$$i_7 - i_6 = m\,(i_a - i_{3''}).$$

При помощи этого уравнения легко определяется температура в точках *7* и *3″*, а следовательно, и положение конечных точек: *7* — изобарного нагревания воды и *3″* — изобарного охлаждения газообразных продуктов сгорания на *T—s*-диаграмме. Разность энтропий в точках *7* и *a* представляет собой приращение энтропии системы из-за необратимости процесса теплообмена. После смешения состояние водяных паров изображается точкой *1* (p_1, t_1), а газообразных продуктов сгорания — точкой *3′* ($p_{3'}$, t_1). Парциальные давления p_1, $p_{3'}$ могут быть определены по известным значениям p и t_1 из соотношения $p = p_1 + p_{3'}$ и уравнений состояния водяных паров и газообразных продуктов сгорания (в частности, из уравнения Клапейрона $p_1 = G_в R_в T_1 / V_в$; $p_{3'} = G_г R_c T_1 / V_г$, и очевидного равенства $V_в = V_г$).

По известной температуре t_1 и найденным значениям p_1 и $p_{3'}$ легко определить положение точек *1* и *3′*.

Количество теплоты, полученной обоими рабочими телами,

$$q_1 = m\,(i_{3'} - i_{2'}) + i_2 - i_1.$$

Термический к. п. д. рассматриваемого цикла

$$\eta_t = \frac{(i_1 - i_2) + m\,(i_{3'} - i_{4'}) - (i_3 - i_{2'_в}) - m\,(i_{2'} - i_{1'})}{m\,(i_{3''} - i_{2'}) + i_7 - i_6}. \qquad (18.16)$$

Эффективный к. п. д. парогазовой установки (без учета механических потерь)

$$\eta_e = \frac{(i_1 - i_2)\,\eta_T + m\,(i_{3'} - i_{4'})\,\eta_T - \dfrac{i_3 - i_{2'_в}}{\eta^в_к} - \dfrac{m\,(i_{2'} - i_{1'})}{\eta^г_к}}{m\,(i_{3''} - i_{2'_д}) + i_7 - i_6}. \qquad (18.17)$$

Кроме установки, работающей на смеси продуктов сгорания и водяных паров, можно осуществить также парогазовую установку с раздельными потоками продуктов сгорания и водяного пара. В этой установке вместо одной турбины, работающей на парогазовой смеси, используются две тур-

18.8. ЦИКЛ ЯДЕРНОЙ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ УСТАНОВКИ

Схема ядерной энергетической установки. Процесс преобразования энергии в ядерной энергетической установке (рис. 18.34) состоит в следующем: в ядерном реакторе *1* в результате деления ядер расщепляющихся элементов (атомного горючего) выделяется количество теплоты Q при некоторой температуре t_p. Из реактора эта теплота отводится потоком теплоносителя в парогенератор *2* и передается там рабочему телу термодинамического цикла. Этот цикл аналогичен циклу обычной паросиловой установки (то обстоятельство, что пар образуется в парогенераторе, а не в паровом котле с огневым нагревом, не является существенным). Теоретический цикл паросиловой ядерной энергетической установки изображен на рис. 18.35, а линия *ab* представляет собой линию охлаждения первичного теплоносителя при передаче теплоты

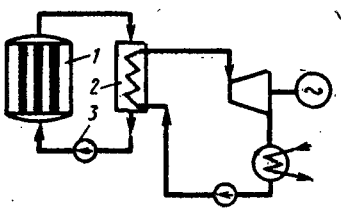


Рис. 18.34. Схема ядерной энергетической установки

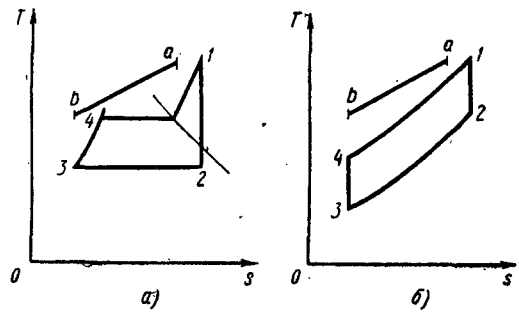


Рис. 18.35. Теоретический цикл ядерной энергетической установки: *а* — с паровой турбиной; *б* — с газовой турбиной; линия *ab* изображает охлаждение первичного теплоносителя при передаче теплоты рабочему телу

рабочему телу. В некоторых случаях рабочим телом может служить первичный теплоноситель.

В результате подвода теплоты от первичного теплоносителя к рабочему телу температура последнего повышается от температуры окружающей среды t_2 до t_1. Очевидно, что средняя температура рабочего тела на участке подвода теплоты $t^{ср}_{подв}$ меньше средней температуры первичного теплоносителя $t_{ср}$, которая, в свою очередь, меньше температуры t_p реактора.

В теплосиловой части установки за счет теплоты Q производится (в предположении, что потери работы в термодинамическом цикле отсутствуют) полезная внешняя работа

$$L' = Q\left(1 - \frac{T_2}{T^{ср}_{подв}}\right).$$

Некоторая доля этой работы затрачивается на собственные нужды установки, в частности на перекачивание первичного теплоносителя насосом *3* (рис. 8.34); эта доля зависит от природы первичного теплоносителя и принятой схемы установки.

Если учитывать утечку теплоты в установке, которую можно принять равной aQ (где $a \ll 1$ — коэффициент пропорциональности), то выражение для L' примет вид

$$L' = Q\left(1 - \frac{T_2}{T^{ср}_{подв}}\right)(1 - a). \qquad (18.20)$$

Тепловые потери и в реакторе, и в связанном с ним оборудовании, как правило, незначительны.

Количество теплоты, отводимой из реактора, тем больше, чем больше разность температур тепловыделяющих элементов реактора и теплоносителя.

Температура первичного теплоносителя всегда больше температуры рабочего тела и составляет в среднем $t^{ср}_{подв} + \varepsilon$, где ε — положительная величина, равная среднему значению разности температур первичного теплоносителя и рабочего тела в процессе подвода теплоты к последнему. Поэтому разность температур тепловыделяющих элементов и первичного теплоносителя в среднем равна $t_р - t^{ср}_{подв} - \varepsilon$ и, следовательно, должна убывать с повышением средней температуры подвода теплоты $t^{ср}_{подв}$. Так как L' равняется произведению двух множителей $Q(1-a)$ и $1 - T_2/T^{ср}_{подв}$, один из которых с повышением $t^{ср}_{подв}$ убывает, а второй возрастает, то при заданных значениях $t_р$ и ε величина полезной внешней работы L' с увеличением $t^{ср}_{подв}$ проходит через максимум.

Температура реактора $t_р$ определяется предельно допустимой температурой ядерного горючего и представляет собой среднее значение температуры в центре тепловыделяющих элементов реактора. Средняя разность температур теплоносителя и рабочего тела ε зависит главным образом от рабочего тела термодинамического цикла.

Оптимальный режим. Оптимальный режим работы ядерной энергетической установки зависит от конкретных условий ее использования, а также от экономических факторов. В отличие от тепловых электростанций топливная составляющая стоимости вырабатываемой электроэнергии на атомных электростанциях значительно меньше остальных составляющих (в частности, существенно меньше капитальные затраты на единицу установленной мощности). Поэтому атомная электростанция будет наиболее экономичной в том случае, если ее мощность будет максимальной, так как при этом капитальные затраты на единицу установленной мощности будут наименьшими, а стоимость вырабатываемой электроэнергии минимальной. Для других ядерных энергетических установок требование максимальной мощности имеет еще большее значение. Таким образом, можно считать, что оптимальные условия работы ядерной энергетической установки характеризуются наибольшим значением отношения полезной работы, производимой ядерной энергетической установкой, к капитальным затратам, т. е. максимальной мощностью установки.

Полезная внешняя работа, производимая ядерной энергетической установкой, а следовательно, и мощность установки являются при заданных значениях $t_р$ и ε функцией средней температуры $t^{ср}_{подв}$. Эта функция достигает максимального значения при некотором оптимальном значении температуры $t^{ср}_{подв}$, которая в дальнейшем будет обозначаться через t^*. Значение оптимальной средней температуры подвода теплоты t^* можно определить для каждой ядерной энергетической установки, исходя из конкретных условий. Существует, однако, приближенная формула, с помощью которой можно вычислить примерное значение оптимальной температуры t^*.

Допустим, что все коэффициенты в выражении для L', которое получается после подстановки в выражение (18.20) значения Q, равного по формулам теплопередачи $\alpha(t_р - t^{ср}_{подв} - \varepsilon)\Omega$, постоянны. Такое предположение при заданных $t_р$ и ε правомерно, так как коэффициент пропорциональности $K = \alpha\Omega$ в выражениях для полезной работы мало изменяется с изменением температуры. Тогда

$$L' = K(1-a)(T_р - T^{ср}_{подв} - \varepsilon)\left(1 - \frac{T_2}{T^{ср}_{подв}}\right).$$

Из условия максимума L' при заданных постоянных значениях K, a, $T_р$, T_2, ε находим оптимальную среднюю температуру рабочего тела в процессе подвода теплоты:

$$T^* = \sqrt{T_2(T_р - \varepsilon)}.$$

Величиной ε, незначительной по сравнению с t_p, можно пренебречь, тогда

$$T^* = \sqrt{T_2 T_p}. \tag{18.21}$$

Термический к. п. д. цикла и эффективный к. п. д. установки. Воспользовавшись формулой (18.21), нетрудно найти значение термического к. п. д. ядерной энергетической установки. Термический к. п. д. η_t^{mc} теплосиловой части установки представляет собой отношение произведенной полезной внешней работы L' к количеству теплоты Q, выделившейся в реакторе (в предположении, что все процессы термодинамического цикла, за исключением процесса подвода теплоты, обратимы). При оптимальной температуре рабочего тела $T^{ср}_{подв} = T^*$ согласно уравнениям (18.20) и (18.21) значение

$$\eta^{mc} = (1 - a)\left(1 - \sqrt{\frac{T_2}{T_p}}\right). \tag{18.22}$$

Если не учитывать утечек теплоты, т. е. принять $a = 0$, то

$$\eta_t = 1 - \sqrt{\frac{T_2}{T_p}}.$$

Значение термического, а соответственно и эффективного к. п. д. теплосиловой части установки при оптимальной температуре T^* не максимально и в отличие от полезной работы или мощности установки L' не проходит через максимум при увеличении средней температуры рабочего тела, а монотонно возрастает с ростом последней. Поэтому наибольшее значение η_t достигается при наивысшей возможной температуре рабочего тела в термодинамическом цикле, т. е. при температуре, приближающейся к температуре реактора. Однако в этом случае полезная мощность установки будет стремиться к нулю.

Эффективный к. п. д. ядерной энергетической установки в целом будет меньше η_t^{mc} на величину отношения работы, затрачиваемой на перекачку первичного теплоносителя, к Q, а также на величину отношения потерь полезной работы к Q.

Из формул (18.21) и (18.22) следует, что с увеличением температуры в реакторе (т. е. при повышении предельно допустимой температуры тепловыделяющих элементов) оптимальная температура рабочего тела t^* и эффективный к. п. д. установки возрастают. При этом средняя температура рабочего тела повышается медленно, а эффективность к. п. д. — сравнительно быстро.

Эффективный к. п. д. ядерной паросиловой установки может быть повышен регенерацией. Однако регенерация теплоты в ядерной энергетической установке из-за низких значений температуры t_p теплоотдатчика менее эффективна, чем в обычной паросиловой установке.

Весьма перспективными представляются теплофикационные ядерные энергетические установки, в которых наряду с производством электрической энергии может отбираться теплота значительно более высоких температур, чем это возможно в обычных паросиловых установках.

Что касается типа атомного реактора для ядерных энергетических установок, то необходимо иметь в виду следующее. Пароводяные атомные реакторы в настоящее время могут обеспечить получение насыщенного или незначительно перегретого пара; поэтому в них должны применяться паровые турбины насыщенного пара. Перспективными являются также атомные реакторы не с водяным, а с газовым охлаждением. Такие реакторы могут обеспечить получение перегретого пара высоких температур (особенно при применении гелия) и, следовательно, для силовой части установки можно использовать обычное технологическое оборудование.

19.1. ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ [1]

Принцип действия топливного элемента. Топливный элемент является химическим генератором электрической энергии (называемым электрохимическим генератором), в котором внутренняя или «химическая» энергия подаваемых в элемент активных (т. е. реакционно-способных) веществ в результате электрохимических реакций окисления вещества, служащего топливом, и восстановления вещества, являющегося окислителем, преобразуется в электрическую энергию.

По механизму преобразования энергии топливный элемент не отличается от гальванического элемента. Различие состоит в том, что в гальваническом элементе весь запас активных материалов заключен в массе электродов и поэтому время действия ограничено величиной массы их тогда как в топливном элементе расходуемые активные материалы непрерывно восполняются в результате подвода извне. Другое отличие заключается в природе активных материалов; если в гальванических элементах применяются только твердые вещества (металлы и их окислы), то в топливных элементах используются, кроме того (и заметим в основном), жидкие и газообразные активные вещества.

Возможность непрерывной работы топливного элемента за счет подвода активных веществ извне роднит топливный элемент с обычной теплосиловой установкой. Общим с тепловой установкой является также и то обстоятельство, что окружающая среда участвует в процессе получения полезной работы.

Топливный элемент был изобретен еще в 1842 г.; принцип действия и устройство его следующие (рис. 19.1). В сосуде с электролитом находятся два электрода — анод и катод. К поверхности анода непрерывно подводится восстановитель, а к поверхности катода — окислитель. Электрод, контактирующий с восстановителем, принимает более отрицательный потенциал по сравнению с электродом, находящимся в контакте с окислителем. При замыкании внешней цепи по ней течет электрический ток, а на границах электрод—электролит происходят электрохимические реакции, приводящие к передаче электронов от электрода к электролиту или обратно. В электролите электрический ток возникает вследствие перемещения ионов от одного электрода к другому.

Наиболее распространенным типом топливных элементов является элемеит с ионообменной мембраной, примером которого является кислородно-водородный элемент, изображенный на рис. 19.2. В этом элементе две газовые полости A и B (кислородная и водородная) разделеиы ионообменной мембраной, которая пропускает ионы водорода H^+, но не пропускает молекулы O_2 и гидроксильные группы OH^-. Между поверхностью мембраны и пористыми токосъемниками нанесен слой катализатора. Ионообменная мембрана служит квазитвердым электролитом. При «кислотной» мембране вода образуется на кислородной стороне, откуда она в процессе работы удаляется с помощью специального устройства. Слой катализатора образует собственно пористый электрод, на развитой внутренней поверхности которого и протекает электрохимическая (т. е. токообразующая) реакция

$$O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftarrows 2H_2O + 4e,$$

где e — заряд электрона.

[1] Содержание настоящего параграфа в значительной мере основывается на работе Н. С. Лидоренко и И. И. Новикова «Термодинамические аспекты проблемы непосредственного преобразования химической энергии в электрическую» («Известия АН СССР. Энергетика и транспорт», 1969, № 6).

Эта суммарная токообразующая реакция складывается из реакции на кислородном электроде

$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH$$

и реакции на водородном электроде

$$2H_2 + 4OH \rightarrow 4H_2O + 4e.$$

Химическую реакцию между окислителем и горючим в топливном элементе можно трактовать как электронный процесс, в результате которого электроны внутри молекулярных структур переходят с уровней, где они обладали большей величиной энергии (валентные уровни исходных продуктов реакции), на уровни с меньшей величиной энергии (валентные уровни конечных продуктов реакции).

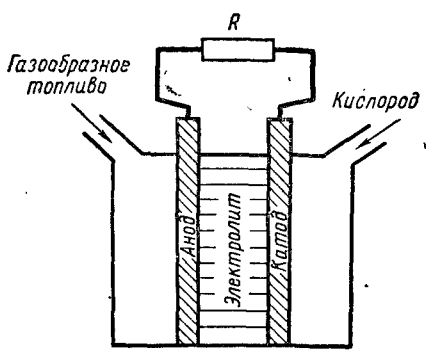


Рис. 19.1. Схема топливного элемента

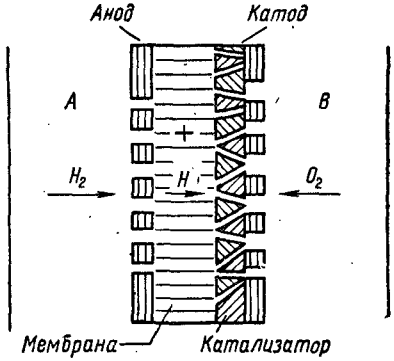


Рис. 19.2. Схема топливного элемента с ионообменной мембраной

Из рассмотрения принципа действия топливного элемента становится ясным еще одно отличие топливного элемента от обычной теплосиловой установки. Это отличие заключается в том, что в топливном элементе реакции окисления и восстановления локально разделены, т. е. протекают на разных электродах и сопровождаются выделением энергии в виде электрического тока, тогда как в теплосиловой установке обе реакции происходят одновременно и приводят к выделению энергии в виде теплоты, которая преобразуется в механическую, а потом уже в электрическую энергию.

Обычная теплосиловая установка является всегда по меньшей мере двухтемпературной системой; топливный элемент служит примером однотемпературного генератора энергии. Поскольку в нем исключается стадия превращения внутренней энергии в теплоту, постольку нет необходимости иметь разность температур. Соответственно этому изменяется роль окружающей среды. Если в обычной теплосиловой установке окружающая среда соответствует нижнему температурному уровню и поэтому является в любых случаях теплоприемником, то в топливном элементе, где нет двух разных уровней температуры, окружающая среда может быть как теплоприемником, так и теплоотдатчиком.

Топливные элементы имеют ряд общих черт с гальваническими элементами и теплосиловыми установками, сочетая в себе преимущества как тех, так и других. Главнейшими достоинствами топливных элементов являются: высокий к. п. д., возможность использования в качестве рабочих веществ дешевых и доступных материалов (в частности, тех же топлив, которые применяются в обычных теплосиловых установках), относительно малая масса, отсутствие движущихся частей и выпускных газов, бесшумность работы, большое время непрерывной работы, быстрое приведение в действие (включение) и т. д.

Электродвижущая сила топливного элемента. Процесс в гальваническом, а следовательно, и в топливном элементе может считаться обратимым, если только протекающий в замкнутой цепи электрический ток достаточно мал, т. е. внешнее сопротивление велико (так как в этом случае джоулева теплота, пропорциональная квадрату плотности силы тока j^2, будет пренебрежимо мала по сравнению с полезной работой, пропорциональной j; другие источники необратимости пока не рассматриваются). В этом случае полезная внешняя работа (в дальнейшем повсюду полезная внешняя работа относится к единице рабочей площади, например, мембраны) за время τ будет равна произведению электродвижущейся силы ε на электрический заряд $\rho_e = j\tau$, протекающий через элемент, т. е. $L' = \varepsilon\rho_e$.

По законам электролиза

$$\rho_e = \mathrm{Fa}\, MZ,$$

где M — число ионов, переносящих заряд (выражается в молях и определяется количеством прореагировавших молей активных веществ); Z — валентность иона; Fa — коэффициент пропорциональности, называемой *константой Фарадея* и равный 96 540 *к/моль*.

Таким образом,

$$L'_{\max} = \varepsilon \mathrm{Fa}\, MZ,$$

но по уравнению Гиббса — Гельмгольца

$$L'_{\max} = Q_p + T\left(\frac{\partial L'_{\max}}{\partial T}\right)_p. \tag{19.1}$$

Подставив значение $L'_{\max}$ в уравнение (19.1), получим основное уравнение гальванического и топливного элементов

$$\varepsilon = \frac{Q_p}{\rho_e} + T\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_p. \tag{19.2}$$

Поскольку $\rho_e\varepsilon$ равно $\Phi_1 - \Phi_2$, а по свойству термодинамического потенциала

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

то

$$\rho_e\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_p = S_2 - S_1; \tag{19.3}$$

$$\rho_e\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p}\right)_T = V_1 - V_2. \tag{19.4}$$

С другой стороны, рассматривая элемент и окружающую среду как единую (т. е. расширенную) систему, имеем для приращения энтропии всей системы следующее очевидное соотношение:

$$\Delta S^* = S_2 - S_1 + \Delta S',$$

где $\Delta S'$ — изменение энтропии окружающей среды.

Если окружающая среда отдает элементу количества теплоты Q_{1-2}, то изменение энтропии ее равно $-Q_{1-2}/T'$ (T' — температура окружающей среды).

В случае, когда все процессы обратимы и температуры окружающей среды и элемента одинаковы, $\Delta S^* = 0$, так как расширенная система является адиабатической.

Поэтому $\Delta S' = S_2 - S_1$ или

$$\frac{Q^{обр}_{1-2}}{T} = S_2 - S_1. \tag{19.5}$$

и, следовательно,

$$\rho_e \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_p = \frac{Q_{1-2}^{обр}}{T}. \qquad (19.6)$$

Таким образом, производная $(\partial\varepsilon/\partial T)_p$ равна количеству теплоты, полученной элементом от окружающей среды при протекании через элемент единичного электрического заряда, в том случае, когда все происходящие в элементе процессы обратимы.

Если $(\partial\varepsilon/\partial T)_p > 0$, то $Q_{1-2}^{обр} > 0$, т. е. при замкнутой электрической цепи обратимый элемент поглощает теплоту извне и, следовательно, полезная внешняя работа производится элементом не только вследствие уменьшения внутренней энергии реагентов, но и за счет теплоты окружающей среды. При $(\partial\varepsilon/\partial T)_p < 0$, наоборот, внутренняя энергия реагентов полностью в полезную внешнюю работу не переходит: часть ее отдается внешней среде в форме теплоты. Очевидно, что если $(\partial\varepsilon/\partial T)_p > 0$, то элемент, помещенный в адиабатические условия, при работе будет охлаждаться, а если $(\partial\varepsilon/\partial T)_p < 0$, наоборот, нагреваться.

Коэффициент полезного действия топливного элемента. В топливном элементе окружающая среда может служить как теплоприемником, так и теплоотдатчиком. Поэтому численная величина и понятие к. п. д. топливного элемента будут существенно отличаться от того, что имеет место в теплосиловой установке. Так как окружающая среда может (в тех случаях, когда она является теплоотдатчиком) вносить положительный вклад в полезную работу элемента, к. п. д. последнего не имеет каких-либо (по крайней мере теоретически) ограничений.

Под действительным или эффективным к. п. д. топливного элемента подразумевают отношение произведенной полезной работы $L_д'$ к убыли внутренней энергии (при постоянных V и T) или энтальпии (при постоянных p и T) активных (рабочих) веществ в результате происшедшей в элементе токообразующей реакции. Наибольший практический интерес представляет реакция при $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$, которая и рассматривается в дальнейшем. Согласно определению (индекс «$д$» означает действительные значения параметров)

$$\eta = \frac{L_д'}{Q_p^н}. \qquad (19.7)$$

Умножив числитель и знаменатель правой части на теоретическую полезную внешнюю работу $L_{max}' = \varepsilon\rho_e = \varepsilon j\tau$ и имея в виду, что

$$L_д' = U j_д \tau,$$

получим

$$\eta = \frac{L_{max}'}{Q_p^н} \cdot \frac{U}{\varepsilon} \cdot \frac{j_д}{j}.$$

Первый из множителей правой части, т. е. отношение $L_{max}'/Q_p^н$, может быть назван *термическим к. п. д.* η_t топливного элемента; он равняется к. п. д. элемента, когда токообразующая реакция протекает в нем вполне обратимо, т. е. все процессы в топливном элементе являются обратимыми.

Отношение U/ε по аналогии с теплосиловой установкой может быть названо *внутренним относительным к. п. д.* элемента η_0; его называют также к. п. д. элемента по напряжению. Величина η_0 существенно зависит от степени необратимости в топливном элементе; при полной обратимости последних $\eta_0 = 1$.

Отношение $j_д/j$ характеризует полноту электрохимического использования реагентов в токообразующей реакции и называется *к. п. д. элемента по току* η_i. Причина, вследствие которой величина η_i вообще меньше единицы, обусловлена неэлектрохимическим разложением реагентов (например, в ге-

терогенной реакции) из-за каталитического воздействия электродов, непосредственной химической реакцией между реагентами из-за несовершенства сепарации последних, механическими потерями реагентов и т. д. К. п. д. элемента по току эквивалентен механическому к. п. д. теплосиловой установки.

С помощью величин η_t, η_o, η_i выражение для к. п. д. топливного элемента может быть переписано в виде

$$\eta = \eta_t \eta_o \eta_i. \tag{19.8}$$

Рассмотрим более подробно термический к. п. д.

Так как

$$L'_{\max} = Q_p^н - T(S_1 - S_2),$$

то

$$\eta_t = 1 - \frac{T(S_1 - S_2)}{Q_p^н}. \tag{19.9}$$

Если все процессы в топливном элементе обратимы, то общий прирост энтропии системы ΔS^*, состоящий из изменения энтропии активных веществ в результате токообразующей реакции $S_2 - S_1$ и изменения энтропии окружающей среды $\Delta S' = Q_{1-2}^{обр}/T$ (где $Q_{1-2}^{обр}$ — теплота, отведенная от окружающей среды к элементу), равняется нулю, т. е.

$$S_2 - S_1 - \frac{Q_{1-2}^{обр}}{T} = 0.$$

Подставив в выражение для η_t вместо $T(S_2 - S_1)$ значение $Q_{1-2}^{обр}$, получим

$$\eta_t = 1 + \frac{Q_{1-2}^{обр}}{Q_p^н}. \tag{19.10}$$

Из этого следует, что при $Q_{1-2}^{обр} < 0$, когда от элемента к окружающей среде передается теплота (т. е. среда является теплоприемником), термический к. п. д. имеет значение, меньшее единицы. При $Q_{1-2}^{обр} > 0$, т. е. в том случае, когда окружающая среда является теплоотдатчиком, $\eta_t > 1$. При $Q_{1-2}^{обр} = 0$ термический к. п. д. равияется единице. Следовательно, будет ли величина термического к. п. д. топливного элемента больше или меньше единицы, зависит только от направления теплообмена между элементом и окружающей средой.

Общий к. п. д. элемента будет тем больше, чем выше его термический к. п. д. Поэтому рабочий режим элемента желательно выбирать так, чтобы $Q_{1-2}^{обр}$, а следовательно, и $(\partial\varepsilon/\partial T)_p$ [поскольку согласно формуле (19.6) $Q_{1-2}^{обр}$ пропорционально $(\partial\varepsilon/\partial T)_p$] были положительны. Так как термодинамика не ограничивает численного значения η_t и, кроме того, последний зависит от природы активных веществ, можно ожидать, что для заданных внешних условий можно найти такие активные вещества, которые приведут к наибольшему значению термического к. п. д.

Из-за необратимости процессов внутри элемента часть энергии непроизводительно превращается в теплоту, вследствие чего изменяется тепловой баланс между топливным элементом и окружающей средой. Это ясно видно из следующих рассуждений (в которых для простоты предполагается, что элемент находится при температуре окружающей среды, т. е. $T = T'$).

Согласно известному термодинамическому соотношению для необратимых процессов разность между максимальной и действительной полезной работой топливного элемента

$$L'_{\max} - L'_{\partial} = T' \Delta S^*,$$

где

$$\Delta S^* = S_2 - S_1 + \Delta S',$$

причем

$$\Delta S' = -\frac{Q_{1-2}}{T}.$$

Так как $T(S_2 - S_1)$ равняется теплоте $Q_{1-2}^{обр}$, отдаваемой окружающей средой элементу при обратимом процессе, то

$$\Delta S^* = \frac{Q_{1-2}^{обр}}{T} - \frac{Q_{1-2}}{T}.$$

Поэтому, учитывая, что $\Delta S^* > 0$, находим

$$Q_{1-2} < Q_{1-2}^{обр}.$$

Таким образом, в результате необратимости процессов внутри топливного элемента подвод теплоты от окружающей среды к элементу уменьшается; очевидно, что при больших степенях необратимости теплота будет поступать только от элемента к окружающей среде, но не наоборот.

Действительный к. п. д. топливного элемента, т. е. отношение $L_{\partial}/Q_p^н$, с увеличением степени необратимости процессов в элементе уменьшается. Это видно из выражения для действительного к. п. д., которое может быть представлено в виде

$$\eta = \frac{L_{max}}{Q_p^н}\left(1 - \frac{T\Delta S^*}{L_{max}}\right) = \eta_t\left(1 - \frac{Q_{1-2}^{обр} - Q_{1-2}}{L_{max}}\right). \qquad (19.11)$$

Заменив в скобке L_{max} через $\eta_t Q_p^н$ и имея в виду, что согласно уравнению (19.10) $Q_{1-2}^{обр}/Q_p = \eta_t - 1$, получим

$$\eta = \eta_t\left(1 - \frac{\eta_t - 1}{\eta_t} + \frac{Q_{1-2}}{\eta_t Q_p^н}\right) \qquad (19.12)$$

или окончательно

$$\eta = 1 + \frac{Q_{1-2}}{Q_p^н}. \qquad (19.13)$$

Следовательно, действительный к. п. д. топливного элемента равняется единице плюс отношение передаваемой от окружающей среды к элементу теплоты к убыли энтальпии рабочих веществ. Из сравнения полученного выражения для η с уравнением (19.10) видно, что формула (19.13) имеет самое общее значение.

Расчет э. д. с. и термического к. п. д. топливного элемента. Э. д. с. и термический к. п. д. топливного элемента определяются формулами (19.2) и (19.9). Они легко могут быть рассчитаны по имеющимся термодинамическим таблицам, содержащим значения термодинамического потенциала, энтальпии и энтропии рабочих веществ. На рис. 19.3 приведены рассчитанные указанным образом значения ε и η_t для элементов, работающих на метане ($CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$) и пропане ($C_3H_8 + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O$). Что касается наиболее характерных закономерностей работы топливного элемента, то они легко могут быть выяснены из анализа основного уравнения (19.2).

Рассмотрим, например, работу топливного элемента при разных значениях рабочей температуры T и одном и том же давлении p. Из основного уравнения (19.2) видно, что в точке максимума кривой

$$\varepsilon = \varepsilon(T, \quad p = \text{const}),$$

где производная $(\partial\varepsilon/\partial T)_p$ обращается в нуль,

$$\varepsilon = \frac{Q_p^н}{\rho_e} \qquad (19.14)$$

(значение $Q_p^н$ относится к температуре при максимуме ε, обозначенной через T^*).

В точке максимума ε, т. е. при $T = T^*$, термический к. п. д. топливного элемента будет иметь значение, равное единице. Действительно, согласно формуле (19.6) производная $(\partial\varepsilon/\partial T)_p$ равна $Q_{1-2}^{обр}/(\rho_e T)$; поэтому на основании уравнения (19.10) $\eta_t = 1$. Слева от точки максимума кривой ε, где производная $(\partial\varepsilon/\partial T)_p$ положительна, η_t будет иметь значение, большее единицы, а при $T > T^*$, наоборот, $\eta_t < 1$. Из этого следует, что максимум к. п. д. лежит в области температур, меньших температуры T^* максимума ε; при этом $\eta_t^{max} > 1$ (рис. 19.4).

Этот теоретический вывод иллюстрируется рис. 19.3, *а*, где дана расчетная величина э. д. с. метано-кислородного элемента.

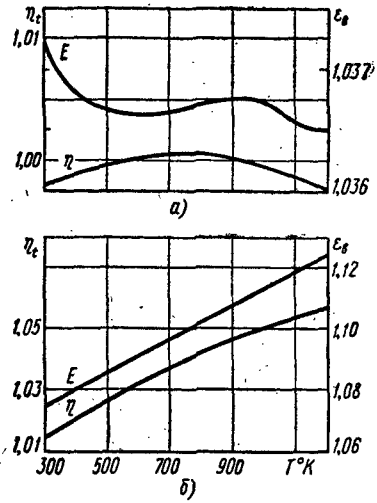


Рис. 19.3. Зависимость э. д. с. ε и термического к. п. д. η_t топливного элемента от температуры:

а — метано-кислородный элемент;
б — пропано-кислородный элемент

Работа топливного элемента при температуре, отличающейся от температуры окружающей среды. Формулы (19.6), (19.10) и (19.13) относятся к тому случаю, когда температура, при которой работает элемент, равняется температуре окружающей среды. Однако элемент может работать и

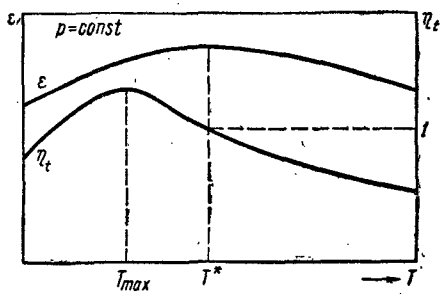


Рис. 19.4. Типичный вид для зависимости э. д. с. и термического к. п. д. топливного элемента от температуры (к. п. д. достигает максимума при более низкой температуре, чем э. д. с.)

при температурах, отличающихся от температуры окружающей среды. Это тем более вероятно, так как максимальные значения ε или η_t достигаются, как правило, при температурах, не равных температуре окружающей среды. Кроме того, может случиться, что температура окружающей среды недостаточна для того, чтобы скорость реакции имела приемлемое значение.

Если температура работающего топливного элемента T, а температура окружающей среды T', причем $T \neq T'$, то исходными уравнениями, определяющими действие элемента, являются формула (19.2) и связанные с ней формулы (19.3) и (19.4), (19.7) и (19.9), (19.14).

Предположим вначале, что $T > T'$. Тогда для обратимого осуществления процессов необходимо, чтобы между температурами T и T' действовала тепловая машина Карно, обеспечивающая обратимый перенос теплоты от топливного элемента к окружающей среде (когда теплота выделяется в элементе) или от окружающей среды и элементу (в случае поглощения теплоты элементом).

Из условия обратимости процесса $\Delta S^* = 0$ имеем

$$S_2 - S_1 - \frac{Q_{1-2}^{обр}}{T'} = 0 \qquad (19.15)$$

и соответственно вместо формулы (19.6)

$$\rho_e \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right)_p = \frac{Q_{1-2}^{обр}}{T'}. \qquad (19.16)$$

При выводе формулы для термического к. п. д. надо учесть работу $L_к$ тепловой машины Карно, переносящей теплоту $Q_{1-2}^{обр}$ от окружающей среды к элементу или обратно, равную $\frac{T-T'}{T} Q_{1-2}^{обр} \frac{T}{T'}$. Поэтому общая работа составит

$$L' = Q_p^н - T(S_1 - S_2) - Q_{1-2}^{обр} \frac{T-T'}{T'},$$

а термический к. п. д.

$$\eta_t = 1 - \frac{T}{Q_p^н}(S_1 - S_2) - \frac{Q_{1-2}^{обр}}{Q_p^н} \cdot \frac{T-T'}{T'}. \qquad (19.17)$$

Заменив $S_1 - S_2$ через $-Q_{1-2}^{обр}/T'$, получим

$$\eta_t = 1 + \frac{Q_{1-2}^{обр}}{Q_p^н} \cdot \frac{T}{T'} - \frac{Q_{1-2}^{обр}}{Q_p^н} \cdot \frac{T-T'}{T'} = 1 + \frac{Q_{1-2}^{обр}}{Q_p^н},$$

что совпадает с формулой (19.10).

Полученные формулы для η_t относятся к тому случаю, когда все процессы как в самом элементе, так и при теплообмене с окружающей средой обратимы.

Если процессы необратимы, то полезная работа будет меньше на величину $T'\Delta S^*$, где

$$\Delta S^* = S_2 - S_1 - \frac{Q_{1-2}}{T'}$$

и соответственно действительный к. п. д. топливного элемента составит

$$\eta = \eta_t \left(1 - \frac{T'(S_2 - S_1) - Q_{1-2})}{L'}\right).$$

Заменив $L_{\max}$ на $\eta_t Q_p^н$, а $T'(S_2 - S_1)$ на Q_{1-2}, получим также

$$\eta = \eta_t \left(1 - \frac{Q_{1-2}^{обр} - Q_{1-2}}{\eta_t Q_p^н}\right).$$

Выразив далее $Q_{1-2}^{обр}/Q_p^н$ через $\eta_t - 1$, получим окончательно

$$\eta = 1 + Q_{1-2}/Q_p^н, \qquad (19.18)$$

что совпадает с формулой (19.13). При $T < T'$ производится общая работа

$$L' = Q_p^н - T(S_1 - S_2) + Q_{1-2}^{обр} \frac{T'-T}{T'}.$$

Выражение для L' остается тем же самым, что и в случае $T > T'$. Поэтому приведенные выше формулы (19.10), (19.13) для η_t и η имеют самое общее значение.

19.2. ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ГЕНЕРАТОРЫ

Принцип действия термоэлектрического генератора. Прообразом термоэлектрического генератора является хорошо известная всем термопара; если спай термопары находится при температуре, отличной от температуры окружающей среды, то возникает э. д. с. (явление Зеебека; см. подробнее § 10.5).

Однако в обычной термопаре, представляющей собой спай двух разнородных металлов, термоэлектрический эффект на порядок меньше джоулевых потерь, вследствие чего термопара не может служить термическим гене-

ратором электрической энергии. Иное дело, если спай образован двумя полупроводниковыми материалами, из которых один является полупроводником n-типа, а второй полупроводником p-типа. В этом случае термоэлектрический эффект значительно больше джоулевых потерь, и если оба спая находятся при разной температуре, в замкнутой цепи будет протекать электрический ток (рис. 19.5) достаточной силы для того, чтобы рассматривать такое устройство как генератор электрической энергии.

Напомним, что в твердом теле для характеристики энергетических уровней валентных электронов пользуются понятием об энергетических зонах. Зона, отвечающая низшим уровням энергии валентных электронов, называется *валентной зоной*; зона, расположенная над нею, называется *зоной проводимости*. Зона проводимости отделена от валентной зоны областью запрещенных энергий (энергетическая щель или разрыв).

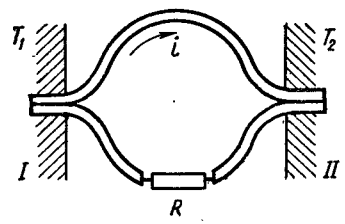


Рис. 19.5. Схема термоэлектрического генератора

В проводниках валентная зона не заполнена электронами полностью; в полупроводниках и изоляторах валентная зона полностью заполнена электронами, а зона проводимости пустая. Ширина энергетической щели (полосы запрещенных энергий) в полупроводниках составляет около одного электроновольта, а в изоляторах порядка 5 *эв*.

Если в полупроводник ввести небольшое количество примесей сходного характера, то в случае, когда атомы примеси имеют более высокий заряд ядра, зона проводимости расщепляется с образованием узкой полосы уровней с примесями под зоной; в этом случае говорят о полупроводнике n-типа.

Если атомы примеси имеют меньший по сравнению с основными заряд ядра, то образуется полупроводник p-типа; в нем расщепляется валентная зона с образованием над нею примесных уровней.

Вследствие теплового движения электроны могут переходить в более высокое энергетическое состояние. В полупроводнике n-типа электроны из примесных уровней, находящихся под зоной проводимости, переходят в зону проводимости, обусловливая тем самым электропроводность полупроводника. В этом случае носителями электрического заряда являются электроны.

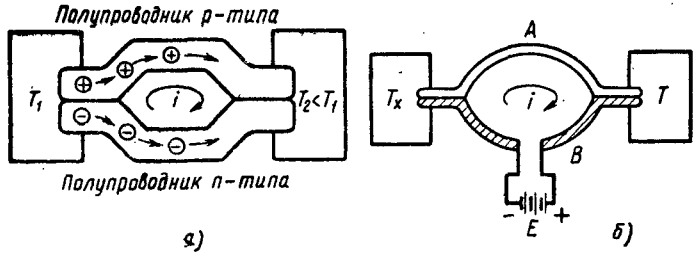


Рис. 19.6. Схема термоэлемеита на полупроводиниках:
а — термогенератор; *б* — холодильник

В полупроводнике p-типа электроны из валентной зоны могут переходить на примесные уровни. В результате в валентной зоне образуются незаполненные, т. е. вакансионные электронные состояния, называемые дырками. Дырки ведут себя как положительно заряженные частицы. Соответственно этому носителями электричества будут служить дырки.

Устройство термоэлемента [1]. Схема термоэлектрического генератора ясна из рис. 19.6, *а*. На «горячем» спае двух полупроводниковых материалов

[1] Подробнее о полупроводниковых термоэлементах см. А. Ф. Иоффе. Полупроводниковые элементы. АН СССР, 1960.

(вверху расположен полупроводник p-типа, а внизу полупроводник n-типа) электроны в полупроводнике n-типа переходят из валентной зоны в зону проводимости и перемещаются к холодному спаю и далее переходят в примесную зону полупроводника p-типа; в результате в последнем происходит перемещение дырок от горячего спая к холодному, т. е. в цепи протекает по часовой стрелке электрический ток. Другими словами, от горячего спая к холодному движутся по n-полупроводнику электроны, а по p-полупроводнику — дырки; на холодном спае электроны заполняют дырки, выделяя при этом некоторую энергию.

Если температура T_1 меньше T_2, то, пропуская по цепи электрический ток от внешнего источника в том же направлении, можно тем самым обеспечить поглощение энергии на спае I и выделение энергии на спае II. В этом случае от спая I будет отводиться теплота и последний будет охлаждаться, т. е. термоэлемент будет действовать как холодильное устройство (рис. 19.6,*б*).

На стыке полупроводников n-типа и p-типа развивается термоэлектродвижущая сила

$$\varepsilon = (\varepsilon_T^{\mathrm{I}} + \varepsilon_T^{\mathrm{II}})(T_1 - T_2),$$

тогда как для проводников с одинаковым механизмом проводимости

$$\varepsilon = (\varepsilon_T^{\mathrm{I}} - \varepsilon_T^{\mathrm{II}})(T_1 - T_2).$$

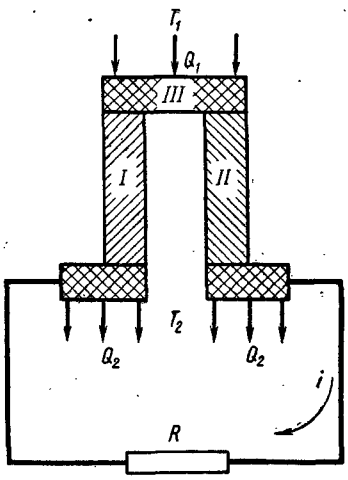


Рис. 19.7. Схематическое устройство термоэлектрического генератора

Анализ рабочего процесса. Реальная схема термоэлектрического генератора (термоэлемента) показана на рис. 19.7. Так как полупроводники обладают малой теплопроводностью, то их соединяют через пластину из хорошего проводника теплоты (например, меди), благодаря чему обеспечивается равенство температур обоих полупроводников на каждом из стыков.

Определим прежде всего количество теплоты Q_1, подводимой к термоэлементу от верхнего источника теплоты температуры T_1, т. е. теплоотдатчика, в единицу времени. Основной составной частью Q_1 является теплота Q, перобразуемая в электрическую энергию; она равняется согласно уравнению (10.48), поскольку контактная разность потенциалов мала по сравнению с π,

$$Q = \pi i,$$

где i — сила тока в цепи термогенератора, а π — коэффициент Пельтье, зависящий от температуры.

При этом было учтено, что

$$\pi = \pi^{\mathrm{I,\,III}} - \pi^{\mathrm{II,\,III}}.$$

В Q_1 входит также теплота, передаваемая посредством теплопроводности от верхнего источника теплоты к нижнему, пропорциональная разности температур $T_1 - T_2$:

$$Q_\lambda = \alpha (T_1 - T_2),$$

а также джоулева теплота, выделяющаяся в полупроводниках; полагая, что половина ее передается верхнему спаю, имеем

$$Q_{джс} = -i^2 \frac{r}{2},$$

где α — эффективный коэффициент теплопередачи; r — сопротивление полупроводниковых стержней.

Теплоту $Q_{дж}$ берут с отрицательным знаком, так как она уменьшает количество теплоты, отводимой от источника теплоты с температурой T_1 на величину $i^2\frac{r}{2}$. Кроме того, в Q_1 входит теплота Q_T Томсона, обусловленная наличием градиента температуры в полупроводниковых стержнях. Приближенно можно считать, что эта теплота отводится поровну от обоих источников теплоты, так что

$$Q_T = \frac{1}{2}\int_{T_2}^{T_1}(\tau_{II} - \tau_I)\,dT,$$

где τ — коэффициент Томсона (индекс «т» опущен).

Таким образом, общее количество теплоты, отдаваемой верхним источникам теплоты $\left[\text{учитывая, что } \pi = \varepsilon_T T, \text{ а } \tau = d\pi/dT - \frac{\pi}{T}\right]$:

$$Q_1 = \varepsilon_T(T_1)\,iT_1 + \alpha(T_1 - T_2) + \frac{i}{2}\int_{T_2}^{T_1} T\frac{d\varepsilon_T}{dT}\,dT - \frac{i^2 r}{2}. \qquad (19.19)$$

По аналогии количество теплоты, выделяющейся во втором, менее нагретом спае,

$$Q_2 = \varepsilon_T(T_2)\,iT_2 + \alpha(T_1 - T_2) - \frac{i}{2}\int_{T_1}^{T_2} T\frac{d\varepsilon_T}{dT}\,dT + \frac{i^2 r}{2}. \qquad (19.20)$$

Так как термоэлектродвижущая сила согласно уравнению (10.59)

$$\varepsilon = \int_{T_2}^{T_1}\varepsilon_T\,dT,$$

то сила тока в цепи

$$i = \frac{1}{R+r}\int_{T_2}^{T_1}\varepsilon_T\,dT, \qquad (19.21)$$

где R — внешнее сопротивление цепи.

Предположим, что разность $T_1 - T_2$ сравнительно невелика; тогда с хорошей степенью приближения

$$\varepsilon_T = \varepsilon_T(T_1) + \beta(T - T_1),$$

где β — константа.

Соответственно этому

$$\frac{1}{2}\int_{T_2}^{T_1} T\frac{d\varepsilon_T}{dT}\,dT = \frac{\beta}{4}(T_1 - T_2)(T_1 + T_2)$$

и, следовательно,

$$\varepsilon_T(T_1)\,T_1 + \frac{1}{2}\int_{T_1}^{T_2} T\frac{d\varepsilon_T}{dT}\,dT = \varepsilon_T(T_1)\frac{T_1}{2} +$$

$$+\left[\varepsilon_T(T_1)\frac{T_1}{2} + \frac{\beta}{2}(T_2 - T_1)\,T_1\right] = \frac{\varepsilon_T(T_1) + \varepsilon_T(T_2)}{2}T_1;$$

$$\varepsilon_T(T_1)\,T_1 - \varepsilon_T(T_2)\,T_2 + \int_{T_2}^{T_1} T\frac{d\varepsilon_T}{dT}\,dT = \varepsilon_T(T_1)\,T_1 - \varepsilon_T(T_2)\,T_2 -$$

$$-[\varepsilon_T(T_1) - \varepsilon_T(T_2)]\,\frac{T_1 + T_2}{2} = \frac{\varepsilon_T(T_1) + \varepsilon_T(T_2)}{2}(T_1 - T_2).$$

Обозначив $\frac{\varepsilon_T(T_1)+\varepsilon_T(T_2)}{2}$ через ε_T, где ε_T — среднее значение $\varepsilon_T(T)$ в интервале температур T_1, T_2, преобразуем выражения для Q_1 и Q_2 к виду

$$Q_1 = \varepsilon_T T_1 i + \alpha(T_1 - T_2) - \frac{i^2 r}{2};$$

$$Q_2 = \varepsilon_T T_2 i + \alpha(T_1 - T_2) - \frac{i^2 r}{2},$$

Аналогично будем иметь

$$i = \frac{\varepsilon_T(T_1 - T_2)}{R + r}.$$

Полезная работа, производимая за единицу времени, равна $Q_1 - Q_2$, т. е. электрическая мощность термоэлемента

$$W = \varepsilon_T(T_1 - T_2)\, i - i^2 r.$$

К. п. д. термоэлемента по определению равняется отношению W/Q_1, т. е.

$$\eta = \frac{\varepsilon_T(T_1 - T_2)\, i - i^2 r}{\varepsilon_T T_1 i + \alpha(T_1 - T_2) - i^2 r/2}.$$

Рабочий режим термогенератора выбирается таким, чтобы к. п. д. имел значение, близкое к максимальному.

Для того чтобы найти максимальное значение η, введем следующие обозначения:

$$y = \frac{\varepsilon_T(T_1 - T_2) - iR}{iR}; \quad z = \frac{\varepsilon_T^2}{\alpha r}.$$

В этих обозначениях

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \cdot \frac{y}{1 + y + \frac{(1+y)^2}{zT_1} - \frac{1}{2} \cdot \frac{T_1 - T_2}{T_1}}. \tag{19.22}$$

Величина z зависит исключительно от свойств применяемых полупроводниковых материалов и размеров термоэлемента.

Чтобы η был по возможности больше, величина z должна иметь, как это видно из уравнения (19.21), наибольшее значение. Так как

$$\alpha = (\lambda_I \Omega_I + \lambda_{II} \Omega_{II}) \frac{1}{L}; \quad r = \left(\frac{\rho_I'}{\Omega_I} + \frac{\rho_{II}'}{\Omega_{II}}\right) L$$

(где L — длина полупроводниковых стержней; Ω — площадь поперечного сечения стержней; ρ' — удельное сопротивление), то

$$z = \frac{\varepsilon_T^2}{\lambda_I \rho_I' + \lambda_{II} \rho_{II}' + \lambda_I \rho_{II}' \frac{\Omega_I}{\Omega_{II}} + \lambda_{II} \rho_{II}' \frac{\Omega_{II}}{\Omega_I}}.$$

Продифференцировав по Ω_I/Ω_{II} сумму $\lambda_I \rho_{II}' \Omega_I/\Omega_{II} + \lambda_{II} \rho_{II}' \Omega_{II}/\Omega_I$ и приравняв производную к нулю, получим

$$\left(\frac{\Omega_I}{\Omega_{II}}\right)^2 = \frac{\rho_I'}{\rho_{II}'} \cdot \frac{\lambda_{II}}{\lambda_I}.$$

При таком выборе сечений

$$\alpha r = \left(\sqrt{\lambda_I \rho_I'} + \sqrt{\lambda_{II} \rho_{II}'}\right)^2,$$

а z имеет наибольшее значение, т. е.

$$z = \frac{\varepsilon_T^2}{\left(\sqrt{\lambda_I \rho_I} + \sqrt{\lambda_{II} \rho_{II}}\right)^2}. \tag{19.23}$$

Оптимальное значение z зависит только от свойств полупроводниковых материалов.

Если величина z была выбрана оптимальной, то η будет зависеть только от y (при данных T_1 и T_2). Из условия максимума η находим

$$1 - \frac{y^2}{zT_1} + \frac{1}{zT_1} - \frac{T_1 + T_2}{2T_1} z = 0,$$

откуда следует, что в точке максимума η

$$y^* = \sqrt{1 + (T_1 + T_2)\, z}. \tag{19.24}$$

Таким образом при данных z, T_1 и T_2 максимальное значение к. п. д.

$$\eta_{\max} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \cdot \frac{y^* - 1}{y^* + \frac{T_2}{T_1}}. \tag{19.25}$$

Из уравнения (19.25) видно, что к. п. д. термоэлемента ни при каких условиях не может стать больше термического к. п. д. цикла Карно в интервале температур T_1—T_2. Этот результат очевиден, так как термоэлемент представляет собой тепловой двигатель, в котором подводимая от горячего источника теплота преобразуется в энергию электрического тока. Но для теплового двигателя к. п. д. цикла Карно является верхним пределом, превысить который невозможно. Поэтому к. п. д. термоэлемента всегда (из-за необратимости термоэлектрических процессов) меньше $(T_1 - T_2)/T_1$.

Приведенные выше формулы относятся к генерации электрической энергии термоэлементом, когда последний используется как термогенератор.

Если термоэлектрический элемент работает в режиме холодильной установки, то знаки Q_1, Q_2, W меняются на обратные.

К. п. д. термогенераторов сравнительно низкий и составляет 3—5%, а в лучшем случае 8%. А. Ф. Иоффе считал, что этот предел в ближайшее время может повыситься до 10—12%, а может быть и до 15% при источниках теплоты порядка 700—800° С. Если учесть, что наиболее совершенные тепловые электростанции достигают уже к. п. д. 40—45%, то становится ясным, что термоэлементы из твердых полупроводников не могут быть использованы в «большой энергетике». Зато по мере упрощения технологии, уменьшения толщины термобатарей и их удешевления будет расти применение термоэлектрических генераторов в «малой энергетике» (где к. п. д. отступает на задний план по сравнению с простотой конструкции, массой и габаритами) и в утилизации тепловых отходов высокотемпературных тепловых машин.

В настоящее время интенсивно изыскиваются возможности использования термобатарей в высокотемпературных энергетических (в том числе ядерных) установках.

Наиболее часто применяемыми в термоэлементах полупроводниковыми материалами служат: сурьмянистый цинк, сернистый свинец, теллуристый свинец, селенистый свинец, теллуристый висмут, селенистый висмут, сурьмянистый теллур и некоторые твердые растворы этих веществ.

19.3. СОЛНЕЧНЫЕ БАТАРЕИ

Действие солнечной батареи основывается на возбуждении электронов валентной зоны при освещении кристаллического твердого тела солнечным светом.

В солнечных батареях используются полупроводниковые материалы; принципиальное устройство солнечной батареи ясно из рис. 19.8. При столкновении фотона с электроном, происходящем в тонком слое полупроводника p-типа, освобожденный электрон диффундирует в глубь кристалла, где находится полупроводник n-типа, а образовавшаяся в p-полупроводнике дырка

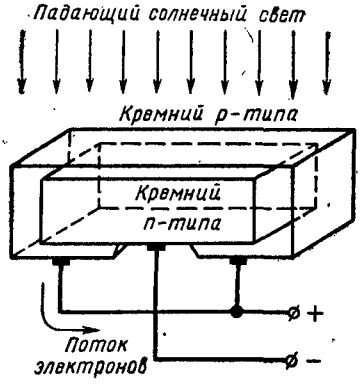


Рис. 19.8. Схематическое устройство солнечной батареи

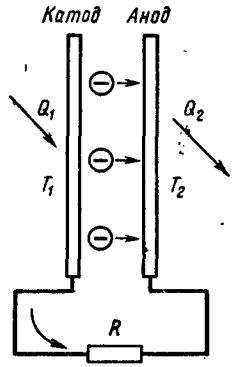


Рис. 19.9. Схема термоэмиссионного преобразователя

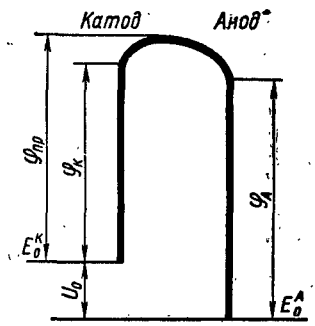


Рис. 19.10. Распределение электрического потенциала внутри термоэмиссионного преобразователя

перемещается в противоположном направлении. Если толщина слоя полупроводника p-типа меньше длины диффузии электронов (т. е. меньше 10^{-4} *см*), то во внешней цепи возникнет электрический ток, величина которого будет тем больше, чем больше площадь освещаемой поверхности.

19.4. ТЕРМОЭМИССИОННЫЕ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ

В термоэмиссионных преобразователях преобразование тепловой энергии в электрическую основывается на явлении термоэлектронной эмиссии. Термоэлектронная эмиссия заключается в испускании нагретой поверхностью металла электронов в количестве, определяемом уравнением Ричардсона:

$$J_e = AT^2 e^{-e\varphi/kT}, \qquad (19.26)$$

где J_e — плотность потока электронов, т. е. количество электронов, испускаемых единицей площади в единицу времени; A — постоянная, одинаковая для всех веществ; e — заряд электрона; φ — работа выхода электрона из металла в *в*.

Схема устройства термоэмиссионного преобразователя ясна из рис. 19.9. Катод, находящийся при более высокой температуре T_1, чем анод, испускает электроны в большем количестве по сравнению с анодом. В результате возникает поток электронов от катода к аноду, а соответственно в замкнутой внешней цепи — электрический ток.

На рис. 19.10 показано распределение электрического потенциала в пространстве между катодом и анодом у работающего термоэмиссионного преобразователя (E_0^K — энергетический уровень Ферми металла катода, а E_0^A — энергетический уровень Ферми металла анода). На поверхности катода потенциал скачком увеличивается на φ_K (работу выхода). В межэлектродном пространстве из-за наличия пространственного отрицательного заряда потенциал вблизи катода возрастает, а потом по мере приближения к аноду убывает. Между электродами достигается наибольшее значение потенциала, которое равно $\varphi_{пр}$. На поверхности анода потенциал скачком

изменяется на величину φ_A. Разность энергий Ферми катода и анода равняется разности потенциалов во внешней цепи. Если обозначить разность энергий Ферми через U_0, то на основании закона Ома

$$U_0 = U + iR - \varepsilon_T (T_1 - T_2), \tag{19.27}$$

где U — падение напряжения на внешней полезной нагрузке; i — сила тока; R — сопротивление внешней цепи; ε_T — термо-э. д. с., возникающая из-за неоднородности материалов электрической цепи и имеющейся разности температур.

Электроны в металле вследствие большой концентрации подчиняются не классической, а квантовой статистике. Распределение электронов в металле по их энергетическим уровням таково, что число электронов, имеющих энергию от E до $E + dE$, пропорционально $\frac{\sqrt{E}\,dE}{1 + e^{(E-E_0)/kT}}$.

Плотность потока электронов J_e, испускаемых поверхностью металла, равняется

$$J_e = \int_0^{\pi/2} 2\pi \sin\vartheta \cos\vartheta\, d\vartheta \int \frac{w_e}{4\pi} \cdot dn_e = \frac{n_e \overline{w_e}}{4},$$

где $\overline{w_e}$ — средняя скорость теплового движения электронов над металлом; n_e — число электронов в единице объема в пространстве над металлом.

Правая часть выражения для J_e представляет собой поток электронов на единицу поверхности из полусферы с центром, отстоящим на расстоянии $\overline{w_e}$ от поверхности.

Кинетическая энергия всех испускаемых металлом электронов составит

$$\int \frac{m_e w_e^2}{2} \cdot \frac{w_e}{4}\, dn_e.$$

Концентрация электронов над поверхностью металла (т. е. в межэлектродном пространстве) сравнительно невелика; поэтому распределение их по энергетическим уровням будет подчиняться, в отличие от того, что было внутри металла, классической статистике. В частности, число электронов, имеющих кинетическую энергию от E до $E + dE$, определяется распределением Максвелла

$$dn_e = \frac{2\pi n_e}{(\pi kT)^{3/2}} \cdot e^{-E/kT} E^{1/2}\, dE,$$

где

$$E = \frac{m_e w_e^2}{2}.$$

Средняя кинетическая энергия одного испущенного металлом электрона определяется выражением

$$\overline{E} = \int \frac{m_e w_e^3}{8}\, dn_e \Big/ \int \frac{w_e\, dn_e}{4}.$$

Подставив сюда значение dn_e и проинтегрировав, получим

$$\overline{E} = \frac{m_e}{2} \cdot \frac{2kT}{m_e} 2 = 2kT.$$

Из этого следует, что средняя кинетическая энергия вылетевшего из металла электрона равняется $2kT$.

Чтобы найти силу тока во внешней цепи, учтем, что из всех электронов, испущенных катодом, только те достигнут анода, кинетическая энергия которых больше или равна $\varphi_{пр} - \varphi_K$; электроны меньшей энергии не смогут преодолеть сил отталкивания, исходящих от пространственного заряда.

Число таких электронов найдем, умножив число всех испущенных катодом электронов, определяемое формулой (19.26), на $e^{-e(\varphi_{пр}-\varphi_K)/kT}$; в результате получим

$$J_K = AT_1^2 e^{-e\varphi_{пр}/kT}.$$

С другой стороны, анод также испускает электроны, часть которых достигает катода; их число

$$J_A = AT_2^2 e^{-e(\varphi_{пр}-U_0)/kT}.$$

Полный ток от катода к аноду равняется $(J_K - J_A)\,e$, т. е.

$$i = A\left(T_1^2 e^{-e\varphi_{пр}/kT_1} - T_2^2 e^{-e(\varphi_{пр}-U_0)/kT_2}\right). \qquad (19.28)$$

Подсчитаем поток теплоты Q_1 на катоде. Этот поток состоит из кинетической энергии, уносимой в единицу времени электронами эмиссии, энергии, излучаемой за то же время катодом в пространство, потерь теплоты из-за теплопроводности и теплоты Пельтье. Переход электронов из катода в анод сопряжен с затратой работы $e\varphi_{пр}$; кроме того, вылетевшие из катода электроны обладают энергией теплового движения, равной в среднем $2kT$. Поэтому составляющая часть Q_1, связанная с эмиссией электронов,

$$Q_{эм} = J_K(e\varphi_{пр} + 2kT_1) - J_A(e\varphi_{пр} + 2kT_2).$$

Так как $J_K - J_A = \frac{i}{e}$, то

$$(Q_{эм} = i\varphi_{пр} + 2k(J_K T_1 - J_A T_2).$$

Суммарная теплота, теряемая катодом вследствие излучения,

$$Q_{из} = \sigma_{из}(T_1^4 - T_2^4),$$

где $\sigma_{из}$ — излучательная способность обоих электродов.

Таким образом,

$$Q_1 = i\varphi_{пр} + 2k(J_K T_1 - J_A T_2) + \sigma_{из}(T_1^4 - T_2^4) + \varepsilon_T T_1 + \lambda(T_1 - T_2).$$

Электрическая мощность, выделяемая во внешней цепи, равняется iU, т. е.

$$W = i\,[U_0 + \varepsilon_T(T_1 - T_2) - iR]. \qquad (19.29)$$

Зная Q_1 и W, можно определить к. п. д. термоэмиссионного преобразователя:

$$\eta_t = \frac{W}{Q_1}.$$

Согласно уравнению (19.28) сила тока i резко падает с увеличением потенциала $\varphi_{пр}$ пространственного заряда; так как $\varphi_{пр}$ при данной величине пространственного заряда тем меньше, чем меньше расстояние между электродами, то для того, чтобы получить практически приемлемую величину силы тока, необходимо сближать электроды до очень малых расстояний.

Более целесообразным является нейтрализация пространственного электронного заряда путем введения в пространство между электродами положительных ионов.

Существуют две возможности для образования положительных ионов в межэлектродном пространстве. Первая заключается в том, что в межэлектродное пространство вводятся пары легко ионизируемого элемента, например, цезия. Если температура катода достаточно высока, то на поверхности катода будет происходить ионизация атомов цезия, которые и будут компенсировать электронный заряд. Вторая состоит в том, что ионы образуются во вспомогательном устройстве и затем вводятся в межэлектродное пространство.

Термоэмиссионный преобразователь, выполненный по принципу преобразования теплоты в энергию электрического тока, не отличается от теплового двигателя. Поэтому термический к. п. д. термоэмиссионного преобразователя меньше (и притом существенно) к. п. д. цикла Карно; даже при температурах катода порядка 1100—1200° С к. п. д. составляет 4—7%.

Однако простота конструкции термоэмиссионных преобразователей, их компактность, большая удельная мощность делают перспективным создание энергетических установок (особенно ядерных), где верхним высокотемпературным звеном являлся бы термоэмиссионный преобразователь, а нижним — обычная паросиловая установка. В таких установках к. п. д. может достигать 50%.

19.5. МАГНИТОГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ ГЕНЕРАТОРЫ

Принцип действия. При течении электропроводящей жидкости или ионизированного газа по каналу, находящемуся в поперечном магнитном поле, возникает индуцированный электрический ток, который может быть выведен с помощью помещенных в канал электродов. Таким образом, поток электропроводящей жидкости или газа при наличии магнитного поля может служить генератором электрической энергии (рис. 19.11).

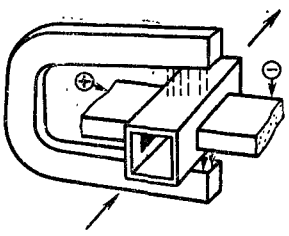


Рис. 19.11. Схема магнитогидродинамического генератора

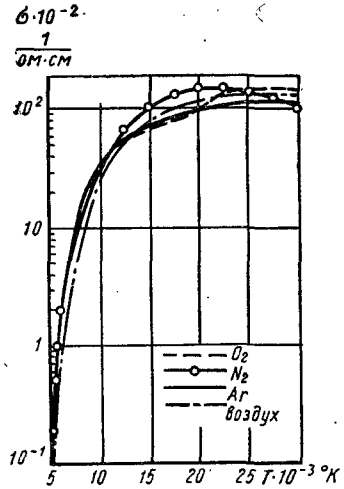


Рис. 19.12. Зависимость степени ионизации газа от температуры

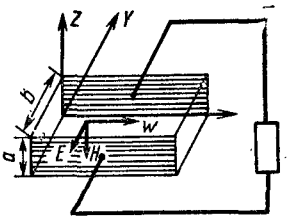


Рис. 19.13. Рабочий канал МГД-генератора

В магнитогидродинамических генераторах теплота преобразуется в энергию электрического тока, минуя промежуточную стадию превращения теплоты в механическую работу. Поэтому магнитогидродинамические генераторы следует рассматривать как устройства для безмашинного преобразования теплоты в электрическую энергию.

Электропроводность газа зависит от степени ионизации. Степень ионизации газа, т. е. отношение числа имеющихся в газе заряженных частиц одного знака (например, ионов) к сумме нейтральных и заряженных частиц одного знака, тем больше, чем выше температура и чем меньше потенциал ионизации атома газа. С увеличением степени ионизации возрастает электропроводность газа (рис. 19.12).

Величину электропроводности газа можно заметно увеличить путем добавления небольшого количества паров вещества с малым потенциалом ионизации, например, цезия. Добавка паров вещества с малым потенциалом ионизации приводит к повышению степени ионизации газа α, определяемой

при малой величине последней, следующим уравнением, вытекающим из формулы Саха:

$$2 \lg \alpha = \lg K - \lg p,$$

где K — зависящая от температуры величина; p — величина, пропорциональная парциальному давлению паров вещества с малым потенциалом ионизации.

Благодаря добавке паров цезия газы будут обладать заметной величиной электропроводности уже при температурах около 2000° С.

Превращение энергии в канале МГД-генератора. Предположим, что электропроводящий газ течет по каналу прямоугольного сечения со стенками ширины a и b и с осью, параллельной оси OX (рис. 19.13). Движение газа предполагается турбулентным, причем поперечное сечение канала изменяется по длине достаточно медленно. В этих условиях можно считать, что каждый из параметров текущего газа имеет во всех точках поперечного сечения канала одно и то же значение, равное его средней величине. Таким образом, течение газа можно рассматривать как квазиодномерное.

Пусть к стенкам канала приложено внешнее поперечное магнитное поле, которое направлено по оси OZ и имеет напряженность $\vec{H}(x)$, и поперечное, параллельное оси OY, электрическое поле с напряженностью $\vec{E}(x)$.

В потоке газа, возникает электрический ток вдоль оси OY, вектор плотности $\vec{j}$ которого равен $\zeta\left(\vec{E} + \frac{1}{C}[\vec{w}\vec{H}]\right)$, т. е.

$$j = \zeta\left(E - \frac{wH}{C}\right),$$

где C — скорость света; ζ — электропроводность.

Электрический ток, будучи выведен из канала, может производить полезную работу во внешней цепи. С единицы массы текущего газа на участке канала длиной dx может быть снята полезная электрическая мощность, равная произведению силы тока $ja\,dx$ на разность потенциалов между электродами (которыми служат боковые стенки канала) Eb деленному на массу протекающего за единицу времени газа $\frac{w}{v}\,ab$ (v — удельный объем газа). Таким образом, снимаемая с участка канала длиной dx в единицу времени электрическая мощность равняется

$$\zeta\left(E - \frac{wH}{C}\right)\frac{Ev}{w}\,dx.$$

Допустим для простоты, что сопротивление трения и теплообмен с внешней средой отсутствуют, т. е. $\xi = 0$ и $q = 0$, а сечение канала постоянно, т. е. $\Omega = \text{const}$. Тогда уравнение течения газа в канале будет иметь вид где

$$\frac{1}{w}(w^2 - kRT)\frac{dw}{dx} = -\frac{k\zeta v H^2}{w}\left(w - \frac{CE}{H}\right)\left(w - \frac{k-1}{k}\cdot\frac{CE}{H}\right), \qquad (19.30)$$

где

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

Условием осуществления генераторного режима течения, при котором во внешнюю цепь отводится полезная мощность, является неравенство $CE/wH < 1$.

Отношение полезной внешней работы, т. е. той доли электроэнергии, которая отдается во внешнюю цепь, ко всей энергии, выделяющейся в канале, равной при отсутствии сил вязкости и подвода теплоты извне сумме отводимой вовне энергии электрического тока и джоулевых потерь, называется *электрическим к. п. д. генератора* $\eta_{ген}$.

Значение электрического к. п. д. генератора

$$\eta_{ген} = \frac{CE}{wH}. \qquad (19.31)$$

При $\eta_{ген} < 1$ каждая из скобок правой части уравнения (19.30) положительна и, следовательно, правая часть уравнения имеет отрицательный знак. Но если правая часть уравнения отрицательна, то при сверхзвуковой скорости течения $w > \sqrt{kRT}$ движение происходит с замедлением, т. е. сопровождается уменьшением кинетической энергии газа и переходом энер-

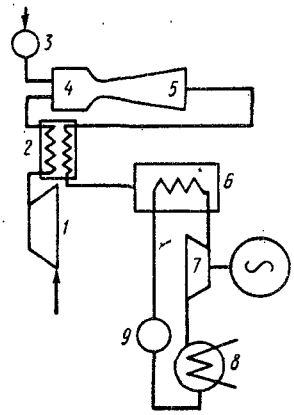


Рис. 19.14. Схема паросиловой установки с МГД-генератором:

1 — компрессор; *2* — подогреватель сжатого воздуха; *3* — топливный насос; *4* — камера сгорания; *5* — сопло и рабочий канал МГД-генератора; *6* — парогенератор; *7* — паровая турбина; *8* — конденсатор; *9* — питательный насос

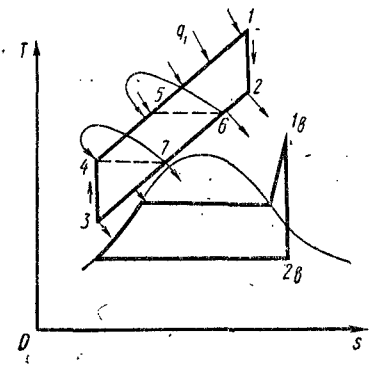


Рис. 19.15. Теоретический цикл паросиловой установки с МГД-генератором:

1—2 — процесс адиабатического расширения продуктов сгорания сначала в сопле, а затем в рабочем канале генератора; *3—4* — процесс сжатия воздуха в компрессоре; *4—5* — процесс регенеративного подогрева воздуха горячими продуктами сгорания; *2—6* и *7—3* — процессы отдачи теплоты рабочему телу паросиловой установки; *5—1* — процесс горения

гии потока в энергию электрического тока, которая отводится во внешнюю цепь в виде полезной работы.

Цикл энергетической установки с МГД-генератором. Ранее отмечалось, что применение МГД-генераторов наиболее целесообразно (если опыт подтвердит эффективность использования МГД-генераторов вообще) в качестве головного звена обычной энергетической (в частности, паросиловой) установки. Это сопряжено с тем, что рабочие температуры в газовом (или, как говорят еще, плазменном) МГД-генераторе составляют 2000° С и более. При температурах ниже этой величины электропроводность газа слишком низка для осуществления процесса.

В жидкометаллических МГД-генераторах рабочие температуры сравнительно низкие, однако при этом возникают другие трудности, главными из которых является разгон жидкости до больших скоростей [1].

На рис. 19.14 и 19.15 изображены схема и теоретический цикл энергетической установки с МГД-генератором открытого типа. В МГД-генераторе полезная внешняя работа производится на нижнем участке процесса *1—2*, после того как прошедшие через сопло газообразные продукты сгорания образуют сверхзвуковой поток газа. В рабочем канале МГД-генератора кине-

[1] Рабочая жидкость получает большую скорость с помощью нагревания вспомогательной (в двухконтурной схеме) или доли рабочей жидкости (в одноконтурной схеме); за счет теплоты нагретой жидкости часть рабочей жидкости испаряется и затем приобретает скорость в двухфазовом сопле.

тическая энергия движущегося с большой скоростью газа в результате взаимодействия с магнитным полем преобразуется в электрическую энергию.

Полезная внешняя работа, производимая МГД-генератором,

$$l'_{МГД} = g_{п.с}(i_1 - i_2),$$

где $g_{п.с}$ — количество газообразных продуктов сгорания, приходящееся на 1 *кг* рабочего тела паросиловой установки.

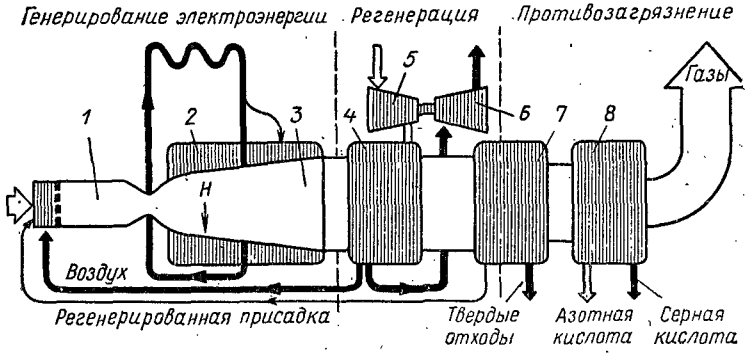


Рис. 19.16. Общая схема энергетической установки с МГД-генератором:

1 — камера сгорания; *2* — магнит; *3* — канал; *4* — воздухоподогреватель; *5* — компрессор; *6* — турбина; *7* — электростатический воздухоочиститель; *8* — химический регенератор

Термический к. п. д. энергетической установки с МГД-генератором

$$\eta_t = \frac{g_{п.с}(i_1 - i_2) + i_{1в} - i_{2в}}{g_{п.с}(i_1 - i_5)} \qquad (19.32)$$

может достигать значений, примерно в 1,5 раза превышающих термический к. п. д. обычных паросиловых установок.

В схемах МГД-генераторов предусматриваются также электрофильтры для улавливания и регенерации ионизирующих присадок и установки для химической регенерации азотной и серной кислоты (рис. 19.16).

ГЛАВА 20. ЦИКЛЫ ХОЛОДИЛЬНЫХ МАШИН И ТЕРМОТРАНСФОРМАТОРОВ

20.1. ХОЛОДИЛЬНЫЙ ЦИКЛ

Во многих случаях требуется поддержание температуры на более низком уровне, чем температура окружающей атмосферы. Для понижения температуры тел ниже температуры окружающей среды и непрерывного поддержания заданной низкой температуры применяются *холодильные машины.* Теплота, отводимая от охлаждаемого тела, воспринимается рабочим телом, называемым обычно холодильным агентом, и передается последним окружающей среде.

Действие холодильных машин основано на совершении рабочим телом (холодильным агентом) обратного кругового процесса (цикла), наиболее совершенным типом которого является обратимый цикл Карно (рис. 20.1).

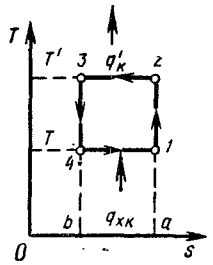


Рис. 20.1. Обратный цикл Карно

В обратном цикле Карно при изотермическом расширении *41* рабочее тело получает от охлаждаемого тела, имеющего низшую температуру t, теплоту q_K, измеряемую площадью *1ab41.* Далее рабочее тело подвергается адиабатическому сжатию *12*, в результате чего температура тела возрастает от t до t' — температуры теплоприемника, которым является окружающая среда.

В изотермическом процессе *23* рабочее тело, находясь в контакте с окружающей средой, отдает ей теплоту q'_K, измеряемую площадью *a23ba.*

В процессе *34* рабочее тело адиабатически охлаждается от температуры t' до t.

В результате обратного цикла теплота отводится от охлаждаемого тела и передается окружающей среде, имеющей более высокую температуру ($t' > t$). Для этого переноса теплоты необходимо затратить внешнюю работу l', измеряемую площадью цикла. Затраченная работа l' превращается в теплоту и передается вместе с отведенной теплотой q окружающей среде, т. е.

$$q + l' = q''.$$

Количество теплоты q, отводимой в холодильной установке от охлаждаемого тела в единицу времени (чаще всего в час), называется *холодопроизводительностью* холодильной установки.

Удельной холодопроизводительностью холодильного агента называется теплота, отводимая от 1 *кг* охлаждаемого тела.

Для характеристики теоретического цикла, при помощи которого осуществляется перенос теплоты от менее нагретого тела к более нагретому, вводят так называемый *холодильный коэффициент цикла*

$$\varepsilon_{теор} = \frac{q}{l'}. \qquad (20.1)$$

Так как

$$q = q'' - l',$$

а отношение l'/q'' представляет собой термический к. п. д. прямого цикла, то при полной обратимости всех процессов цикла между холодильным коэффициентом $\varepsilon_{теор}$ и термическим к. п. д. прямого цикла существует следующая очевидная связь:

$$\varepsilon_{теор} = \frac{1}{\eta_t} - 1. \qquad (20.2)$$

Для обратимого обратного цикла Карно холодильный коэффициент имеет наибольшее значение по сравнению с другими циклами, осуществляемыми в том же интервале температур, и

$$\varepsilon_{\text{К}} = \frac{T}{T' - T}. \tag{20.3}$$

С помощью средних температур выражение для $\varepsilon_{теор}$ может быть приведено к виду

$$\varepsilon_{теор} = \frac{1}{\frac{T^{ср}_{отв}}{T^{ср}_{подв}} - 1}. \tag{20.4}$$

Из уравнения (20.4) видно, что холодильный коэффициент имеет тем большее значение, чем меньше отношение средних температур отвода и подвода теплоты в холодильном цикле. Численное значение $\varepsilon_{теор}$ для циклов холодильных машин при не слишком низкой средней температуре подвода теплоты $T^{ср}_{подв}$ обычно больше единицы и изменяется в зависимости от условий работы машины.

С понижением температуры теплоприемника холодильный коэффициент увеличивается, а с понижением температуры охлаждаемого тела уменьшается.

Более полной термодинамической характеристикой холодильной машины является *действительный холодильный коэффициент*, равный отношению количества отведенной теплоты к действительно затраченной работе:

$$\varepsilon = \frac{q}{l'}. \tag{20.5}$$

Действительный холодильный коэффициент учитывает потери работы из-за необратимости процессов в холодильной установке: чем больше значение ε, тем выше экономичность установки.

Чтобы установить соотношение между действительным и теоретическим холодильным коэффициентом, воспользуемся выражением для приращения энтропии системы цикла:

$$\Delta s^* = -\frac{q}{T} + \frac{q'}{T}.$$

Решив это уравнение относительно q' и подставив найденное значение q'' в уравнение

$$q' = q + l',$$

выражающее первое начало термодинамики, получим

$$l' = q\frac{T' - T}{T} + T'\,\Delta s^*.$$

Так как $q\frac{T'-T}{T}$ — теоретическая работа l'_K, которая должна быть затрачена для отвода теплоты q при обратимом цикле Карно, то $l' = l'_{\text{К}} + T'\Delta s^*$, т. е. действительная работа l' на $T'\Delta s^*$ больше теоретической. Таким образом,

$$\frac{q}{l'} = \frac{T}{T' - T}\left(1 - \frac{T'\,\Delta s^*}{l'}\right)$$

или

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{К}}\left(1 - \frac{T'\,\Delta s^*}{l'}\right). \tag{20.6}$$

Формула (20.6) для ε имеет самое общее значение, т. е. применима и в тех случаях, когда в холодильной установке энергия затрачивается не в виде работы, а в какой-либо другой форме, например в виде теплоты.

В этих случаях в формулу (20.6) вместо затрачиваемой работы l' надо подставить начальную работоспособность l'_0 затрачиваемого количества энергии.

Рассмотрим в качестве примера холодильную установку, действие которой осуществляется за счет затраты теплоты при более высокой температуре T_1, чем температура окружающей среды T', следовательно, и при более высокой, чем температура T охлаждаемого тела. За один цикл в этой установке источник теплоты высокой температуры T_1 отдает теплоту q_1, от охлаждаемого тела отводится теплота q, а окружающая среда получает теплоту q' (причем полезная работа не производится). Работоспособность затрачиваемой теплоты

$$l'_{0q} = q_1 \frac{T_1 - T'}{T_1},$$

поэтому

$$\varepsilon = \frac{q}{l'_{0q}}. \tag{20.7}$$

Воспользовавшись очевидными равенствами

$$q_1 + q = q';$$

$$-\frac{q_1}{T_1} + \frac{q'}{T'} - \frac{q}{T} = \Delta s^*,$$

получим

$$\varepsilon = \frac{T}{T' - T}\left(1 - \frac{T'\,\Delta s^*}{q_1 \dfrac{T_1 - T'}{T_1}}\right). \tag{20.8}$$

Отношение $\frac{q}{q'}$ называют *коэффициентом использования теплоты* ξ.

Так как $q = \varepsilon l'_{0q}$, то $\xi = (l'_{0q}/q_1)\,\varepsilon$, т. е.

$$\xi = \frac{T_1 - T'}{T_1}\varepsilon. \tag{20.9}$$

Так как ξ пропорционален ε, он может применяться для характеристики эффективности некоторых холодильных установок.

20.2. ЦИКЛЫ ХОЛОДИЛЬНЫХ МАШИН

Воздушные холодильные машины. Промышленное получение искусственного холода было впервые осуществлено при помощи воздушной холодильной машины.

Принцип действия воздушной холодильной машины заключается в следующем. Воздух из змеевика, размещенного в охлаждаемом помещении (рис. 20.2), засасывается компрессором *2* и адиабатически сжимается, в результате чего температура его возрастает. Сжатый воздух выталкивается в холодильник *3* и охлаждается водой, после чего поступает в расширительный цилиндр (или детандер) *4*, где расширяется до начального давления, производя при этом полезную работу. При расширении температура воздуха значительно падает, достигая —(60 ÷ 70)° С. Холодный воздух поступает в теплообменник *1*, где, нагреваясь, отнимает теплоту q от охлаждаемого тела.

Теоретический цикл воздушной холодильной машины представлен на рис. 20.3 и 20.4.

Процессы *12*, *23*, *34* и *41* соответствуют последовательно адиабатическому сжатию воздуха в компрессоре, изобарическому охлаждению сжатого воздуха в холодильнике, адиабатическому расширению воздуха в цилиндре и изобарическому нагреванию воздуха при отводе теплоты q от охлажденного тела.

Площадь *a12b* (рис. 20.3) изображает удельную работу, затраченную на сжатие в компрессоре, а площадь *b34a* — удельную работу расширительного цилиндра.

Работа, затрачиваемая в воздушной холодильной машине, равна разности работ сжатия в компрессоре и расширения в детандере.

Холодильный коэффициент этого цикла легко подсчитать, если учесть, что при постоянной теплоемкости воздуха

$$q = c_p (T_1 - T_4);$$
$$q' = c_p (T_2 - T_3);$$
$$l' = q' - q.$$

Так как процессы сжатия *12* и расширения *34* происходят по адиабате при одних и тех же давлениях p_0 и p_1, то

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{T_3}{T_4}.$$

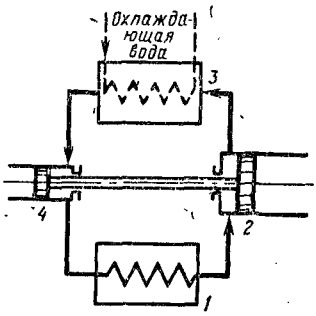


Рис. 20.2. Схема воздушной холодильной машины

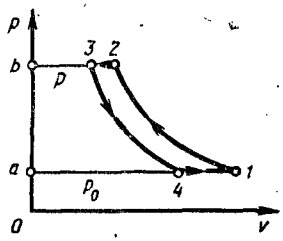


Рис. 20.3. Теоретический цикл воздушной холодильной машины (*p* — *v*-диаграмма)

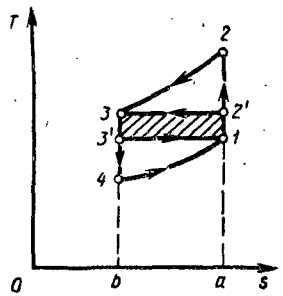


Рис. 20.4. Теоретический цикл воздушной холодильной машины (*T* — *s*-диаграмма)

Поэтому теоретический холодильный коэффициент

$$\varepsilon_{теор} = \frac{q}{l'} = \frac{q}{q'' - q} = \frac{T_1 - T_4}{(T_2 - T_3) - (T_1 - T_4)}$$

или окончательно

$$\varepsilon_{теор} = \frac{T_1}{T_2 - T_1}. \qquad (20.10)$$

Цикл воздушной холодильной машины — необратимый цикл.

Вполне обратимый цикл в интервале температур $T_1 - T_3$ имеет вид *12'33'1* (рис. 20.4). Этот цикл является при данных условиях идеальным циклом, с которым и должен сравниваться теоретический цикл *1234* воздушной холодильной машины.

Как следует из рис. 19.4, холодопроизводительность обратного цикла Карно, осуществляемого теми же источниками теплоты, что и цикл воздушной холодильной машины, численно равна площади *1ab3'1* и больше холодопроизводительности цикла воздушной холодильной машины на величину площади *143'1*; затраченная работа в цикле Карно, измеряемая заштрихованной площадью *13'32'1*, меньше работы цикла воздушной холодильной машины на сумму площадей *143'1* и *2'232*.

Холодильный коэффициент обратного цикла Карно *12'33'1*

$$\varepsilon_K = \frac{T_1}{T_3 - T_1}.$$

Так как T_3 всегда меньше T_2, то

$$\varepsilon_в < \varepsilon_K,$$

т. е. при одинаковых температурах t_3 и t_1 теплоотдатчика и теплоприемника холодильный коэффициент теоретического цикла воздушной холодильной машины вследствие необратимости процесса теплообмена меньше холодильного коэффициента цикла Карно.

Например, для воздушной холодильной машины при начальном давлении $p_0 = 1$ *бар*, давлении в конце сжатия $p = 5$ *бар* и температуре охлаждаемого помещения $t_1 = 0$ °С температура в конце сжатия составляет $t_2 = 162$ °С, а теоретический холодильный коэффициент $\varepsilon_в = 1{,}68$.

Если принять, что температура охлаждающей воды $t_3 = 20$ °С, то холодильный коэффициент соответствующего цикла Карно $\varepsilon_К = 13{,}65$.

Столь большое различие в значениях холодильных коэффициентов указывает на малую эффективность цикла воздушной холодильной машины по сравнению с наивыгоднейшим холодильным циклом — обратным циклом Карно.

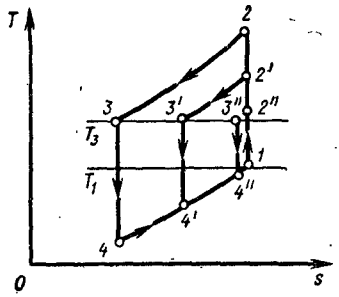


Рис. 20.5. Теоретические циклы воздушной холодильной машины с заданными значениями T_1 и T_3

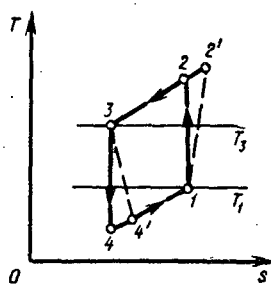


Рис. 20.6. К определению холодильного коэффициента действительного цикла

Из рис. 20.4 ясно, что внешнюю необратимость воздушного холодильного цикла можно понизить (и, следовательно, повысить холодильный коэффициент цикла), уменьшив при заданных температурах источников теплоты температуру конца процесса адиабатического сжатия T_2, т. е. понизив степень увеличения давления в компрессоре.

Воспользовавшись выражением (20) для холодильного коэффициента теоретического цикла через средние температуры

$$\varepsilon_{теор} = \frac{1}{\dfrac{T^{ср}_{отв}}{T^{ср}_{подв}} - 1},$$

легко убедиться, что среди изображенных на рис. 20.5 теоретических циклов воздушной холодильной машины, имеющих заданные температуры источников теплоты T_1 и T_3, наибольшим холодильным коэффициентом обладает самый узкий цикл *12"3"4"1*, отношение средних температур отвода и подвода теплоты в котором приближается к отношению для соответствующего цикла Карно.

Однако на практике циклы, подобные циклу *12"3"4"1*, не применяются вследствие малых значений действительного холодильного коэффициента ε.

Действительный цикл холодильной машины изображен на рис. 20.6 контуром *12'34'1*; теоретический цикл (без потерь в компрессоре и детандере) изображается контуром *12341*.

В действительном цикле теплота, отводимая от охлаждаемого помещения,

$$q = c_p (T_1 - T_{4'}),$$

в то время как в теоретическом цикле отводится теплота

$$q_{теор} = c_p (T_1 - T_4).$$

Отводимую теплоту q можно выразить через теоретический холодильный коэффициент $\varepsilon_{теор}$ и затраченную работу в теоретическом цикле $l_{теор}$:

$$q = \frac{T_1 - T_{4'}}{T_1 - T_4} \varepsilon_t - l'.$$

Подставив это значение q в уравнение (20.5), получим

$$\varepsilon = \varepsilon_{теор} \frac{l'}{l} \cdot \frac{T_1 - T_{4'}}{T_1 - T_4}.$$

Последнее выражение можно преобразовать, выразив все входящие в него величины через температуры T_1, T_2, T_3. В частности, температуру $T_{4'}$ можно выразить через температуру T_4 из очевидного соотношения

$$(T_3 - T_{4'}) = (T_3 - T_4)\, \eta_{дет}.$$

После преобразования получим для ε следующее окончательное выражение:

$$\varepsilon = \frac{\frac{y-1}{\alpha-1}\eta_К - \frac{y}{x}\eta_{дет}\eta_К}{\frac{y}{x}\eta_{дет}\eta_К - 1}, \qquad (20.11)$$

где

$$y = \frac{T_3}{T_1}; \qquad x = \frac{T_2}{T_1}.$$

Из уравнения (20.11) следует, что действительный холодильный коэффициент цикла обращается в нуль при условии

$$\frac{x}{x-1} = \frac{y}{y-1}\eta_{дет},$$

которое имеет решение для тех случаев, когда

$$\eta_{дет} > \frac{y-1}{y}.$$

Допустим, что температуры T_1 и T_3 заданы, и примем для упрощения, что $\eta_{дет}$ и $\eta_К$ не зависят от отношения давления в детандере и компрессоре; тогда среди циклов с различными x, т. е. различными температурами конца адиабатического сжатия t_2, имеется цикл с максимальным действительным холодильным коэффициентом.

Максимум ε, а следовательно, и оптимальная величина температуры T_2 определяются уравнением (20.11) из условия $(\partial\varepsilon/\partial x) = 0$. На рис. 20.7 приведена зависимость действительного холодильного коэффициента цикла воздушной холодильной машины от отношения температур T_2/T_1. График построен для следующих значений параметров:

$$\frac{T_3}{T_1} = 1{,}25; \quad \eta_К = 0{,}8 \quad \eta_К \eta_{дет} = 0{,}7.$$

Из уравнения (20.11), далее, следует, что для трех изображенных на T — s-диаграмме (рис. 20.8) циклов с одинаковым теоретическим холодильным коэффициентом, но разной «шириной» цикла будет иметь место следующее соотношение между действительными холодильными коэффициентами:

$$\varepsilon < \varepsilon' < \varepsilon'',$$

где ε, ε' и ε'' — действительные холодильные коэффициенты соответственно циклов *12341*; *123'4'1* и *123''4''1*.

Этот результат очевиден, так как при переходе от цикла *12341* к циклу *123'4'1* и т. д. значение x остается постоянным, тогда как величина y

уменьшается, что согласно уравнению (20.11) должно вызвать увеличение действительного холодильного коэффициента.

Вообще для холодильных циклов справедливо то же правило, что и для прямых циклов; внутренняя необратимость процессов сжатия и расширения тем меньше сказывается на величине действительного холодильного коэффициента, чем больше отношение работы сжатия к работе расширения.

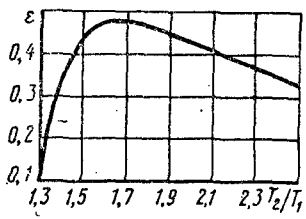


Рис. 20.7. Зависимость холодильного коэффициента ε холодильной воздушной машины от отношения температур T_2/T_1

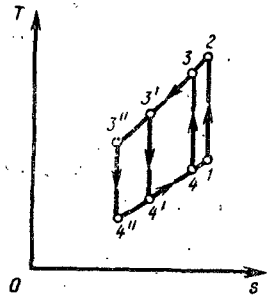


Рис. 20.8. Циклы с разными значениями ε

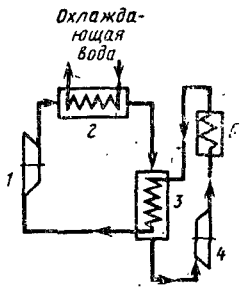


Рис. 20.9. Схема холодильной воздушной машины с регенерацией теплоты

Нужно, однако, иметь в виду, что при заданных температурах источников теплоты (T_3 и T_1) расширение цикла связано с повышением температуры T_2, т. е. с уменьшением теоретического холодильного коэффициента. Поэтому при расширении цикла в указанных условиях на действительный коэффициент оказывают влияние два противоположно действующих фактора, что и вызывает появление максимума на кривой зависимости ε от T_2/T_1 (см. рис. 20.7).

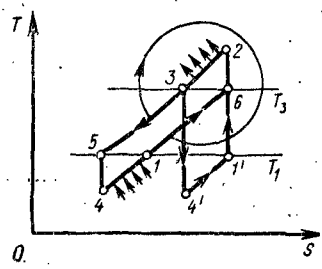


Рис. 20.10. Теоретический цикл холодильной воздушной машины с регенерацией теплоты

Необратимость цикла воздушной холодильной машины, обусловленная необратимым теплообменом, может быть несколько уменьшена применением регенерации теплоты.

Схема холодильной машины с турбокомпрессором и регенерацией теплоты приведена на рис. 20.9. Воздух, сжатый в турбокомпрессоре *1* и охлажденный в холодильнике *2*, поступает в регенератор *3*, где его температура дополнительно понижается. Охлажденный воздух расширяется в детандере *4*, вследствие чего охлаждается еще больше, и затем подается в охлаждаемое помещение *5*. Отняв теплоту от охлаждаемого помещения, воздух поступает в регенератор *3*, имея температуру, еще достаточно низкую для того, чтобы охладить воздух, поступающий из холодильника *2*.

Теоретический цикл холодильной установки с предельной регенерацией изображен на рис. 20.10. *Линия 62* соответствует адиабатическому сжатию воздуха в турбокомпрессоре, *23* — охлаждению воздуха в холодильнике, *35* — охлаждению в регенераторе, *54* — расширению воздуха в турбодетандере, *41* — нагреванию холодного воздуха теплотой, отдаваемой в охлаждаемом помещении, *162* — нагреванию холодного воздуха в регенераторе.

Так как в рассматриваемом случае

$$q = c_p (T_1 - T_4) = c_p (T_5 - T_4);$$

$$l' = c_p (T_2 - T_3) - c_p (T_1 - T_4) = c_p (T_5 - T_4);$$

$$\frac{T_2}{T_6} = \frac{T_5}{T_4},$$

то теоретический холодильный коэффициент предельно-регенеративного воздушного холодильного цикла *623546*

$$\varepsilon_{теор}^{рег} = \frac{T_1}{T_2 - T_1}. \qquad (20.12)$$

Полученное значение для $\varepsilon_{теор}^{рег}$ совпадает со значением теоретического холодильного коэффициента воздушного цикла *1'234'1'* без регенерации, имеющего те же температуры T_1, T_2, T_3 и равную холодопроизводительность.

Однако цикл без регенерации *1'234'1* с теми же температурами T_1, T_2 и T_3, что и цикл *62546* с регенерацией, оказывается значительно более узким; т. е. отношение работы сжатия к работе расширения в нем меньше, и, следовательно, его действительный холодильный коэффициент ниже, чем в цикле с регенерацией.

Кроме того, при уменьшении температуры T_2 в цикле без регенерации теоретический холодильный коэффициент цикла, как было показано, возрастает, а действительный холодильный коэффициент сначала растет, а затем убывает (так как уменьшается отношение работы сжатия к работе расширения).

В регенеративном цикле понижение температуры T_2 вызывает увеличение как теоретического, так и действительного холодильных коэффициентов, так как отношение работы сжатия к работе расширения при этом стремится не к единице, а к величине T_3/T_1, большей единицы.

Таким образом, регенерация в обратных циклах позволяет улучшить теоретический цикл (так же как и в прямых циклах) и одновременно увеличить действительный холодильный коэффициент.

Однако в регенеративных циклах выбирать температуру слишком близкой к T_3 нецелесообразно, так как при этом сильно сказываются потери вследствие несовершенства регенерации и, кроме того, получается весьма малая удельная холодопроизводительность цикла, в результате чего для получения сколько-нибудь значительной холодопроизводительности в единицу времени требуется весьма большой расход холодильного агента.

Следует отметить, что у воздушных холодильных машин из-за малой теплоемкости воздуха удельная холодопроизводительность незначительна что является существенным недостатком поршневых машин этого типа.

В турбомашинах большие объемы циркулирующего воздуха перестают быть препятствием для его использования.

Поэтому применение воздушных холодильных машин с регенеративным циклом при наличии высокоэкономичных турбокомпрессоров и турбодетандеров может оказаться перспективным, особенно в установках большой мощности.

Паровые компрессионные холодильные машины. В качестве рабочих веществ (холодильных агентов) в паровых холодильных машинах могут быть использованы вещества с технически допустимым давлением насыщенных паров во всем диапазоне температур цикла. Хороший холодильный агент должен иметь большую величину теплоты парообразования и достаточно высокую критическую температуру. Наиболее часто используются в качестве холодильных агентов хлористый метил CH_3Cl, углекислый газ CO_2 и особенно аммиак NH_3, который применяется главным образом в холодильных машинах с поршневыми компрессорами для получения температур не ниже —65° С.

Перспективными холодильными агентами являются так называемые *фреоны* — фторхлорпроизводные углеводородов типа $C_mH_xF_yCl_z$. Число возможных фторхлорпроизводных чрезвычайно велико, причем многие из них в настоящее время синтезируются в достаточных количествах. Температура кипения фреонов при атмосферном давлении в зависимости от их

химического состава изменяется в широком интервале, что дает возможность применять их в холодильной технике для самых различных целей.

Особенностью цикла компрессионной паровой холодильной машины по сравнению с циклом воздушной холодильной машины является использование рабочего вещества в обеих фазах — жидкой и газообразной, что делает принципиально возможным осуществление обратного цикла.

Схема паровой компрессионной холодильной машины приведена на рис. 20.11, где *1* — испаритель; *2* — компрессор; *3* — конденсатор; *4* — расширительный цилиндр.

На рис. 20.12 представлен теоретический цикл паровой компрессионной холодильной машины.

Процесс *41* представляет собой испарения жидкого холодильного агента при температуре T_1 и давлении p_1 за счет теплоты охлаждаемого тела. Состояние влажного пара, засасываемого компрессором, характеризуется точкой *1*. Компрессор сжимает пар адиабатически по линии *12*. Состояние

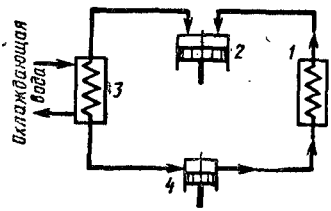


Рис. 20.11. Схема паровой компрессионной холодильной машины

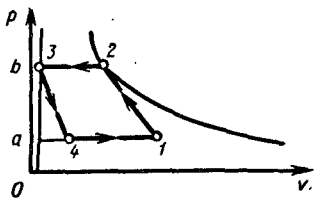


Рис. 20.12. Теоретический цикл паровой компрессионной холодильной машины (с насыщенным паром)

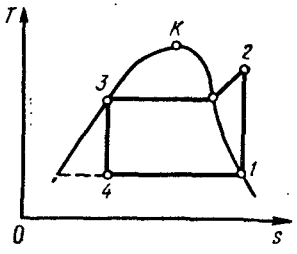


Рис. 20.13. Теоретический цикл паровой компрессионной машины (с перегретым паром)

в точке *2* соответствует сухому насыщенному пару, а в некоторых циклах влажному или перегретому пару (рис. 20.13).

Сжатый холодильный агент поступает далее в конденсатор, где осуществляется процесс отдачи теплоты (линии *23*) при постоянном давлении p_3 и соответствующей ему температуре T_3.

Адиабатическое расширение жидкости по линии *34* требует наличия расширительного цилиндра.

Холодильный коэффициент рассмотренного теоретического цикла, понятно, совпадает с таковым для цикла Карно:

$$\varepsilon_{теор} = \frac{T_1}{T_3 - T_1}.$$

Работа, затрачиваемая на охлаждение, равняется разности работы $i_2 - i_1$ привода в компрессоре и работы $i_3 - i_4$, получаемой в расширительном цилиндре.

Теоретический цикл реальной холодильной паровой компрессионной машины несколько отличается от обратного цикла Карно, что объясняется сложностью конструктивного выполнения и эксплуатации отдельных элементов машины, работающей по циклу Карно. Эти отличия заключаются в следующем.

В паровой компрессионной холодильной машине расширительный цилиндр отсутствует. Вместо расширения в цилиндре пар дросселируется регулирующим (дроссельным) вентилем, причем изменением степени открытия регулирующего вентиля устанавливается поступление в испаритель определенного количества холодильного агента в соответствии с заданной холодопроизводительностью. Замена расширительного цилиндра дроссельным вентилем значительно упрощает устройство машины, а дополнительные потери, вызванные наличием дросселя, оказываются незначительными вследствие

большой величины отношения теоретической работы сжатия и расширения в исходном цикле Карно.

Перед подачей в компрессор влажный пар сепарируется до состояния сухого насыщенного пара, так что процесс сжатия происходит в области перегретого пара. Благодаря этому холодопроизводительность машины увеличивается.

В тех случаях, когда степень повышения давления p_2/p_1 оказывается слишком большой (как, например, при производстве твердого CO_2), применяют многоступенчатое сжатие.

При замене расширительного цилиндра дроссельным вентилем расширение происходит по необратимой адиабате, причем значения энтальпий i_3 и i_5 в начале и конце процесса одинаковы (рис. 20.14). Так как при адиабатическом дросселировании полезная работа не производится, в результате замены расширительного цилиндра дроссельным вентилем имеет место потеря работы

$$\Delta l' = i_3 - i_4,$$

равная работе расширения пара в расширительном цилиндре. На эту же величину возрастает затрачиваемая на привод машины внешняя работа.

«Потерянная» работа превращается в теплоту и воспринимается холодильным агентом. Вследствие этого холодопроизводительность машины уменьшается от значения $i_1 - i_4$ до $i_1 - i_5$, т. е. на величину $i_5 - i_4 = i_3 - i_4$.

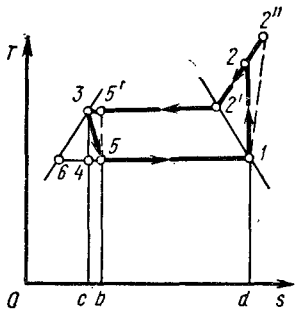


Рис. 20.14. Действительный цикл паровой компрессионной холодильной машины

Таким образом, потеря работы в дроссельном вентиле приводит к равной ей по величине потере холодопроизводительности машины.

Холодопроизводительность q паровой компрессионной холодильной машины с дроссельным вентилем изображается площадью *15bd1*, а затрачиваемая работа, равная работе компрессора, площадью *122'361*. Площадь *45bc4* изображает потерю холодопроизводительности, а также потерю работы.

Теоретический холодильный коэффициент паровой компрессионной машины с расширительным цилиндром

$$\varepsilon_{теор} = \frac{i_1 - i_4}{(i_2 - i_1) - (i_3 - i_4)}.$$

Разность энтальпий в точках *1* и *4* равна $(1 - x_4)\, r_1$. Чтобы найти x_4, воспользуемся уравнением (8.73), согласно которому

$$ds' + d\frac{xr}{T} = 0.$$

В результате интегрирования получим

$$s'_3 - s'_6 = \frac{x_4 r_1}{T_1}.$$

Имея в виду, что

$$s'_3 = s''_{2'} - \frac{r_3}{T_3};$$

$$s''_{2'} - s''_1 = \int_{T_1}^{T_3} \frac{c''}{T}\, dT;$$

$$s''_1 - s'_6 = \frac{r_1}{T},$$

находим

$$i_1 - i_4 = (1 - x_4)\, r_1 = T_1 \left(\frac{r_3}{T_3} - \int_{T_1}^{T_3} \frac{c''}{T}\, dT \right).$$

С другой стороны,

$$(i_2 - i_1) - (i_3 - i_4) = (i_2 - i_3) - (i_1 - i_4) = r_3 + \int_{T_3}^{T_2} c_p\, dT - (i_1 - i_4).$$

Подставив сюда найденное ранее значение $i_1 - i_4$, получим

$$(i_2 - i_1) - (i_3 - i_4) = r_3 \left(1 - \frac{T_1}{T_3}\right) + T_1 \int_{T_1}^{T_3} \frac{c''}{T}\, dT + \int_{T_3}^{T_2} c_p dT.$$

Таким образом,

$$\varepsilon_{теор} = \frac{\dfrac{r_3}{T_3} - \displaystyle\int_{T_1}^{T_3} \frac{c''}{T}\, dT}{r_3 \left(\dfrac{1}{T_1} - \dfrac{1}{T_3} \right) + \displaystyle\int_{T_1}^{T_3} \frac{c''}{T}\, dt + \frac{1}{T_1} \int_{T_3}^{T_2} c_p\, dT}.$$

Если воспользоваться средним значением теплоемкости насыщенного пара в интервале температур $T_1 - T_3$, а теплоемкость c_p перегретого пара считать постоянной, то выражение для $\varepsilon_{теор}$, учитывая сравнительно небольшое различие в температурах T_1 и T_3, можно привести к следующему виду:

$$\varepsilon_{теор} = \varepsilon_К \frac{К1'' - \dfrac{1}{\varepsilon_К}}{К1'' - 1 - \varepsilon_К \dfrac{T_3}{T_1} (T_2 - T_3) \dfrac{c_p}{c''}}, \qquad (20.13)$$

где $К1''$ — число Клаузиуса $r/c''T$ для насыщенного пара, отнесенное к температуре T_3.

Из выражения (20.13) видно, что при больших числах $К1''$ Клаузиуса значение $\varepsilon_{теор}$ приближается к $\varepsilon_К$. Но $К1''$ тем больше, чем больше теплота парообразования r и чем меньше теплоемкость насыщенного пара c''.

Действительный холодильный коэффициент паровой компрессионной машины, в которой расширительный цилиндр заменен дроссельным вентилем,

$$\varepsilon = \frac{i_1 - i_5}{i_2'' - i_1}.$$

Паровая компрессионная холодильная машина имеет по сравнению с воздушной ряд преимуществ, главнейшими из которых являются: более высокий холодильный коэффициент, отсутствие расширительного цилиндра (детандера), большие удельные холодопроизводительности, т. е. малый объемный расход рабочего вещества, и, следовательно, малые габариты машины.

Исходя из уравнения (20.13) можно сформулировать основные требования к рабочему веществу паровых холодильных машин. Для того чтобы холодильный коэффициент был высоким, необходимо, чтобы число Клаузиуса было возможно бо́льшим, теплота парообразования r была велика, а теплоемкость насыщенного пара c'' мала. Кроме того, желательно, чтобы теплоемкость жидкой фазы c' была мала, а упругость насыщенного пара быстро возрастала с температурой T; при этих условиях относительная потеря полезной внешней работы в дроссельном вентиле будет незначительной.

Величина r в рабочем интервале температур будет тем больше, чем выше по сравнению с рабочими температурами критическая температура вещества. С ростом $T_{кр}$ уменьшается также c', а в некоторой степени и c''. Поэтому относительно высокая критическая температура является важнейшим условием для рабочего вещества паровых холодильных машин.

Весьма подходящими для использования в паровых холодильных машинах являются вещества, у которых теплоемкость c'' насыщенного пара переходит через нуль (рис. 20.15). В этом случае максимальная холодопроизводительность будет достигаться без перехода в область перегретого пара. Вблизи точки $c'' = 0$ число Клаузиуса для насыщенного пара велико, и поэтому $\varepsilon_{теор}$ практически равняется ε_K.

Кроме этих термодинамических требований, которым вещество должно отвечать, оно также должно быть сравнительно недорогим, неядовитым, неагрессивным по отношению к конструкционным материалам и т. д.

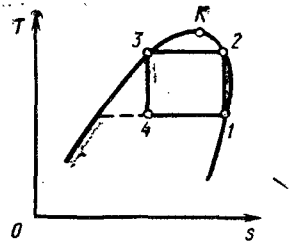


Рис. 20.15. Кривая фазового оптимального холодильного агента

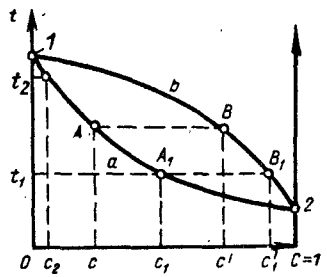


Рис. 20.16. Фазовая диаграмма двойного раствора

Понятно также, что упругость насыщенных паров в рабочем интервале температур не должна быть высокой.

Абсорбционные холодильные машины. В воздушных, парокомпрессионных и пароэжекторных холодильных машинах сжатия холодильного агента, необходимое для переноса теплоты на более высокий температурный уровень, осуществляется механическим компрессированием.

В абсорбционной холодильной машине повышение давления рабочего тела достигается так называемой *термохимической компрессией*, для чего требуется затрата теплоты при температуре более высокой, чем температура окружающей среды.

Рабочим веществом в абсорбционной машине служит раствор двух полностью растворимых один в другом веществ с резко различными температурами кипения. При этом легкокипящее вещество является холодильным агентом, а вещество с более высокой температурой кипения — абсорбентом. Как известно, температура кипения бинарного раствора при заданном давлении зависит от концентрации раствора.

Фазовая диаграмма состояния бинарного (двойного) раствора приведена на рис. 20.16, где c — концентрация холодильного агента; температуры в точках *1* и *2* представляют собой температуры кипения соответственно чистого абсорбента и чистого холодильного агента. Пограничная кривая *1a2b1* изображает равновесие состояния системы при наличии жидкой и газообразной фаз. Нижняя ветвь *1a2* соответствует жидкой фазе, а верхняя ветвь *1b2* — газообразной фазе (насыщенному пару) при равновесном сосуществовании обеих фаз.

Пусть состояние кипящей жидкости раствора соответствует точке A на кривой *1a2*, тогда состояние пара, находящегося в равновесии с жидкостью, характеризуется точкой B на кривой *1b2*, т. е. при кипении раствора, концентрация которого c, образуется раствор, имеющий по сравнению с исходным, более высокую концентрацию легкокипящего компонента.

Если в испарителе, помещенном в охлажденном помещении, образуется насыщенный пар с высокой концентрацией c_1', состояние которого изображается точкой B_1, то этот пар может находиться в равновесии с кипящей жидкостью, имеющей концентрацию c_1. По отношению к жидкости с меньшей концентрацией $c_2 < c_1$, кипящей при температуре t_2, этот пар является переохлажденным, поэтому при соприкосновении их начнется конденсация пара, следствием которой будет полное поглощение или абсорбция пара жидкостью. При этом теплота конденсации будет отводиться при температуре жидкости t_2 более высокой, чем температура пара t_1. В результате теплота будет переходить от тела менее нагретого (пара высокой концентрации) к телу более нагретому (к жидкости низкой концентрации).

Этот процесс в соответствии со вторым началом термодинамики должен сопровождаться некоторым компенсирующим процессом. В абсорбционной холодильной машине, как это будет ясно из дальнейшего, таким компенсирующим процессом является переход определенного количества теплоты от тела с более высокой температурой, чем t_2, к телу с более низкой температурой, т. е. передача некоторого количества теплоты окружающей среде.

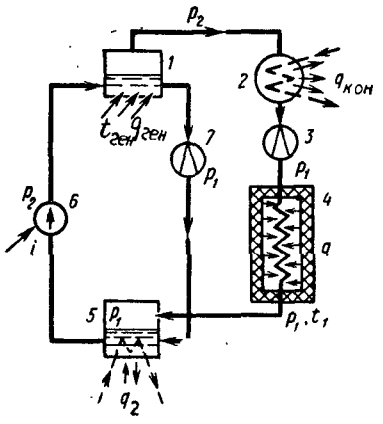


Рис. 20.17. Схема абсорбционной холодильной машины

Основные элементы абсорбционной машины (парогенератор с конденсатором и абсорбером) предназначены для непрерывного воспроизводства жидкости высокой концентрации, поступающей затем в испаритель на парообразование, и жидкости низкой концентрации, служащей для абсорбции (поглощения) концентрированного пара.

В соответствии со сказанным принципиальная схема абсорбционной машины имеет вид, приведенный на рис. 20.17.

Пар высокой концентрации образуется вследствие кипения жидкости малой концентрации в парогенераторе *1* при давлении p_2 более высоком, чем давление в испарителе и абсорбере. Для испарения жидкости к генератору подводится теплота $q_{ген}$ при температуре $t_{ген}$, которая должна быть не ниже температуры кипения при данном давлении и данной концентрации и во всяком случае больше температуры t' окружающей среды.

Пар высокой концентрации поступает в конденсатор *2*, где конденсируется, отдавая теплоту $q_{кон}$ охлаждающей воде, имеющей температуру t' окружающей среды. Образовавшаяся жидкость высокой концентрации дросселируется в регулирующем вентиле *3* от давления p_2 до давления p_1. При дросселировании температура жидкости понижается до температуры более низкой, чем температура в охлаждаемом помещении.

После этого жидкость поступает в находящийся в охлаждаемом помещении испаритель *4*. Вследствие того что температура жидкости меньше температуры охлаждаемого помещения, жидкость испаряется, поглощая теплоту q помещения. Образующийся при этом пар с температурой t_1 и давлением p_1 поступает из испарителя в абсорбер *5*, где абсорбируется при температуре $t' > t_1$, отдавая теплоту абсорбции q_2 охлаждающей воде.

При кипении жидкости в генераторе концентрация холодильного агента в жидкости понижается, а в абсорбере вследствие поглощения концентрированного пара, наоборот, повышается. Чтобы поддержать неизменную концентрацию в обоих аппаратах, осуществляется циркуляция жидкости при помощи насоса *6* или естественным путем вследствие разности плотностей растворов разной концентрации.

При движении из генератора в абсорбер жидкость дросселируется регулирующим вентилем 7.

Так как энергия в абсорбционной холодильной машине затрачивается в виде теплоты (работа, затрачиваемая на привод насоса, незначительна, то эффективность действия абсорбционной машины характеризуется чаще всего коэффициентом использования теплоты ξ, равным, согласно выражениям (20.9) и (20.8),

$$\xi = \frac{q}{q_{ген}} = \frac{T_1}{T_{ген}} \cdot \frac{T_{ген} - T'}{T' - T_1} \left(1 - \frac{T_{ген} T_2 \Delta s^*}{q_{ген} (T_{ген} - T')}\right).$$

Максимальный коэффициент использования теплоты соответствует $\Delta s^* = 0$, т. е. вполне обратимому циклу:

$$\xi_{max} = \frac{T_1 (T_{ген} - T')}{T_{ген} (T' - T_1)}. \qquad (20.14)$$

Вследствие необратимости процессов в реальной машине действительный коэффициент использования теплоты значительно меньше ξ_{max}.

Так, например, для реальной холодильной машины, использующей в качестве рабочего вещества водоаммиачный раствор и работающей в указанном интервале температур, коэффициент использования теплоты составляет 0,17—0,5, действительный холодильный коэффициент — 0,47—0,41 и коэффициент использования энергии — 0,1—0,34.

Несмотря на сравнительное несовершенство с точки зрения термодинамики, абсорбционные холодильные машины получили большое распространение вследствие простоты изготовления и невысокой стоимости.

Число рабочих веществ, применяемых в абсорбционных машинах, достаточно велико, однако наиболее употребительным является водоаммиачный раствор, в котором вода служит абсорбентом, а аммиак — холодильным агентом.

20.3. ТРАНСФОРМАТОРЫ ТЕПЛОТЫ (ТЕРМОТРАНСФОРМАТОРЫ)

Коэффициент преобразования теплоты. Многие технологические процессы требуют теплоты различной температуры.

До недавнего времени единственный способ получения теплоты для технологических нужд, а также для целей отопления состоял в сжигании топлива и передаче теплоты от горячих продуктов сгорания или непосредственно телу, участвующему в процессе, или промежуточному теплоносителю (чаще всего воде). При этом горячие газы имеют температуру порядка 1000° С и выше, а рабочее вещество — всегда значительно более низкую температуру, вследствие чего теплообмен происходит необратимо и сопровождается потерей работоспособности.

Принципиально возможно, располагая некоторым количеством теплоты при высокой температуре, получить без затраты работы большее количество теплоты при более низкой температуре с работоспособностью, равной работоспособности начального количества теплоты. Для этого достаточно осуществить обратимый прямой цикл Карно между источником теплоты высокой температуры и окружающей средой, в результате которого за счет теплоты q_1 будет получена полезная внешняя работа $l' = q_1 \frac{T_1 - T'}{T_1}$; затратив эту работу в обратном обратимом цикле между температурами T' и T_2, получим при температуре T_2 количество теплоты

$$q_2 = \frac{l'}{\frac{T_2 - T'}{T_2}}.$$

Подставив сюда значение l', получим

$$q_2 \frac{T_2 - T'}{T_2} = q_1 \frac{T_1 - T'}{T_1}, \qquad (20.15)$$

т. е. работоспособность количеств теплоты q_1 и q_2 одинакова; при этом из окружающей среды поглощается теплота в количестве $q_2 - q_1$.

Следовательно, затратив q_1 *дж* теплоты при температуре T_1, можно получить q_2 теплоты при температуре T_2, обладающей той же самой работоспособностью; при этом, если T_2 меньше, чем T_1, то q_2 больше, чем q_1, и наоборот. В этом смысле можно сказать, что q_1 *дж* теплоты при температуре T_1 эквивалентны q_2 *дж* при температуре T_2, т. е.

$$q_1\psi_{1,2} = q_2, \tag{20.16}$$

где коэффициент пропорциональности $\psi_{1,2}$ называется *теоретическим коэффициентом преобразования теплоты* от температуры T_1 к температуре T_2.

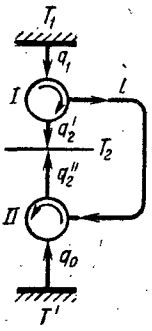


Рис. 20.18. Схема термотрансформатора

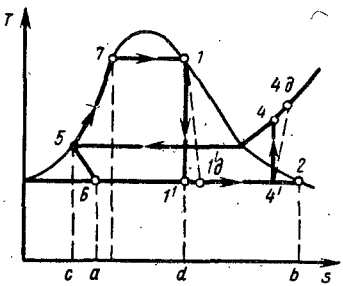


Рис. 20.19. Теоретический цикл понижающего термотрансформатора

На основании уравнения (20.15)

$$\psi_{1,2} = \frac{1-\frac{T'}{T_1}}{1-\frac{T'}{T_2}} = \frac{T_2}{T_1}\cdot\frac{T_1-T'}{T_2-T'}. \tag{20.17}$$

Чтобы дать представление о порядке величины коэффициента преобразования теплоты, укажем, что при $t_1 = 1000°$ С, $t_2 = 50°$ С и $t' = 0°$ С коэффициент ψ_{1-2} равен примерно 5. Это означает, что для получения 5 *дж* теплоты при 50° С достаточно затратить лишь 1 *дж* при температуре 1000° С. В обычной же отопительной установке 1 *дж* теплоты при высокой температуре переходит в такое же количество теплоты. Из этого следует, что с термодинамической точки зрения отопительная установка, передающая теплоту от источника с температурой 1000° С непосредственно (необратимо) к источнику с температурой 50° С, в 5 раз менее экономична, чем обратимая теплообразующая установка.

Из уравнения (20.16), далее следует, что при $T_1 \to \infty$

$$\psi_{\infty,2} = \frac{T_2}{T_2 - T'}.$$

Термотрансформатор. Устройство, позволяющее осуществлять прямой и обратный циклы передачи теплоты от источника с одной температурой к источнику с другой температурой, получило название *термотрансформатора*. Если термотрансформатор предназначен для получения теплоты при более низкой температуре, чем исходная, то он называется *понижающим*. Получение теплоты при более высокой температуре, чем исходная, возможно при помощи *повышающего термотрансформатора*. Если термотрансформатор предназначен для одновременного получения теплоты при более низкой и при более высокой температурах, чем исходная, то он называется *термотрансформатором смешанного типа*.

Цикл всякого термотрансформатора представляет собой в общем случае сочетание прямого и обратного циклов. Наибольшая величина коэффициента преобразования теплоты будет достигаться в том случае, когда прямой и обратный циклы представляют собой обратные циклы Карно.

На рис. 20.18 изображена схема, а на рис. 20.19 цикл понижающего термотрансформатора в координатах T—s. Отбираемая от источника с температурой T_1 теплота q_1 затрачивается на совершение работы l' в двигателе I. Теплоприемником для двигателя служит источник теплоты с температурой T_2, к которой должна быть преобразована теплота q_1).

Этот источник в результате цикла получает от рабочего тела двигателя I теплоту q_2. Работа, производимая двигателем, затрачивается на привод холодильной машины II, для которой теплоотдатчиком служит окружающая среда, а теплоприемником тот же источник с температурой T_2. Используя работу l', холодильная машина отбирает от окружающей среды теплоту q_0 и отдает источнику с температурой T_2 теплоту q_2''.

Таким образом, получаемое источником с температурой t_2 полное количество теплоты

$$q_2 = q_2' + q_2''.$$

Величины q_2' и q_2'' могут быть вычислены из рассмотрения циклов двигателя и холодильной машины II.

Так как цикл двигателя представляет собой цикл Карно, то его термический к. п. д.

$$\eta_t' = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

Следовательно,

$$l' = q_1\left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right);$$

$$q_2' = q_1 - l' = q_1\frac{T_2}{T_1}.$$

Полное количество теплоты q_2, полученное источником теплоты с температурой T_2 и равное сумме q_2' и q_2'', составит

$$q_2 = q_1\left[\frac{T_2}{T_1} + \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right)\frac{T_2}{T_2 - T_1}\right] = q_1\frac{T_2}{T_1}\cdot\frac{T_1 - T'}{T_2 - T'}.$$

Отсюда находим коэффициент преобразования теплоты ψ_{1-2}, равный по определению q_2/q_1, т. е.

$$\psi_{1,2} = \frac{T_2}{T_1}\cdot\frac{T_1 - T_0}{T_2 - T_0},$$

чего и следовало ожидать на основании уравнения (20.17).

Необходимо отметить, что холодильная машина, входящая в состав термотрансформатора, используется в данном случае с иной целью. Действительно, обычно холодильная машина предназначена для отвода теплоты от тела, имеющего температуру более низкую, чем температура окружающей среды; теплоприемником у обычной холодильной машины служит окружающая среда. Холодильная же машина в рассматриваемой схеме отбирает теплоту от окружающей среды, причем теплоприемником для нее является источник теплоты с температурой T_2 более высокой, чем температура окружающей среды.

Тепловой насос. Машина, в которой осуществляется обратный цикл и которая поглощает теплоту из окружающей среды для того, чтобы передать ее телу с более высокой температурой, называется *тепловым насосом*.

Эффективность действия теплового насоса оценивается отношением

$$\varphi = \frac{q_2''}{l'},$$

называемым *коэффициентом преобразования* теплового насоса.

Нетрудно показать, что коэффициент теплового насоса φ имеет тот же смысл, что и обычный коэффициент преобразования теплоты ψ. Различие между коэффициентами преобразования ψ и φ состоит в том, что ψ показывает, скольким единицам теплоты при заданной температуре T_2 соответствует единица теплоты при некоторой температуре T_1, тогда как φ определяет то максимальное количество теплоты в джоулях, которое можно получить при температуре T_2, затратив l' *дж* работы.

Воспользовавшись ранее приведенным уравнением для q_2'', легко выразить коэффициент φ через температуры T_2 и T':

$$\varphi = \frac{T_2}{T_2 - T'}. \qquad (20.18)$$

Из этого следует, что коэффициент φ имеет определенное значение только в том случае, если заданы температура T_2 и температура T' окружающей среды.

Из сопоставления уравнений (20.17) и (20.18) видно, что φ равно $\psi_{1,2}$ при $T_1 \to \infty$, т. е.

$$\varphi = \psi_{\infty, 2},$$

что вполне очевидно, так как превратить полностью всю теплоту в работу можно только тогда, когда температура теплоотдатчика бесконечно велика.

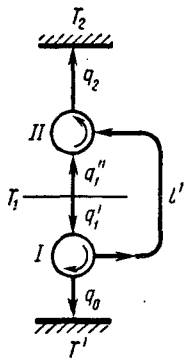


Рис. 20.20. Схема повышающего термотрансформатора

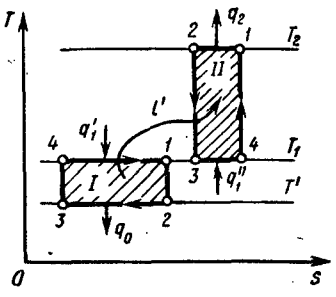


Рис. 20.21. Теоретический цикл повышающего термотрансформатора

Повышающий термотрансформатор. Повышающий термотрансформатор представляет собой сочетание теплового двигателя и теплового насоса. Энергетическая схема и цикл повышающего трансформатора приведены на рис. 20.20 и 20.21.

Тепловой двигатель *I* работает в интервале температур $T_1 - T'$, отбирая от исходного источника теплоты T_1 теплоту q_1'. Производимая им работа l' затрачивается на привод теплового насоса *II*, который, однако, отбирает теплоту не как обычно — от окружающей среды, а от того же источника теплоты с температурой T_1. В результате работы теплового насоса теплота q_2 подводится к источнику теплоты с температурой T_2 более высокой, чем исходная.

Коэффициент преобразования термотрансформатора может быть вычислен из анализа циклов *I* и *II* (рис. 20.21).

Термический к. п. д. цикла *I*

$$\eta_t^I = 1 - \frac{T'}{T_1}.$$

Следовательно,

$$l' = q_1' \left(1 - \frac{T'}{T_1}\right).$$

Коэффициент преобразования теплового насоса [1]

$$\varphi^{II} = \frac{T_2}{T_2 - T_1},$$

поэтому

$$q_2 = l \frac{T_2}{T_2 - T_1} = q_1' \left(1 - \frac{T'}{T_1}\right) \frac{T_2}{T_2 - T_1}.$$

Коэффициент преобразования повышающего термотрансформатора определяется уравнением

$$\psi_{1,2} = \frac{q_2}{q_1' + q_1''}.$$

[1] Следует отметить, что в данном случае $\varphi \neq \psi_{\infty,2}$, так как тепловой насос отбирает теплоту не от окружающей среды, а от источника теплоты с более высокой температурой T_1.

Но $q_1'' = q_2 - l'$, следовательно,

$$\psi_{1,2} = \frac{q_1'(1 - T'/T_1)\dfrac{T_2}{T_2 - T_1}}{q_1' + q_1'\left(1 - \dfrac{T'}{T_1}\right)\left(\dfrac{T_2}{T_2 - T_1} - 1\right)},$$

откуда после некоторых преобразований

$$\psi_{1,2} = \frac{T_2}{T_1} \cdot \frac{T_1 - T'}{T_2 - T'}.$$

Для повышающего термотрансформатора коэффициент преобразования меньше единицы.

В рассмотренных принципиальных схемах термотрансформаторов в установку входили двигатель, производящий механическую работу, и тепловой насос, потребляющий эту работу. Однако можно себе представить схему термотрансформатора, в которой оба эти элемента отсутствуют. Такая схема имеет место, например, при использовании в качестве термотрансформатора абсорбционной машины. В установке с абсорбционной холодильной машиной (если пренебречь небольшой величиной работы жидкостных насосов) за один цикл затрачивается в генераторе при температуре $t_{ген}$ теплота $q_{ген}$, поглощается от охлаждаемого тела в испарителе при температуре t_1 теплота q и выделяется при температуре t_2, заключенной в интервале между $t_{ген}$ и t_1 в конденсаторе и абсорбере, теплота $q_{кон} + q_a$. Если испаритель имеет температуру окружающей среды, а конденсация и отвод теплоты в абсорбере происходят при температуре $t_2 < t_{ген}$, то абсорбционная машина представляет собой понижающий трансформатор, преобразующий некоторое количество теплоты $q_{ген}$ с температурой $t_{ген}$ в большее количество теплоты $q_{кон} + q_a$ с более низкой температурой.

Коэффициент пребразования такого термотрансформатора

$$\psi_{1,2} = \frac{q_{кон} + q_a}{q_{ген}}$$

будет меньше теоретического коэффициента преобразования, так как процессы в абсорбционной установке отклоняются от идеальных. Тем не менее рассматриваемая схема представляет большой интерес вследствие того, что в ней отсутствуют сложные механические устройства, удорожающие установку.

Следует отметить, что обращенная абсорбционная установка может быть использована в качестве повышающего термотрансформатора.

Отопление при помощи теплового насоса. Непосредственное использование электроэнергии в нагревательных устройствах вследствие полной необратимости этого процесса с энергетической точки зрения крайне невыгодно. Более целесообразно в этом случае для получения теплоты при некоторой температуре t_2 применить тепловой насос [1], который позволяет теоретически получить от каждого килоджоуля электроэнергии $\psi_{\infty,2}$ *кдж* теплоты:

$$q_2 = \psi_{\infty,2} l'.$$

В реальных установках с тепловыми насосами коэффициент преобразования $\psi_{\infty,2}$ всегда меньше теоретического, так как, с одной стороны, цикл теплового насоса может не совпадать с циклом Карно, а, с другой стороны, в цикле имеются потери от внутренней необратимости.

Чтобы приблизить теоретический к. п. д. цикла теплового насоса к к. п. д. цикла Карно, можно использовать в качестве рабочего тела влажный пар какого-либо вещества. В этом случае цикл теплового насоса

[1] Идея использования тепловых насосов для отопления (динамическое отопление) была впервые высказана В. Томсоном и детально разработана В. А. Михельсоном.

совпадает с обращенным циклом паросиловой установки, работающей с влажным паром. От цикла парокомпрессионной холодильной машины он отличается только диапазоном температур.

Наряду с использованием электроэнергии для привода компрессора при применении теплового насоса большой интерес представляет получение теплоты для нужд отопления по схеме с повышающим трансформатором, который, как известно из предыдущего, представляет собой с термодинамической точки зрения комбинацию прямого и обратного циклов.

В том случае, когда применяется обычный прямой цикл с тепловым двигателем, эффективный к. п. д. сильно зависит от разности температур источников теплоты и при малой разности температур имеет весьма низкое значение.

Вследствие этого применять повышающий термотрансформатор, состоящий из теплового двигателя и теплового насоса, при малых разностях температур источников теплоты нерентабельно.

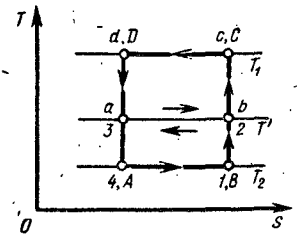


Рис. 20.22. Теоретический цикл установки для совместного получения теплоты и холода

Значительно больший эффект дает применение в качестве повышающего термотрансформатора обращенной абсорбционной холодильной машины.

Циклы для совместного получения теплоты и холода. Обычная холодильная машина затрачивает механическую работу для отнятия теплоты от тела, имеющего температуру ниже температуры окружающей среды. Теплоприемником для холодильной машины служит окружающая среда.

Тепловой насос, как уже отмечалось, служит для получения теплоты при более высокой температуре, чем температура окружающей среды (теплоотдатчика).

Из рис. 20.22 видно, что в тех случаях, когда одновременно необходимо получать и холод, и теплоту, циклы холодильной машины и теплового насоса можно совместить в один обратный цикл *ABCDA* (*12341* — цикл холодильной машины, *abcda* — цикл теплового насоса). Такой совмещенный цикл обладает рядом технико-экономических преимуществ.

Действительно, при раздельном получении теплоты и холода нужно иметь два компрессора (один для сжатия рабочего вещества по линии *12*, другой для сжатия по линии *bc*) и два детандера (один для расширения рабочего вещества по линии *da*, другой для расширения по линии *34*).

Для осуществления совмещенного цикла достаточно иметь один компрессор, сжимающий рабочее вещество по линии *BC*, и один детандер, в котором рабочее вещество расширяется по линии *DA*.

Таким образом, установка, работающая по совмещенному циклу, требует меньшего числа агрегатов и поэтому будет дешевле и проще, а также и экономичнее вследствие уменьшения потерь энергии в агрегатах.

Недостаток совмещенного цикла состоит в том, что теплота и «холод», получаемые при помощи этого цикла, не произвольны, а находятся в определенном соотношении. Если в установке отсутствует теплообмен с окружающей средой, то теплота q, отбирается от охлаждаемого помещения, связана с теплотой, отдаваемой для нужд отопления q_1 очевидным соотношением

$$q_1 = q + l',$$

где l' — работа, затрачиваемая в совмещенном цикле.

Так как отношение q/l' представляет собой холодильный коэффициент ε совмещенного цикла, то соотношение между q и q_1 может быть представлено в виде

$$q = \frac{\varepsilon}{1+\varepsilon} q_1.$$

В случае цикла Карно

$$\varepsilon_{\text{К}} = \frac{T_2}{T_1 - T_2},$$

поэтому

$$q = \frac{T_2}{T_1} q_1.$$

Это уравнение сохраняет силу и в том случае, когда процессы подвода и отвода теплоты в цикле не являются изотермическими. При этом в числителе и в знаменателе должны стоять средние температуры подвода и отвода теплоты.

Полезный эффект от действия холодильной машины с совмещенным циклом слагается из теплоты q, отнимаемой от охлаждаемого помещения, и теплоты q_1, отдаваемой для нужд теплофикации. Энергия в цикле затрачивается в форме работы, поэтому эффективность совмещенного цикла можно характеризовать отношением

$$\frac{q + q_1}{l'} = K_c.$$

Коэффициент K_c имеет значение, большее единицы.

Заменив в выражении для K_c величину q_1 через $q + l'$ (для случая, когда потеря теплоты вследствие теплоотдачи в окружающую среду в действительном цикле отсутствует), получим

$$K_c = 1 + 2\varepsilon,$$

где ε — холодильный коэффициент совмещенного цикла.

Если выразить ε через средние температуры подвода и отвода теплоты, то коэффициент

$$K_c = \frac{T^{ср}_{отв} + T^{ср}_{подв}}{T^{ср}_{отв} - T^{ср}_{подв}}.$$

Из этого выражения видно, что эффективность совмещенного цикла тем больше, чем больше сумма средних температур отвода и подвода теплоты и чем меньше их разность.

ПРИЛОЖЕНИЕ

1. Ионизованный газ.
2. Неравновесные состояния с отрицательной абсолютной температурой.
3. Некоторые общие уравнения движения вязкой и теплопроводящей жидкости.
4. Сопротивление движению в поступательно-вращательном потоке жидкости.
5. Сопротивление движению при течении электропроводящей жидкости в магнитном поле.
6. Особые случаи конвективного теплообмена
7. Предельные состояния течения.

При изложении основного материала были опущены некоторые подробности, относящиеся к термодинамике обратимых и необратимых процессов. Вместе с тем эти подробности в ряде случаев имеют существенное значение и было бы неправильным не коснуться их хотя бы кратко, тем более, что нередко они позволяют глубже постичь, а тем самым и точнее описать физическую сущность рассматриваемых явлений.

Из большого круга указанных вопросов нами были выбраны следующие: 1) экстремальные и необычные состояния вещества, 2) сложные случаи движения и теплообмена в жидкостях.

1. ИОНИЗОВАННЫЙ ГАЗ

Свойства ионизованного газа. Ионизованный газ по своим физическим свойствам значительно отличается от обычного или нейтрального газа. Так, например, давление ионизованного газа меньше, чем у аналогичного ему, но неионизованного газа, а теплоемкость больше.

Различие в свойствах ионизованного и обычного газов обусловлено характером сил, действующих между составляющими газ частицами. В обычных, т. е. неионизованных газах, между частицами действуют вандерваальсовские силы, убывающие с расстоянием как r^{-7}, тогда как в ионизованном газе между частицами действуют кулоновские силы, обратно пропорциональные квадрату расстояния между ними. По сравнению с вандерваальсовскими силами кулоновские силы являются дальнодействующими. Поэтому в ионизованном газе силовое взаимодействие частиц проявляет себя на больших расстояниях, т. е. при меньших по сравнению с обычным газом плотностях.

Предположим, что газ полностью ионизован. Это значит, что он состоит из одинакового числа положительно заряженных (ионы) и отрицательно заряженных (электроны) частиц. В одноатомном газе каждая из частиц совершает только поступательное движение. Между обеими частями, т. е. ионами и электронами, имеет место термодинамическое равновесие; это условие не всегда выполняется в действительности, однако при выводе выражения для термодинамических функций полностью ионизованного газа будем считать, что система находится в равновесии. Вследствие этого средняя энергия поступательного движения каждой из частиц будет равна $3/2\,\kappa T$. Далее мы будем пренебрегать действием вандерваальсовских сил, полагая, что силовое взаимодействие частиц связано только с электростатическим действием их.

Внутренняя энергия полностью ионизованного газа состоит из кинетической $U_{ид}$ энергии движения частиц и средней энергии $U_{кул}$ кулоновского взаимодействия их:

$$U = U_{ид} + U_{кул},$$

где $U_{ид}$ представляет собой сумму кинетических энергий всех частиц, т. е. численно равна внутренней энергии газа в идеальном состоянии:

$$U_{ид} = c_V^0 (N_+ + N_-) T + U_0 = 2c_V^0 NT + U_0.$$

Здесь c_V^0 — изохорная теплоемкость в идеальном состоянии, отнесенная к одной частице газа; N_+, N_- — число положительных ионов и электронов.

Средняя энергия кулоновского взаимодействия частиц

$$U_{кул} = \frac{1}{2} \sum_j e\varphi_j^{(e)},$$

где $\varphi_j^{(e)}$ — потенциал, создаваемый всеми заряженными частицами за исключением j-й в точке нахождения последней; суммирование ведется от $j = 1$ до $j = N$, где N — общее число частиц, равное для полностью ионизованного газа $2N_+$ или $2N_-$.

Вследствие одинаковости заряда e иона и электрона

$$U_{кул} = \frac{1}{2} e \sum_j \varphi_{+,j}^{(e)} + \varphi_{-,j}^{(e)},$$

где $\varphi_{+,j}^{(e)}$ и $\varphi_{-,j}^{(e)}$ — потенциалы в месте нахождения данной частицы, создаваемые соответственно всеми остальными $2N - 1$ ионами и электронами.

Чтобы найти $\varphi_{+,j}^{(e)}$ и $\varphi_{-,j}^{(e)}$, учтем, что в непосредственной близости от каждой заряженной частицы сосредотачиваются частицы, несущие противоположный заряд. Распределение их будет определяться формулой Больцмана, согласно которой

$$n_+ = ne^{-e\varphi^{(e)}/kT}; \quad n_- = ne^{e\varphi^{(e)}/kT},$$

где n_+ и n_- — плотности ионов и электронов на расстоянии r от рассматриваемой частицы; $n = N/V$ — средняя плотность частиц одного знака; $\varphi^{(e)}$ — потенциал суммарного поля всех частиц на расстоянии r от центра рассматриваемой частицы.

Из формулы Больцмана следует, что плотность электрического заряда вблизи частицы

$$\rho = en\left(e^{-e\varphi^{(e)}/kT} - e^{e\varphi^{(e)}/kT}\right).$$

В случае разреженного газа величина $e\varphi^{(e)}$ значительно меньше энергии теплового движения частиц, равной $3/2\ kT$; поэтому

$$\rho = -\frac{2en\varphi^{(e)}}{kT}.$$

Потенциал поля от всех частиц газа согласно уравнению Пуассона

$$\frac{\partial^2\varphi^{(e)}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\varphi^{(e)}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\varphi^{(e)}}{\partial z^2} = -4\pi\rho.$$

Подставив сюда значение ρ, получим

$$\frac{\partial^2\varphi^{(e)}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\varphi^{(e)}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\varphi^{(e)}}{\partial z^2} = \frac{8\pi e^2 n}{kT}\varphi^{(e)}.$$

Величину $\sqrt{kT/8\pi e^2 n}$ называют дебаевским радиусом и обозначают обычно через D. Дебаевский радиус характеризует быстроту уменьшения потенциала электрического поля в ионизованном газе или, другими словами, глубину проникновения внешнего электрического поля в ионизованный газ.

Перепишем полученное уравнение для $\varphi^{(e)}$ в виде

$$\frac{\partial^2\varphi^{(e)}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\varphi^{(e)}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\varphi^{(e)}}{\partial z^2} = \frac{\varphi^{(e)}}{D}$$

и перейдем, учитывая сферическую симметрию поля, к сферическим координатам; тогда

$$\frac{d^2(r\varphi^{(e)})}{dr^2} = \frac{r\varphi^{(e)}}{D^2}.$$

Решение этого уравнения есть

$$\varphi^{(e)} = \frac{C_1}{r}e^{-r/D} + \frac{C_2}{r}e^{r/D}.$$

Ясно, что постоянная C_2 должна быть равна нулю, иначе при $r \to \infty$ и $\varphi^{(e)} \to \infty$, что не имеет смысла. Постоянная C_1 определяется из следующих соображений. В точке, где находится данная частица, т. е. при $r = 0$, потеициал поля, создаваемого остальными частицами, должен быть конечен. Но так как $\varphi^{(e)}$ — потенциал всех частиц, а потенциал рассматриваемой частицы есть e/r, то потенциал от всех остальных частиц

$$\varphi^{(e)}_{2N-1} = \frac{C_1}{r}e^{-r/D} - \frac{e}{r}.$$

Для того чтобы $\varphi^{(e)}_{2N-1}$ было конечно при $r = 0$, необходимо, чтобы $C_1 = e$. Таким образом, потенциал поля, создаваемого всеми частицами около данной частицы,

$$\varphi^{(e)} = \frac{e}{r}e^{-r/D}.$$

Потенциал электрического поля, создаваемого всеми остальными $2N - 1$ частицами, будет соответственно равен для иона

$$\varphi^{(e)}_{+,\,2N-1} = \frac{e}{r}e^{-r/D} - \frac{e}{r} = \frac{e}{r}\left(e^{-r/D} - 1\right).$$

и для электрона

$$\varphi^{(e)}_{-,\,2N-1} = -\frac{e}{r}e^{-r/D} + \frac{e}{r} = -\frac{e}{r}\left(e^{-r/D} - 1\right).$$

Таким образом на расстоянии $r = D$ потенциал поля убывает в e раз, что и объясняет смысл величины D. Более быстрое падение этого потенциала по сравнению с потенциалом кулоновских сил обусловлено наличием вокруг данной частицы частиц, несущих заряд противоположного знака, вследствие чего происходит экранирование заряда и ослабление его поля.

Подставив найденное значение $\varphi^{(e)}$ в выражение для $U_{кул}$, получим

$$U_{кул}=\frac{Ne^2}{2r}\left(e^{-r/D}-e^{r/D}\right).$$

Разлагая, как и ранее, $e^{\mp r/D}$ в ряд по степеням r/D, получим для разреженного ионизованного газа

$$U_{кул}=-\frac{Ne^2}{D}.$$

Следовательно, внутренняя энергия ионизованного газа

$$U=2c_V^0NT-Ne^2\sqrt{\frac{8\pi e^2N}{kTV}}U_0. \qquad (1)$$

Так как теплоемкость $c_V=(\partial U/\partial T)_V$, то из уравнения (1) следует, что

$$c_V=c_{V,\,ид}+\frac{Ne^2}{2}\sqrt{\frac{8\pi e^2N}{kT^3V}}, \qquad (2)$$

т. е. теплоемкость разреженного ионизованного газа больше теплоемкости нейтрального идеального газа на величину $\frac{Ne^2}{3}\sqrt{\frac{8\pi e^2N}{kT^3V}}$.

Энергия Гельмгольца разреженного ионизованного газа на основании уравнения Гиббса — Гельмгольца равна $T\int\frac{U}{T^2}dT$, т. е.

$$F=F_{ид}-\frac{2}{3}Ne^2\sqrt{\frac{8\pi e^2N}{kTV}}. \qquad (3)$$

Давление разреженного ионизованного газа может быть найдено из известного термодинамического соотношения

$$p=-\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V.$$

Произведя дифференцирование, получим

$$p=\frac{2kNT}{V}-\frac{Ne^2}{3}\sqrt{\frac{8\pi e^2N}{kTV^2}}$$

или

$$p=\frac{2RT}{V}\left(1-\frac{e^2}{6k}\sqrt{\frac{8\pi e^2N}{kT}}\right). \qquad (4)$$

Атом	Потенциал ионизации в *эв*	Атом	Потенциал ионизации в *эв*
Cs	3,86	J	10,43
K	4,32	C	11,24
Li	5,37	Cl	13,01
Na	5,09	H	13,54
Al	5,94	O	13,57
Ca	6,25	Ar	15,68
		Ne	24,48

Из уравнения (4) видно, что давление разреженного ионизованного газа меньше суммарного давления электронного и ионного идеальных газов в $1-\frac{e^2}{6k}\sqrt{\frac{8\pi e^2N}{kT}}$ раз.

Таким образом, ионизованный газ вследствие кулоновского взаимодействия частиц отклоняется от идеальности.

Зависимость степени ионизации газа от температуры и давления. Для того чтобы произошла ионизация атома при столкновении его с другой частицей, необходима энергия $E_{ион}$ для отрыва электрона. Энергия $E_{ион}$ называется *ионизационным потенциалом*. Значения ионизационного потенциала для разных веществ приведены в таблице.

В результате ионизации атома вместо одной частицы образуются две — положительно заряженный ион и электрон. При очень высоких температурах, когда тепловая энергия, приходящаяся на одну частицу, больше ионизационного потенциала, т. е. когда

$$\frac{3}{2}kT\geqslant E_{ион},$$

газ будет полностью ионизованным. Для водорода эта температура должна быть больше $1{,}6\times10^5$ °К. При меньших температурах имеет место частичная ионизация газа, обусловленная столкновением наиболее быстрых частиц с атомами; ионизация газа начинается при значениях kT, намного меньших потенциала ионизации $E_{ион}$.

Степень ионизации газа численно равняется отношению числа имеющихся в газе заряженных частиц одного знака к сумме нейтральных частиц и заряженных частиц данного знака. Если N_0 — число нейтральных атомов, а N — число заряженных частиц одного знака (при этом ясно, что число ионов N_+ равно числу электронов N_-), то степень ионизации

$$\alpha=\frac{N}{N_0+N}. \qquad (5)$$

Давление частично ионизованного газа в случае, когда плотность газа настолько мала, что кулоновским взаимодействием частиц можно пренебречь,

$$p = (N_0 + 2N)\, kT = (1 + \alpha) RT.$$

С повышением температуры степень ионизации увеличивается.

Чтобы определить зависимость степени ионизации от температуры, предположим, что газ находится в состоянии термодинамического равновесия, т. е. температура ионов и электронов одна и та же. Допустим далее, что средняя энергия теплового движения частиц значительно меньше потенциала ионизации, но больше средней энергии кулоновского взаимодействия между двумя заряженными частицами e^2/r (где r — среднее расстояние между частицами), т. е.

$$\frac{e^2}{r} < \frac{3}{2} kT \ll E_{ион}.$$

Тогда число ионизованных атомов будет сравнительно невелико и кулоновским взаимодействием ионов и электронов можно пренебречь. Поэтому при сделанных допущениях ионизованный газ можно рассматривать как смесь трех идеальных газов (нейтральных атомов, ионов и электронов).

Энергия Гельмгольца смеси идеальных газов равняется сумме свободных энергий составляющих смесь газов. Следовательно,

$$F = -kN_0T \ln \left[\frac{eV}{N_0} \left(\frac{m_+ + m_-}{2\pi h^2} T \right)^{3/2} \right] e^{-E_{ион}/kT} -$$

$$- 2kNT \ln \frac{eV}{N} \left(\frac{\sqrt{m_+ m_-}}{2\pi h^2} T \right)^{3/2},$$

где m_+ — масса иона; m_- — масса электрона; h — постоянная Планка.

При термодинамическом равновесии в условиях $V = \text{const}$, $T = \text{const}$ энергия Гельмгольца имеет наименьшее значение; учитывая, что $N_0 + N = \text{const}$, и воспользовавшись приведенным выше выражением для F, из условия минимума $\left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V,T} = 0$ находим

$$\frac{N_0}{N^2} \left[\frac{V m_+ m_-}{(m_+ + m_-)\, 2\pi h^2}\, T \right]^{3/2} e^{-E_{ион}/kT} = 1.$$

Из этого следует, что степень ионизации

$$\alpha = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{N_0 + 2N}{V} \left[\frac{m_+ \cdot m_-}{m_+ + m_-} \cdot \frac{T}{2\pi h^2} \right]^{-3/2} e^{-E_{ион}/kT}}}$$

или, так как

$$p = \frac{(N_0 + 2N)\, kT}{V},$$

имеем

$$\alpha = \frac{1}{\sqrt{1 - pT^{-5/2} \left(\frac{m_+ \cdot m_-}{(m_+ + m_-)\, 2\pi h^2} \right)^{-3/2} e^{-E_{ион}/kT}}}. \qquad (6)$$

Уравнение (6) называется *формулой Саха*. Формула Саха основывается на предположении термодинамического равновесия между атомами, ионами и электронами. Это предположение не всегда оправдывается, так как в большинстве случаев температура электронов не равна температуре ионов и атомов. Температура электронов и ионов будет заметно различаться, если в одной из частей смеси (электронной или ионной) выделяется теплоты значительно больше, чем в другой. Так, выделение теплоты вследствие действия сил трения (например, при движении с трением в ударных волнах) происходит в основном в ионной составляющей, а выделение джоулевой теплоты — в электронной составляющей. Вообще при наличии сильных внешних электрических полей температура электронов всегда будет больше температуры ионов и нейтральных атомов.

Кроме того, в формуле Саха не учитывается электростатическое взаимодействие ионов и электронов, которое становится заметным при плотности электронов более 10^{15} электронов на 1 см^3.

Формула Саха может быть приведена к следующему удобному для практического использования виду:

$$\log \alpha = \frac{n_{z+1}}{n_z}\ p_- = -5040 \frac{E_{ион}}{T} + \frac{5}{2} \log T - 0{,}48, \qquad (7)$$

где $E_{ион}$ — потенциал ионизации в эв; p_- — парциальное давление электронов в *бар*; n_{z+1} — концентрация $z+1$ раз ионизованных атомов; n_z — концентрация z раз ионизованных атомов.

Фазовый переход «кристалл—плазма». В закритической области при температурах, значительно превышающих критическую, вещество находится в плазменном состоянии. Плазму можно считать четвертым агрегатным состоянием; основанием для такого вывода служит возможность фазового перехода из плазменного состояния в кристаллическое и обратно.

При высоких температурах, когда энергия теплового движения во много раз больше энергии кулоновского взаимодействия частиц плазмы, последняя близка по своим свойствам к идеальному газу (газоподобная плазма). С уменьшением температуры влияние кулоновского взаимодействия возрастает и свойства плазмы отклоняются от свойств идеального газа, приближаясь к жидкости (жидкоподобная плазма). К тому же эффекту приводит повышение давления, так как при этом уменьшается среднее расстояние между частицами. Вследствие этого при некоторой, не слишком высокой, температуре и при не очень малом давлении энергетически выгодным может оказаться не жидкоподобное состояние в виде плазмы, а упорядоченное состояние; результатом этого явится фазовый переход вещества из плазменного состояния в кристаллическое.

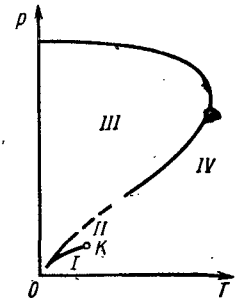


Рис. 1. Фазовая диаграмма:

I — газ; *II* — жидкость; *III* — кристалл; *IV* — плазма

Кривая фазового равновесия «кристалл — плазма», т. е. кривая плавления при высоких давлениях, условно изображена на рис. 1; там же нанесена обычная часть этой кривой, включающая тройную точку. Загиб кривой при высоких давлениях влево, т. е. в сторону низких температур, обусловлен квантовыми эффектами. Из хода кривой плавления следует, что имеются некоторые предельные значения температуры и давления (а следовательно, и плотности), выше которых кристаллическое состояние вещества невозможно.

2. НЕРАВНОВЕСНЫЕ СОСТОЯНИЯ С ОТРИЦАТЕЛЬНОЙ АБСОЛЮТНОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ

Среди неравновесных состояний тел могут быть состояния с отрицательной абсолютной температурой. Поскольку системы с отрицательными абсолютными температурами являются всегда неравновесными, рассмотрение этих систем целесообразно проводить в рамках термодинамики неравновесных процессов.

Отрицательные абсолютные температуры. Отметим, прежде всего, что общие законы термодинамики (в том числе второе и третье начала) не содержат жестких ограничений в отношении знака абсолютной температуры. Это видно хотя бы из того, что знак производной $(\partial U/\partial S)_V = T$ в зависимости от того, является ли при данных условиях U возрастающей или убывающей функцией S, может быть как положительным, так и отрицательным. Следовательно, состояния тел с отрицательными абсолютными температурами, в принципе, термодинамически допустимы.

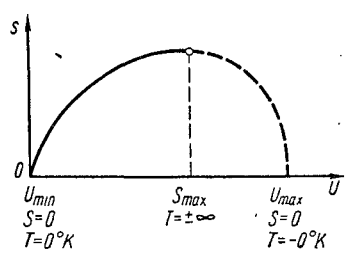


Рис. 2. Зависимость энтропии S от внутренней энергии U для систем, в которых возможно состояние с отрицательной абсолютной температурой

Физические системы, находящиеся в равновесном состоянии, всегда имеют положительную абсолютную температуру (отсчитываемую от абсолютного нуля). Иное положение для неравновесных состояний. Путем определенного внешнего воздействия физическую систему, по крайней мере в отношении некоторых степеней свободы, можно привести к такому неравновесному состоянию, при котором энтропия, связанная с данными степенями свободы, будет не возрастать, а уменьшаться с увеличением энергии системы, т. е. производная $(\partial S/\partial U)_V = 1/T$, а следовательно, и T будут отрицательны

Система может быть приведена в состояние с отрицательной абсолютной температурой только в том случае, если энергетические уровни этой системы (связанные с определенными степеями свободы) ограничены как сверху, так и снизу. В этом случае кривая S (U) пересекает ось OU в двух точках (рис. 2) и, следовательно, имеет нисходящую (штриховую) ветвь с отрицательной производной $(\partial U/\partial S)_V$. Реальные физические системы обладают наинизшим уровнем энергии, но не имеют верхней границы энергии. Поэтому ни одно из состояний равновесия реальной физической системы не может обладать отрицательной абсолютной температурой; все состояния равновесия соответствуют положительной абсолютной температуре, что и является исходным пунктом для термодинамики равновесных процессов.

В 1951 г. Паундом и Парселлом при изучении ядерных спинов чистых кристаллов фтористого лития LiF было обнаружено, что при сложном воздействии сильного магнитного поля и высокочастотного импульса изменение направления магнитного поля не приводит к мгновенной переориентации (повороту) ядерных спинов и большинство их оказывается ориентированными против поля, т. е. возникает такое распределение по энергетическим уровням, когда на уровне с большей энергией число спинов больше, чем на уровне с меньшей энергией. В таком состоянии ядерные спины пребывают в течение времени, существенно превышающего время

установления равновесия в спиновой системе, если последнюю рассматривать как приблизительно изолированную. Но это означает, что наблюдаемое состояние спиновой системы таково, как если бы абсолютная температура была отрицательной. Это был первый случай реализации состояний с отрицательной абсолютной температурой.

В настоящее время представляется возможным сделать некоторые общие выводы о состояних с отрицательной абсолютной температурой. Состояния с отрицательной абсолютной температурой являются, как уже подчеркивалось, неравновесными состояниями вещества. Для них, как и вообще для всех состояний, полностью сохраняет свое значение первое начало термодинамики. Что касается второго начала термодинамики, то безусловно остается справедливым аналитическое выражение его в форме $dS = dQ/T$; точно так же остается в силе вывод третьего начала термодиинамики о равенстве $S = 0$ при $T = 0$.

Состояния вещества с отрицательной абсолютной температурой обладают следующими особенностями.

Во-первых, область состояний с отрицательной абсолютной температурой лежит над областью положительных абсолютных температур, как ясно из рис. 2. Общая граница этих областей соответствует бесконечно большим положительным и бесконечно большим отрицательным значениям абсолютной температуры. Энтропия тела изменяется с ростом температуры от нуля при $T = +0$ до некоторого конечного значения при $T = \pm\infty$ и затем снова обращается в нуль при $T = -0$; при этом состояния $T = +0$ и $T = -0$ суть существенно различные физические состояния.

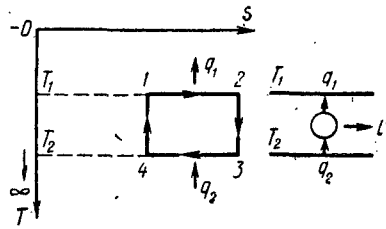


Рис. 3. Цикл Карно в области отрицательных абсолютных температур

Если расположить абсолютные температуры в порядке их возрастания, то получится такая последовательность:

$$+0°,\ +1°,\ +2°,\ +\ldots+\infty,\ -\infty,\ \ldots -2°,\ -1°,\ -0°.$$

Во-вторых, термодиниамические поннтия «работы», «теплоты», «более нагретого» или «менее нагретого» тела сохраняют свою силу; в частности, при $T < 0$ более нагретым телом считается то, которое имеет более высокую отрицательную температуру (т. е. меньшую по абсолютной величине). Последнее ясно из условия необратимого теплообмена между двумя телами с отрицательными абсолютными температурами T_1 и T_2; $\Delta S > 0$ или

$$-\frac{Q}{T_1}+\frac{Q}{T_2}>0,$$

которое при $Q > 0$ приводит к соотношению $|T_1| < |T_2|$.

В-третьих, выражение для термического к. п. д. цикла Карно через температуры теплоотдатчика и теплоприемника T_1 и T_2 остается тем же самым, что и при положительных абсолютных температурах. Чтобы убедиться в этом, рассмотрим цикл Карно с положительной полезной работой (рис. 3); этот цикл совершается по часовой стрелке (что ясно, например, из p — v-диаграммы цикла). Количество теплоты, отданной в рассматриваемом цикле источником теплоты более высокой температуры T_1, согласно тождеству $dq = Tds$

$$q_1 = T_1 (s_2 - s_1),$$

а количество теплоты, полученной источником теплоты менее высокой температурой T_2, составляет

$$q_2 = T_2 (s_4 - s_3).$$

Так как $s_4 = s_1 < s_3 = s_2$, а T_1 и T_2 отрицательны, причем $s_2 > s_1$ и $T_1 > T_2$, то $q_1 < 0$, $q_2 > 0$, т. е. $|q_2| > |q_1|$.

Полезная работа цикла

$$l' = q_1 + q_2$$

будет положительна (поскольку $q_2 > 0$ и больше, чем $|q_1|$).

Выражение для l' можно переписать еще и так:

$$l' = (T_1 - T_2)(s_2 - s_1),$$

откуда также видно, что поскольку $s_2 > s_1$ и $T_1 > T_2$, значение l' будет положительно.

В рассматриваемом цикле в работу превращается теплота, отданная источником с меньшей температурой T_2. Поэтому термический к. п. д. цикла Карио будет равеи отношению l'/q_2 или

$$\eta_t = \frac{(T_1 - T_2)(s_2 - s_1)}{T_2 (s_1 - s_2)} = \frac{T_2 - T_1}{T_2},$$

т. е. термический к. п. д. цикла равияется, как и раиее, отношению разиости абсолютных температур теплоотдатчика и теплоприемиика к абсолютной температуре теплоотдатчика. Так как $|T_2| > |T_1|$, то зиачение η_t всегда меиьше единицы.

Заметим, что за меру термодинамической эффективности цикла можно было бы брать, что иногда и делают, также и отношение l'/q_1, равное, как легко видеть, $\frac{T_1 - T_2}{T_1}$. Однако в этом случае пришлось бы считаться с тем, что η_t имеет отрицательный знак и может достигать значений, бо́льших единицы. Поэтому приведенное выше выражение для η_t, согласно которому η_t всегда меньше единицы и положительно, является более предпочтительным.

Рассмотрим цикл, осуществляемый против часовой стрелки (рис. 4). В этом цикле

$$q_1 = T_1 (s_4 - s_3);$$

$$q_2 = T_2 (s_2 - s_1);$$

$$l' = (T_1 - T_2)\ (s_2 - s_1).$$

Так как $T_1 > T_2$, $s_2 = s_3 > s_1 = s_4$, то $q_1 > 0$, $q_2 < 0$, $l' < 0$ и, следовательно, за счет затрачиваемой извне полезной работы теплота передается от источника теплоты с более высокой температурой к источнику теплоты с меньшей температурой.

Таким образом, в противоположность циклам, осуществляемым в области положительных абсолютных температур, циклы при отрицательных абсолютных температурах характеризуются тем, что *в прямом цикле полезная* работа производится за счет теплоты, отдаваемой телом с меньшей отрицательной абсолютной температурой, а в обратном цикле перенос теплоты от тела с более высокой температурой к телу с меньшей температурой осуществляется при затрате внешней полезной работы. Это означает, что в отличие от обычных систем с $T > 0$ в системах с $T < 0$ теплота переходит в работу без всякой компенсации, а работа превращается в теплоту только с компенсацией. Остановимся на этой важной особенности более подробно.

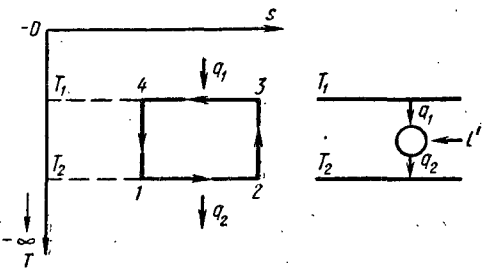


Рис. 4. Обратный цикл Карно в области отрицательных абсолютных температур

Когда говорят о возможности бескомпенсационного превращения работы в теплоту в обычных системах с $T > 0$, то имеют в виду, например, следующий процесс. Располагая в данных условиях, т. е. при температуре T_2, количеством полезной внешней работы L', можно совершить обратный цикл, в результате которого телу с более высокой (и притом сколь угодно большой) температурой будет передано количество теплоты $Q_1 = L' + |Q_2|$, где Q_2 — теплота, отведенная в цикле от тела с исходной температурой T_2.

Так как теплота самопроизвольно переходит от тел с более высокой температурой к телам с меньшей температурой, то часть теплоты Q_1, приведенной в результате цикла к температуре T_1, можно передать телу с температурой T_2; если эту часть взять равной Q_2, то исходное тело возвратится к своему первоначальному состоянию, а вся имевшаяся вначале полезная работа L' будет превращена в теплоту $Q_1 = L'$ любой температуры без всяких компенсаций.

Бескомпенсационное превращение теплоты в работу в обычных системах невозможно, так как теплота, отданная в результате прямого цикла телу с меньшей температурой, не может сама по себе перейти к более нагретому телу, за счет теплоты которого был осуществлен прямой цикл. В системах с отрицательными абсолютными температурами дело обстоит как раз наоборот. В прямом цикле полезная работа производится за счет источника теплоты меньшей температуры, а в обратном цикле теплота вследствие затраты полезной внешней работы переносится от источника с высокой температурой к источнику с меньшей температурой; причем сама по себе теплота, так же как и в обычных системах, переходит только от большей температуры к меньшей. Поэтому путем обратного цикла нельзя осуществить бескомпенсационное превращение данного количества полезной внешней работы в теплоту, но зато с помощью прямого цикла можно полностью, без всяких компенсаций, превратить теплоту в работу. Для этого нужно только теплоту, полученную источником теплоты более высокой температуры (напомним, что в этом случае q_1 по абсолютной величине меньше q_2), передать нижнему источнику и снова (и притом много раз) повторить цикл, пока теплота не превратится в работу полностью.

По поводу различных формулировок второго начала термодинамики из сказанного вытекает следующее заключение.

Первая формулировка сохраняет свою силу; как при $T > 0$, так и при $T < 0$ теплота сама по себе переходит всегда лишь от тела с более высокой температурой к телу с более низкой температурой.

Вторая формулировка второго начала термодинамики о невозможности вечного двигателя второго рода также сохраняет свою силу, однако вследствие указанного различия в свойствах систем с $T > 0$ и $T < 0$ эту формулировку нужно уточнить следующим образом: вечный двигатель второго рода (т. е. устройство, которое полностью превращало бы в работу теплоту какого-либо тела без передачи части этой теплоты другим телам) невозможен, причем это утверждение не допускает обращения в случае обычных систем с $T > 0$ и допускает обращение для необычных систем при $T < 0$ (обращение утверждения о вечном двигателе второго рода означает замену в формулировке второго начала термина «теплота» термином «работа»).

Формулировка второго начала термодинамики о существовании адиабатически недостижимых состояний также сохраняет свою силу.

Что касается формулировки второго начала термодинамики в форме Томсона—Планка, то она перестает быть справедливой при $T < 0$, так как в области отрицательных температур можно осуществить двигатель, который производил бы работу только за счет охлаждения одного тела без каких-либо изменений в других телах.

Уместно отметить далее, что уменьшение полезной внешней работы из-за необратимости процесса между двумя телами с отрицательными абсолютными температурами T_1 и $T_2 < T_1$ определяется соотношением

$$L' = L'_{\max} + T_1 \Delta S^*.$$

Следующее важное свойство систем с $T < 0$ заключается в невозможности осуществления обратимого цикла Карно между температурами с разными знаками, так как для этого надо было бы обратимо пройти через бесконечно большие температуры, что неосуществимо. Переход к состояниям с отрицательной абсолютной температурой из состояний с положительной абсолютной температурой и обратно происходит неравновесно.

3. НЕКОТОРЫЕ ОБЩИЕ УРАВНЕНИЯ ДВИЖЕНИЯ ВЯЗКОЙ И ТЕПЛОПРОВОДЯЩЕЙ ЖИДКОСТИ

Тензор плотности потока импульса. Тензор плотности потока импульса вязкой жидкости симметричен и равен

$$\Pi_{ml} = \delta_{ml} p + \rho w_m w_l - \eta \left(\frac{\partial w_m}{\partial x_l} + \frac{\partial w_l}{\partial x_m} - \frac{2}{3} \delta_{ml} \frac{\partial w_n}{\partial x_n} \right) - \zeta \delta_{ml} \frac{\partial w_n}{\partial x_n}. \qquad (8)$$

Обратимая составляющая плотности потока импульса $\Pi'^0_{ml} = \delta_{ml} p + \rho w_m w_l$ характеризует обратимый перенос импульса в жидкости, обусловленный механическим перемещеннем различных частей ее из одной точки в другую и действием сил давления; необратимая или вязкая составляющая Π'_{ml} связана с переносом импульса из мест, где скорость жидкости больше, в места, где скорость меньше.

Сумму первого и третьего членов выражения (8), взятую с обратным знаком, т. е. $-(\delta_{ml} p + \Pi'_{ml})$, иазывают *тензором напряжений* Π''_{ml}:

$$\Pi''_{ml} = -\delta_{ml} p + \eta \left(\frac{\partial w_m}{\partial x_l} + \frac{\partial w_l}{\partial x_m} - \frac{2}{3} \delta_{ml} \frac{\partial w_n}{\partial x_n} \right) - \zeta \delta_{ml} \frac{\partial w_n}{\partial x_n}.$$

Так как Π_{ml} есть m-я компонента потока импульса через единицу площади поверхности, перпендикулярной к оси x_l, то в случае неподвижной поверхности величина Π_{ml} определяет силу, действующую на единицу площади неподвижной поверхности. Член $\rho w_m w_l$ вследствие равенства $\vec{w} = 0$ на неподвижной поверхности обращается в нуль; поэтому сила, действующая со стороны жидкости на единицу площади неподвижной поверхности, например, иа ограничивающую поток твердую стенку, единичный вектор нормали которой есть $\vec{n}$ ($\vec{n}$ — вектор внешней нормали по отношению к жидкости или внутренней нормали по отношеиию к стенке),

$$\vec{P} = \delta_{ml} p \vec{n} + \Pi'_{ml} \vec{n};$$

m-я составляющая вектора $\vec{P}$

$$P_m = (\delta_{ml} p + \Pi'_{mx}) n_x + (\delta_{ml} p + \Pi'_{my}) n_y + (\delta_{ml} p + \Pi'_{mz}) n_z.$$

Первый член в выражении для $\vec{P}$ есть обычное давление жидкости, а второй член представляет собой обусловленную вязкостью силу трения, действующую на единицу площади поверхности по касательной к поверхности.

Так, например, в несжимаемой вязкой жидкости иа единицу площади, перпендикулярной к оси OZ, действуют нормальная сила

$$P_{zz} = p - 2\eta \frac{\partial w_z}{\partial z}$$

и тангенциальные силы трения

$$P_{xz} = -\eta \left(\frac{\partial w_x}{\partial z} + \frac{\partial w_z}{\partial x} \right); \qquad P_{yz} = -\eta \left(\frac{\partial w_y}{\partial z} + \frac{\partial w_z}{\partial y} \right).$$

Уравнение движения вязкой жидкости имеет вид

$$\frac{\partial (\rho w_m)}{\partial \tau} = -\frac{\partial \Pi_{ml}}{\partial x_l} + \rho F_m, \qquad (9)$$

где $\vec{F}$ — массовая (т. е. приложениая к единице массы жидкости) внешняя сила. Оно получается из равенства изменения количества движения $\frac{\partial (\rho w_m)}{\partial \tau}$ элементарного объема жидкости за единицу времени потоку импульса через ограничивающую этот объем поверхность.

Уравнение сохранения энергии. Подставив в уравнение (9) значения Π_{ml} из выражения (8) и имея в виду, что согласно уравнению неразрывности $\frac{\partial \rho}{\partial \tau} = -\frac{\partial (\rho w_l)}{\partial x_l}$, после очевидных преобразований получим

$$\rho\left(\frac{\partial w_m}{\partial \tau} + w_l \frac{\partial w_m}{\partial x_l}\right) = -\frac{\partial p}{\partial x_m} + \frac{\partial}{\partial x_l}\left[\eta\left(\frac{\partial w_m}{\partial x_l} + \frac{\partial w_l}{\partial x_m} - \frac{2}{3}\delta_{ml}\frac{\partial w_n}{\partial x_n}\right)\right] + \\ + \frac{\partial}{\partial x_l}\left(\zeta \delta_{ml} \frac{\partial w_n}{\partial x_n}\right) + \rho F_m.$$

Если η и ζ постоянны, то второй и третий члены правой части равняются

$$\eta\left(\Delta \vec{w}\right)_m + \left(\zeta + \frac{\eta}{3}\right)\left(\text{grad div } \vec{w}\right)_m,$$

где $(\Delta \vec{w})_m = \frac{\partial^2 w_m}{\partial x_l^2}$, и, следовательно, уравнение движения приводится к виду

$$\rho\left(\frac{\partial w_m}{\partial \tau} + w_l \frac{\partial w_m}{\partial x_l}\right) = -\frac{\partial p}{\partial x_m} + \eta\left(\Delta \vec{w}\right)_m + \left(\zeta + \frac{\eta}{3}\right)\left(\text{grad div } \vec{w}\right)_m + \rho F_m. \qquad (10)$$

Это есть **уравнение Навье-Стокса** для движения вязкой жидкости. В дальнейшем рассматривается движение жидкости при $\vec{F} = 0$.

Найдем количество теплоты, выделяющейся вследствие действия сил вязкости в единице объема жидкости за единицу времени. Так как в единице объема находится масса вещества, равная ρ, то ясно, что это количество теплоты будет равно произведению абсолютной температуры на скорость изменения энтропии единицы объема текущей жидкости $\rho \frac{ds}{d\tau}$ (где s — удельная энтропия), т. е. составит $\rho T ds/d\tau$

Умножим выражение

$$\frac{ds}{\partial \tau} = \frac{\partial s}{\partial \tau} + w_l \frac{\partial s}{\partial x_l}$$

на ρ, а уравнение неразрывности

$$\frac{\partial \rho}{\partial \tau} + \frac{\partial (\rho w_l)}{\partial x_l} = 0$$

на s и сложим; в результате получим

$$\rho \frac{ds}{d\tau} = \frac{\partial (\rho s)}{\partial \tau} + \frac{\partial (\rho s w_l)}{\partial x_l}, \qquad (11)$$

где $\frac{\partial (\rho s w_l)}{\partial x_l}$ — дивергенция вектора $\rho s \vec{w}$.

При $\frac{ds}{d\tau} = 0$, что имеет место в случае течения идеальной жидкости,

$$\frac{\partial (\rho s)}{\partial \tau} + \text{div}\left(\rho s \vec{w}\right) = 0.$$

Это есть уравнение неразрывности для энтропии, отнесенной к единице объема; подчеркнем во избежание недоразумений, что оно относится к идеальной, т. е. невязкой и нетеплопроводящей, жидкости.

Подставим теперь значение $\frac{\partial (\rho s)}{\partial \tau}$ из выражения (11) и значение $\frac{\partial (\rho s^{(i)})}{\partial \tau}$ из уравнения (10.35) в основное уравнение (10.7); в результате получим

$$\int \rho \frac{ds}{d\tau} dV = -\int \text{div } \vec{J}_s' dV + \int \frac{1}{T}\left[\frac{\eta}{2}\left(\frac{\partial w_m}{\partial x_l} + \frac{\partial w_l}{\partial x_m} - \frac{2}{3}\delta_{ml}\frac{\partial w_n}{\partial x_n}\right)^2 + \right. \\ \left. + \zeta\left(\text{div } \vec{w}\right)^2\right] dV.$$

Так как рассматриваемая жидкость предполагается не теплопроводящей, то $\vec{J}_S' = \vec{q}/T = 0$; поэтому из условия равенства подынтегральных выражений имеем

$$T \frac{ds}{d\tau} = \frac{\eta}{2\rho}\left(\frac{\partial w_m}{\partial x_l} + \frac{\partial w_l}{\partial x_m} - \frac{2}{3}\delta_{ml}\frac{\partial w_n}{\partial x_n}\right)^2 + \frac{\zeta}{\rho}\left(\text{div } \vec{w}\right)^2. \qquad (12)$$

Воспользовавшись полученным выражением для $T\frac{ds}{d\tau}$, нетрудно определить вектор плотности потока энергии в вязкой жидкости.

Энергия единицы объема движущейся жидкости равняется $\frac{\rho w^2}{2}+\rho u$, где u—внутренняя энергия единицы массы жидкости. Соответственно

$$\frac{\partial\left(\frac{\rho w^2}{2}+\rho u\right)}{\partial\tau}=\frac{w^2}{2}\cdot\frac{\partial\rho}{\partial\tau}+\rho w_m\frac{\partial w_m}{\partial\tau}+\rho\frac{\partial u}{\partial\tau}+u\frac{\partial\rho}{\partial\tau}.$$

Согласно уравнению неразрывности

$$\frac{\partial\rho}{\partial\tau}=-\frac{\partial(\rho w_l)}{\partial x_l},$$

а согласно уравнению (10)

$$\rho\frac{\partial w_m}{\partial\tau}=-\rho w_l\frac{\partial w_m}{\partial x_l}-\frac{\partial p}{\partial x_m}-\frac{\partial\Pi'_{ml}}{\partial x_l},$$

где

$$\Pi'_{ml}=-\eta\left(\frac{\partial w_m}{\partial x_l}+\frac{\partial w_l}{\partial x_m}-\frac{2}{3}\delta_{ml}\frac{\partial w_n}{\partial x_n}\right)+\zeta\delta_{ml}\frac{\partial w_n}{\partial x_n}.$$

Поэтому

$$\frac{\partial\left(\rho\frac{w^2}{2}+\rho u\right)}{\partial\tau}=-\frac{w^2}{2}\cdot\frac{\partial(\rho w_l)}{\partial x_l}-\rho w_m w_l\frac{\partial w_m}{\partial x_l}-w_m\frac{\partial p}{\partial x_m}-$$
$$-w_m\frac{\partial\Pi'_{ml}}{\partial x_l}+\rho\frac{\partial u}{\partial\tau}-u\frac{\partial(\rho w_l)}{\partial x_l}.$$

С помощью термодинамического тождества $Tds=du-\frac{p}{\rho^2}d\rho=di-\frac{1}{\rho}dp$ находим

$$\frac{\partial u}{\partial\tau}=T\frac{\partial s}{\partial\tau}+\frac{p}{\rho^2}\cdot\frac{\partial\rho}{\partial\tau}=T\frac{\partial s}{\partial\tau}-\frac{p}{\rho^2}\cdot\frac{\partial(\rho w_l)}{\partial x_l}.$$

Воспользовавшись этим значением для $\frac{\partial u}{\partial\tau}$, преобразуем выражение для $\frac{\partial\left(\rho\frac{w^2}{2}+\rho u\right)}{\partial\tau}$ к следующему виду:

$$\frac{\partial\left(\frac{\rho w^2}{2}-\rho u\right)}{\partial\tau}=-\left(\frac{w^2}{2}+u+\frac{p}{\rho}\right)\frac{\partial(\rho w_l)}{\partial x_l}-\rho w_m w_l\frac{\partial w_m}{\partial x_l}-$$
$$-w_m\frac{\partial p}{\partial x_m}-w_m\frac{\partial\Pi'_{ml}}{\partial x_l}+\rho T\frac{\partial s}{\partial\tau}.$$

Так как

$$w_m\frac{\partial p}{\partial x_m}=w_l\frac{\partial p}{\partial x_l};$$

$$\rho w_m w_l\frac{\partial w_m}{\partial x_l}=\rho w_l\frac{\partial\frac{w_m^2}{2}}{\partial x_l};$$

$$u+\frac{p}{\rho}=i;\quad\frac{\partial p}{\partial x_l}=\rho\frac{\partial i}{\partial x_l}-\rho T\frac{\partial s}{\partial x_l};$$

$$w_m\frac{\partial\Pi'_{ml}}{\partial x_l}=\frac{\partial(\Pi'_{ml}w_m)}{\partial x_l}-\Pi'_{ml}\frac{\partial w_m}{\partial x_l},$$

то

$$\frac{\partial\left(\frac{\rho w^2}{2}+\rho u\right)}{\partial\tau}=-\frac{\partial\left[\rho w_l\left(\frac{w^2}{2}+i\right)\right]}{\partial x_l}+\frac{\partial(\Pi'_{ml}w_m)}{\partial x_l}+\rho T\left(\frac{\partial s}{\partial\tau}+w_l\frac{\partial s}{\partial x_l}\right)-$$
$$-\Pi'_{ml}\frac{\partial w_m}{\partial x_l}.$$

Первые два члена правой части, как легко убедиться, составляют

$$-\mathrm{div}\left[\rho\vec{w}\left(\frac{w^2}{2}+i\right)-(\vec{\Pi'w})\right],$$

где $(\overrightarrow{\Pi' w})$ — вектор с компонентами $\Pi'_{ml} w_m$; выражение в скобках в третьем члене правой части равняется $\frac{ds}{d\tau}$; последний член правой части может быть преобразован к виду

$$\frac{\eta}{2}\left(\frac{\partial w_m}{\partial x_l}+\frac{\partial w_l}{\partial x_m}-\frac{2}{3}\delta_{ml}\frac{\partial w_n}{\partial x_n}\right)^2+\zeta(\operatorname{div}\vec{w})^2.$$

Если воспользоваться полученным ранее выражением для $T\frac{ds}{d\tau}$, то последние два члена в правой части сократятся, и, следовательно,

$$\frac{\partial\left(\rho\frac{w^2}{2}+\rho u\right)}{\partial\tau}=-\operatorname{div}\left[\rho\vec{w}\left(\frac{w^2}{2}+i\right)-(\overrightarrow{\Pi' w})\right]. \qquad (13)$$

Это уравнение выражает закон сохранения энергии или, что то же самое, первое начало термодинамики при движении вязкой жидкости.

Из уравнения (10.41) могут быть получены важные следствия относительно теплоизолированного течения жидкости по каналу.

Рассмотрим стационарное течение жидкости по каналу, ось которого совпадает с осью OX, причем для простоты примем, что ширина канала b много больше его высоты a; в этом случае движение жидкости аналогично течению жидкости между двумя бесконечными плоскостями, отстоящими одна от другой на расстоянии a. Скорость движения жидкости будет являться функцией x и z:

$$w_x=w_x(x,\ z);\quad w_z=w_z(x,\ z).$$

Вектор $(\overrightarrow{\Pi' w})$ имеет следующие составляющие:

$$(\overrightarrow{\Pi' w})_m=-w_m\left[\eta\left(\frac{\partial w_m}{\partial x_l}+\frac{\partial w_l}{\partial x_m}-\frac{2}{3}\delta_{ml}\frac{\partial w_n}{\partial x_n}\right)+\zeta\delta_{ml}\frac{\partial w_n}{\partial x_n}\right].$$

Вследствие стационарности движения левая часть уравнения (10.41) есть нуль; равняется нулю, как это следует из уравнения неразрывности, и величина $\operatorname{div}\rho\vec{w}$. Правая часть этого уравнения (10.41) может быть представлена в виде потока вектора $\rho\vec{w}\left(\frac{w^2}{2}+1\right)-(\overrightarrow{\Pi' w})-\lambda\nabla T$ по поверхности, составленной двумя перпендикулярными к оси сечениями, которые в дальнейшем обозначим *1* и *2*, и боковой поверхностью канала, заключенной между этими поперечными сечениями. Если расстояние между сечениями *1* и *2* равно dx, то

$$\frac{\partial}{\partial x}\int_{-a/2}^{a/2}\rho w_x\left(\frac{w^2}{2}+i\right)dz-\int_{-a/2}^{a/2}\frac{\partial}{\partial x}(\Pi'_{1l}w_x)\,dz-\int_{-a/2}^{a/2}\lambda\frac{\partial T}{\partial x}dz=0.$$

Интегралы по боковой поверхности канала отсутствуют, так как на стенке канала $w_x=w_z=0$, а по условию теплоизолированности течения $\left.\frac{\partial T}{\partial z}\right|_{cm}=0$.

Величина $\Pi'_{1l}\frac{\partial w_x}{\partial x}dx\,dz$ представляет собой количество теплоты трения, выделяющейся в единицу времени в слое жидкости шириной dx и высотой dz.

В каналах, поперечное сечение которых изменяется сравнительно медленно, $w_z\ll w_x$, вследствие чего $\Pi'_{1l}\frac{\partial w_x}{\partial x}$ практически не отличается от $\frac{\partial}{\partial x}(\Pi'_{1l}w_x)$.

В условиях стационарного движения выделяющаяся в слое dx теплота трения должна отводиться из рассматриваемого слоя путем теплопроводности; поэтому

$$\int_{-a/2}^{a/2}\eta\frac{\partial}{\partial x}(\Pi'_{1l}w_x)\,dz+\int_{-a/2}^{a/2}\lambda\frac{\partial T}{\partial x}dz=0.$$

Интеграл $\int_{-a/2}^{a/2}\rho w_x\frac{w^2}{2}dz$ представляет собой поток кинетической энергии жидкости; он равняется произведению квадрата среднемассовой скорости на количество жидкости, протекающей в единицу времени через сечение канала, т. е. $\frac{\overline{w}^2}{2}G$; аналогично $\int_{-a/2}^{a/2}\rho w_x i dz=\overline{i}G$, где $\overline{w}$ и $\overline{i}$ — усредненные по сечению канала значения скорости и энтальпии жидкости.

Первый интеграл, таким образом, равняется $\left(\frac{\bar{w}^2}{2}+\bar{i}\right)G$, и, следовательно,

$$\frac{\partial}{\partial x}\left[\left(\frac{\bar{w}^2}{2}+\bar{i}\right)G\right]=0$$

или, так как $G=\text{const}$,

$$\frac{\bar{w}^2}{2}+\bar{i}=\text{const}. \tag{14}$$

Это уравнение справедливо как для ламинарного, так и для турбулентного течения жидкости по каналу, т. е. имеет самое общее значение.

Допустим, что течение жидкости не теплоизолировано, но сопровождается подводом теплоты к жидкости через стенки канала. Тогда кроме рассмотренных интегралов появится еще интеграл $\int\int\lambda\frac{\partial T}{\partial z}\,d\Omega\,dx$ по боковой поверхности и длине канала, равный количеству теплоты, подведенной к текущей жидкости на пути l. Проделав аналогичные предшествующим выкладки, найдем

$$\frac{\bar{w}_1^2}{2}+\bar{i}_1+q_{1\text{-}2}=\frac{\bar{w}_2}{2}+\bar{i}_2, \tag{15}$$

где $q_{1\text{-}2}$ — количество теплоты, полученной единицей массы текущей жидкости на пути от сечения *1* к сечению *2*.

Уравнения (14) и (15), так же как и уравнение (10.41), из которого они получены, выражают сохранение энергии в потоке жидкости.

Если текущая жидкость несжимаема, то уравнение (14) для теплоизолированного течения принимает вид

$$\frac{\bar{w}_1^2}{2}+\bar{u}_1+\frac{p_1}{\rho}=\frac{\bar{w}_2^2}{2}+\bar{u}_2+\frac{p_2}{\rho},$$

где $\rho=\text{const}$, а внутренняя энергия u является функцией только температуры (поскольку плотность жидкости неизменна).

Из этого уравнения видно, что при течении жидкости в канале постоянного сечения, когда $\bar{w}=\text{const}$, а давление убывает вдоль канала, внутренняя энергия жидкости возрастает. Этот результат очевиден, так как из-за выделения теплоты трения температура жидкости, а следовательно, и внутренняя энергия ее увеличиваются вдоль канала.

При отсутствии трения температура и соответственно внутренняя энергия жидкости не меняются; поэтому u как постоянная слагаемая уравнения энергии исключается и последнее принимает вид

$$\frac{\bar{w}^2}{2}+\frac{p}{\rho}=\text{const}.$$

Это есть уравнение Бернулли; ясно, что оно справедливо не только для канала, но и для любой трубки тока (в последнем случае значение константы различно для разных трубок тока).

Турбулентное движение жидкости вблизи твердых стенок. Сложность турбулентного движения жидкости вблизи твердых стенок (его называют также пристенной турбулентностью) побуждает искать различные подходы к его изучению. Ранее, в гл. 11 был намечен один из таких подходов, состоящий в рассмотрении диффузии завихренности (т. е. величины $\text{rot}\,\vec{w}$) в турбулентном потоке. Распространение завихренности в условиях турбулентного движения определяется исключительно особенностями этого движения; поэтому подобное рассмотрение может дать весьма полную информацию о свойствах пристенной турбулентности. В частности, как это уже отмечалось ранее, становится возможным определить числовые значения характеристических констант турбулентности, а также по новому подойти к обоснованию исходных уравнений полуэмпирической теории турбулентности.

Распространение завихренности или, что то же самое, диффузия вихря, в условиях турбулентного движения несжимаемой вязкой жидкости представляет собой достаточно трудную задачу, вследствие чего естественно начать рассмотрение с одномерного случая. Известная задача о диффузии прямолинейной вихревой нити в потоке несжимаемой жидкости не является при турбулентном движении жидкости одномерной из-за зависимости коэффициента турбулентной вязкости ν_t от расстояния от стенки, вследствие чего приходится ограничиться рассмотрением диффузии вихря в обтекающем бесконечную пластину турбулентном потоке.

Уравнение турбулентного движения жидкости при обтекании бесконечной пластины имеет вид

$$\frac{\partial w_x}{\partial\tau}=\frac{\partial}{\partial z}\left[(\nu+\nu_t)\frac{\partial w_x}{\partial z}\right],$$

причем компоненты $\text{rot}\,\vec{w}$ равны 0, $\frac{\partial w_x}{\partial z}=\omega$, 0 ($\vec{w}$ — средняя скорость).

Продифференцировав это уравнение по z, будем иметь

$$\frac{\partial \omega}{\partial \tau} = \frac{\partial^2}{\partial z^2}[(\nu + \nu_t)\,\omega]. \tag{16}$$

Турбулентная вязкость ν_t в рассматриваемом случае движения является функцией z. Вид этой функции может быть установлен из соображений подобия. В области развитого турбулентного движения (при $z \gg \delta_П$) вязкость ν существенного значения не имеет и поэтому вязкий член в уравнении для ω_x может быть опущен [1] ($\delta_П$ — толщина вязкого подслоя).

При стационарном обтекании бесконечной пластины плотность потока импульса $\sigma = -(\nu + \nu_t)\frac{\partial \omega_x}{\partial z}$ имеет постоянное значение и может быть принята за один из параметров, характеризующих развитое турбулентное движение. Вторым определяющим параметром является расстояние z от пластины, а третьим — плотность жидкости ρ; других определяющих параметров нет. Из параметров $-\sigma$, z, ρ может быть составлена единственная комбинация размерности вязкости, а именно $\sqrt{-\frac{\sigma}{\rho}}z$. Следовательно, в области турбулентного движения

$$\nu_t = \alpha z, \tag{17}$$

где коэффициент α пропорционален $\sqrt{-\frac{\sigma}{\rho}}$; его точное значение будет определено ниже [2].

Из уравнения (16) видно, что завихренность в турбулентном потоке жидкости распространяется по законам диффузии, причем коэффициент диффузии при $z \to 0$ равен ν, а при $z \gg \delta_П$ согласно (17) переменен и равен $\nu + \alpha z$. Решение этого уравнения должно удовлетворять очевидным условиям: $\omega(z = \infty, \tau) = 0$, $\omega(z, \tau = \infty) = 0$. Кроме того, по аналогии с обычной диффузией можно принять, что $\omega(z = 0, \tau = 0) = 0$ [3].

Решение уравнения (16) при малых z, когда коэффициент диффузии равен ν, есть

$$\omega_\nu = \frac{a_\nu \nu^{1/2}}{\tau^{1/2}\Delta} e^{-\frac{z^2}{4\nu\tau}}. \tag{18}$$

При $z \gg \delta_П$ коэффициент диффузии равен $\nu + \alpha z$, а решение уравнения (16) имеет следующий вид:

$$\omega_t = \frac{a_t \Delta}{\alpha \tau^2} e^{-\frac{\nu + \alpha z}{\alpha^2 \tau}}, \tag{19}$$

a_ν и a_t суть числовые коэффициенты; первый из них определяется условиями на поверхности пластины, а второй, как будет показано далее, находится в определенном численном соотношении с первым и поэтому однозначно определяется величиной последнего; Δ — некоторый параметр с размерностью длины на границе вязкого турбулентного движения; так как здесь имеется лишь один характеристический размер, а именно $\delta_П$, то $\Delta = \delta_П$.

Выражение (19) определяет распределение завихренности в условиях турбулентного движения, т. е. при $z < \delta_П$, а выражение (18) — в условиях вязкого движения, т. е. при $z \leqslant \delta_П$; соответственно ω_t характеризует турбулентную пульсацию, а ω_ν — вязкое возмущение движения (в рассматриваемом случае одномерного движения ω_ν и ω_t являются плоскими).

Вязкое возмущение достигнув границы вязкого подслоя превращается (трансформируется) в турбулентную пульсацию; соответственно при $z = \delta_П$ выражение (18) должно переходить в выражение (19). Для этого достаточно, чтобы были порознь равны множители перед экспонентами и показатели степеней последних; поэтому

$$\frac{\nu + \alpha\delta_П}{\alpha^2} = \frac{\delta_П^2}{4\nu}; \quad \frac{a_\nu \nu^{1/2}}{\delta_П \tau_П^{1/2}} = \frac{a_t \delta_П}{\alpha \tau_П^2}. \tag{20}$$

Из дальнейшего будет ясно, что первое равенство представляет собой уравнение для определения характеристической константы $a = \omega^* \delta_П / \nu$, а второе (учитывая, что $\tau_П$ есть время, в течение которого вязкое возмущение достигает границы вязкого подслоя) устанавливает соотношение между числовыми коэффициентами: $a_t = 1{,}55 a_\nu$.

---

[1] Отбрасывание вязкого члена означает, что в качестве исходного уравнения для развитого турбулентного движения можно пользоваться уравнением Эйлера.

[2] Ранее в гл. 11 пропорциональность между ν_t и z основывалась на несколько иных, менее точных, соображениях.

[3] Это условие не вполне корректно и является причиной некоторой неточности решения (18) в области малых z (вследствие этого, например, скорость возмущений движения на поверхности пластины оказывается не равной нулю). Однако эта неточность проявляется в сравнительно малой области движения и практически не ощущается при $z \gg \delta_П$.

Величина $\omega_t(z, \tau)$ при данном z проходит через максимум в момент времени τ, определяемый условием:

$$2\alpha\tau = \frac{v}{\alpha} + z. \tag{21}$$

Скорость перемещения максимума ω_t представляет собой поперечную пульсационную скорость w_{tz} турбулентного движения; обозначив $w_{tz} = w^*$, из выражения (21) имеем

$$w^* = 2\alpha. \tag{22}$$

Распределению (19) величины ω_t соответствует в области $z \geqslant \delta_П$ некоторое среднее расстояние

$$l = \frac{\int_{\delta_П}^{\infty} \omega_t (z - \delta_П)\, dz}{\int_{\delta_П}^{\infty} \omega_t\, dz} \tag{23}$$

аналогичное понятию средней длины свободного пробега в кинетической теории газов.

Так как $\omega_t dz$ равняется дифференциалу импульса единицы массы жидкости, то l представляет собой эффективное расстояние, на которое в среднем переносится связанный с пульсацией импульс; другими словами, l есть длина перемешивания турбулентных пульсаций.

Подставив в выражение (23) значение ω_t из формулы (19), получим, учитывая уравнение (21):

$$l = \frac{v}{2\alpha} + \frac{z}{2}.$$

При $z > \delta_П$ член $\frac{v}{2\alpha}$ мал и может быть отброшен, так что

$$l = 0{,}5z. \tag{24}$$

Из этого следует, что $\beta_w = 0{,}5$.

Уравнение (24) совпадает с основным соотношением полуэмпирической теории турбулентности. Так как, далее, по определению $\nu_t = -\overline{w_{tx} w_{tz}} / \frac{\partial w_x}{\partial z}$, то из выражений (17), (22) и (24) вытекают остальные соотношения этой теории:

$$w_t = l \frac{\partial w_x}{\partial z}; \quad \nu_t = w_t l.$$

Выражение (20) с помощью уравнения (22) может быть приведено к виду:

$$1 + \frac{w^* \delta_П}{2\nu} = \frac{1}{16} \left(\frac{w^* \delta_П}{\nu} \right)^2.$$

Решив это квадратное уравнение, получим

$$\frac{w^* \delta_П}{\nu} = 9{,}7, \tag{25}$$

т. е. константа $a = 9{,}7$. Это значение a является более точным, чем полученное в гл. 11.

Убедимся теперь, что сделанное ранее допущение о равенстве при $z = \delta_П$ предэкспоненциальных множителей и самых экспонент выражений (18) и (19) является правильным. Очевидно, что при трансформации вязкого возмущения в турбулентную пульсацию, импульс, связанный с исходным возмущением движения не меняется, т. е.

$$\int_0^{\infty} \omega_\nu\, dz = \int_{\delta_П}^{\infty} \omega_t\, dz.$$

Воспользовавшись выражением (22) и, учитывая, что время $\tau_П$, определяемое условием $\left(\frac{\partial w_\nu}{\partial \tau} \right)_{z = \delta_П} = 0$, равняется $\delta_П^2 / 2\nu$, после интегрирования будем иметь

$$\frac{a_t \Delta / \alpha \tau_П^2}{a_\nu \nu^{1/2} / \Delta \tau_П^{1/2}} = \frac{2\sqrt{2\pi}}{a} e^{\frac{8}{a^2}\left(1 + \frac{a}{2}\right)}.$$

Правая часть при найденном ранее значении $a = 9{,}7$ равняется 0,88, т. е. предэкспоненциальные множители выражений (18) и (19) практически не отличаются друг от друга.

Рассмотрим теперь распространение в плоском турбулентном потоке пульсаций температуры. Пусть поток вначале изотермичен, а вызванное пульсацией изменение температуры жидкости есть ϑ (т. е. $T - T_0 = \vartheta$); тогда на основании общего уравнения переноса теплоты

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial z}\left[(\varkappa + \varkappa_t)\frac{\partial \vartheta}{\partial z}\right]. \tag{26}$$

Турбулентная температуропроводность $\varkappa_t = -\overline{w_{tz}T_t}\Big/\frac{\partial T}{\partial z}$ в случае $\mathrm{Pr} \geqslant 1$ много больше $\varkappa$ и при $z > \delta_П$ аналогично ν_t равна $\alpha' z$ (причем $\alpha' \neq \alpha$). Решение уравнения (26) при $\alpha' \neq 0$ и условиях $\vartheta(z = \infty, \tau) = 0$, $\vartheta(z, \tau = \infty) = 0$ есть

$$\vartheta_t \sim \frac{1}{\tau} e^{-\frac{\varkappa + \alpha' z}{\alpha'^2 \tau}} \tag{27}$$

По аналогии с выражением (24), учитывая, что в точке максимума ϑ_t имеет место соотношение $\alpha'\tau = \frac{\varkappa}{\alpha'} + z$ находим для $z \geqslant \delta_П$

$$l_T = z. \tag{28}$$

Это означает, что $\beta_T = 1$ и, следовательно, $\beta_T/\beta_w = 2$; неодинаковость значений β_T и β_w обусловлена различием исходных дифференциальных уравнений для ϑ_t и ω_t.

Уравнения переноса теплоты и переноса примеси c в турбулентном потоке аналогичны; поэтому выражение (28) справедливо и для l_c.

При конечных размерах пластины толщина вязкого подслоя увеличивается с удалением от переднего края пластины, а время, в течение которого вязкое возмущение распространяется поперек потока на расстояние δ от пластины, как было показано в гл. 11,

$$\tau = \frac{\delta^2}{9\nu}. \tag{29}$$

В случае бесконечной пластины это время согласно выражению (18) равно $\delta^2/2\nu$. Уменьшение τ при переходе от бесконечной пластины к конечной связано с тем, что в первом случае возмущения распространяются в условиях, когда поперечная скорость жидкости w_z отсутствует, тогда как во втором w_z не равна нулю и положительна, что приводит к более быстрому распространению возмущений.

Из уравнения (29) следует, что частота вязких возмущений на границе вязкого подслоя составляет примерно $9\nu/\delta_П^2$. Если учесть, что частота турбулентных пульсаций при $z = \delta_П$ равна $\omega^*/\delta_П$, то будет ясно, что соотношение (25), переписанное в виде $9{,}7\nu/\delta_П^2 = \omega^*/\delta_П$, выражает физически очевидное равенство частот турбулентных пульсаций и вязких возмущений на границе вязкого подслоя.[1]

Воспользуемся этим результатом для вычисления $\mathrm{Re}_{кр}$. Переход ламинарного движения в турбулентное начинается, как известно, с образования самых крупных пульсаций частоты w_0/L; эта частота должна быть равна частоте вязких возмущений на границе вязкого подслоя $9\nu/\delta_П^2$.

В случае пластины конечных размеров частота наибольших турбулентных пульсаций равна δ/w_0, где δ — толщина пограничного слоя в точке перехода. Согласно выражению (29) толщина ламинарного пограничного слоя [2]

$$\delta = 3\sqrt{\frac{\nu x}{w_0}}.$$

В момент перехода ламинарного движения в турбулентное должно иметь место равенство

$$\frac{9\nu}{\delta_П^2} = \frac{w_0}{3}\sqrt{\frac{w_0}{\nu x}}.$$

Местный коэффициент сопротивления ξ в точке перехода составляет 0,0044—0,0034. Соответственно критическое число Рейнольдса $\mathrm{Re}_{кр} = (2{,}5 \div 4{,}2) \cdot 10^6$. Для трубы в гл. 11 было найдено $\mathrm{Re}_{кр} = 2700$.

---

[1] Этот вывод, по-видимому, может быть распространен и на область $z < \delta_П$, если там имеются как вязкие возмущения, так и турбулентные пульсации. Во всяком случае он приводит к выражению для пути перемешивания поперечных пульсаций вида $l_z \sim z^2$, согласующемуся с имеющимися по этому поводу теоретическими соображениями.

[2] Приведенное выражение для δ было известно уже Блаузиусу (см. Л. Прандтль. Гидромеханика. Изд-во иностр. лит. М., 1949).

Из уравнения движения жидкости в вязком подслое можно также установить зависимость турбулентной вязкости от z при $z \leqslant \delta_{\Pi}$, если допустить, что движение в вязком подслое содержит элементы турбулентности, т. е. там имеются турбулентные пульсации. Тогда продифференцировав по z осредненное уравнение движения

$$w_x \frac{\partial w_x}{\partial x} + w_z \frac{\partial w_x}{\partial z} = -\frac{\partial}{\partial z} \overline{w_{tx} w_{tz}} + \nu \frac{\partial^2 w_x}{\partial z^2}$$

и имея в виду, что $\frac{\partial^2 w_x}{\partial z^2} = \frac{\partial^3 w_x}{\partial z^3} = 0$ при $z=0$ (это вытекает из неосредненного уравнения движения и очевидного соотношения $\frac{\overline{\partial^n w_t}}{\partial z^n} = 0$), находим $\frac{\partial}{\partial z} = \overline{w_{tx} w_{tz}} = \frac{\partial^2}{\partial z^2} \overline{w_{tx} w_{sz}} = 0$ при $z = 0$ и, следовательно,

$$\nu_t = \alpha'' z^3, \tag{30}$$

где α'' не зависит от z (при этом $w_{tx} \neq -w_{tz}$).

Сопоставим вычисленные значения β_w, a, β_T/β_w, $\mathrm{Re}_{кр}$, равные соответственно 0,5; 9,7; 2; 2,5÷4·10⁶ для пластины и 2700 для трубы с экспериментальными их значениями: 0,4; 11,5; 1,5—2; 0,5—3·10⁶ и 2500—2800. Как видно из приведенных данных, совпадение является достаточно удовлетворительным.

Подчеркнем, что численные значения характеристических констант турбулентности были найдены выше, исходя из уравнений движения и переноса теплоты и дополнительного соотношения (17), вытекающего из анализа размерностей и поэтому достаточно очевидного; оно заключается в предположении о пропорциональности турбулентной вязкости расстоянию от твердой стенки, причем коэффициент пропорциональности заранее не задается, но определяется, как и другие характеристические константы турбулентности, из совокупности исходных уравнений.

Из этого вытекает, что характеристические константы турбулентности фактически заключены в исходных уравнениях и в силу этого имеют универсальный характер и отнюдь не являются эмпирическими; числовые значения их могут определяться как из опыта, так и вычисляться, в частности, по предложенному выше методу.

Влияние переменности вязкости и теплопроводности жидкости на сопротивление движению и теплообмен. Вязкость и теплопроводность жидкости являются функциями состояния жидкости, причем наиболее сильно выражена их зависимость от температуры.

При переменных η и λ распределение скоростей оказывается зависящим от температуры жидкости, поэтому гидродинамические уравнения не являются уже обособленными от уравнения переноса теплоты и не могут решаться как прежде без учета теплообмена. Уравнения движения и уравнение переноса теплоты должны рассматриваться теперь совместно, что чрезвычайно осложняет задачу даже для движения жидкости в пограничном слое.

Проанализируем уравнения движения и переноса теплоты в пограничном слое при переменных η и λ. Учитывая, что η и λ зависят от температуры больше, чем плотность и теплоемкость жидкости, последние будем считать вначале постоянными.

Уравнения движения жидкости и переноса теплоты в пограничном слое при переменных η и λ имеют вид

$$w_x \frac{\partial w_x}{\partial z} + w_z \frac{\partial w_x}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\eta}{\rho} \frac{\partial w_x}{\partial z}\right);$$

$$w_x \frac{\partial T}{\partial x} + w_z \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{\eta}{c_p \rho}\left(\frac{\partial w_x}{\partial z}\right)^2 + \frac{\partial}{\partial z}\left[\frac{\lambda}{c_p \rho} \cdot \frac{\partial T}{\partial z}\right].$$

Воспользуемся теперь соображениями термодинамического подобия, т. е. будем считать, что коэффициенты вязкости и теплопроводности выражаются одинаковыми для всех веществ формулами

$$\eta = A_\eta f_\eta(\tau);$$
$$\lambda = A_\lambda f_\lambda(\tau),$$

где A_η и A_λ, согласно выражениям (7.7),

$$A_\eta = \frac{\mu^{1/2} p_к^{2/3}}{R_\mu^{1/6} T_к^{1/6}};$$

$$A_\lambda = \frac{R_\mu^{5/6} T_к^{2/3}}{\mu^{1/2} T_к^{1/6}},$$

а f_η и f_λ — функции приведенной температуры $\tau = T/T_к$.

Допустим, для простоты, что в правой части уравнения переноса теплоты первый член, представляющий собой теплоту трения, пренебрежимо мал и может быть отброшен.

Примем следующее, достаточно жесткое условие относительно физических свойств жидкости:

$$f_\eta(\tau) = \frac{\mu c_p}{R_\mu} f_\lambda(\tau).$$

При этом условии число Прандтля будет равно единице и, следовательно, уравнения движения и переноса теплоты будут аналогичны. Из аналогии этих уравнений следует, что

$$T = a' w_x + b,$$

или, учитывая граничные условия,

$$T_{cm} - T = (T_{cm} - T_0)\frac{w_x}{w_0}.$$

Рассмотрим для определенности турбулентное течение жидкости над бесконечной пластиной.

Уравнение

$$\frac{\partial w_x}{\partial z} = \frac{1}{\beta_w z}\sqrt{\frac{\sigma}{\rho}}$$

может быть проинтегрировано, поскольку σ не зависит от z, а ρ согласно сделанному ранее предположению считается постоянной. Поэтому, заменив σ через $0{,}5\xi\rho w_0^2$, получим в результате интегрирования

$$1 = \frac{1}{\beta_w}\sqrt{\xi/2}\ln\frac{z w_0}{a\nu_{\Pi}}\sqrt{\xi/2},$$

где ν_{Π} — значение динамической вязкости на границе вязкого подслоя.

Так как $w_x(\delta_{\Pi}) \ll w_0$, то температура в вязком подслое, как это видно из уравнения для $T_{cm} - T$, незначительно отличается от T_{cm}, вследствие чего величина ν_{Π} должна быть отнесена к температуре T_{cm}. Соответственно этому для коэффициента сопротивления после очевидных преобразований получается следующее выражение:

$$\frac{1}{\sqrt{\xi}} = 2{,}03\log\frac{\eta(T_0)}{\eta(T_{cm})}\,\mathrm{Re}\sqrt{\xi} - 1{,}09,$$

отличающееся от уравнения (11.99) только множителем $\eta(T_0)/\eta T_{cm}$ под знаком логарифма (при этом $\mathrm{Re} = \overline{w}D/\nu_0$). Если $T_{cm} > T_0$, то и так как вязкость жидкости падает с увеличением температуры, $\eta(T_0) > \eta(T_{cm})$; поэтому ξ будет несколько вообще незначительно, меньше того значения, которое было бы при не зависящей от температуры вязкости жидкости.

Плотность потока теплоты может быть вычислена по значению $\partial T/\partial z$ на твердой стенке

$$q = -\lambda_{cm}\frac{\partial T}{\partial z}\Big|_{cm}.$$

Производная $\partial T/\partial z$ согласно предыдущему равна $\frac{T_{cm} - T_0}{w_0}\cdot\partial w_x/\partial z$. Но в вязком подслое $\partial w_x/\partial z = a w^*/\delta_{\Pi}$ или

$$\frac{\sigma}{\rho\nu_{cm}} = \frac{\xi w_0^2}{2\nu_{cm}},$$

поэтому

$$q = \frac{\lambda_{cm} w_0 \xi}{2\nu_{cm}}(T_{cm} - T_0).$$

Из этого следует (учитывая, что при $\mathrm{Pr} = 1$ $\lambda_{cm}/\nu_{cm} = \lambda_0/\nu_0$)

$$\mathrm{Nu} \sim \mathrm{Re}\,\xi.$$

Здесь число Нусельта, так же как и число Рейнольдса Re, берется при значении параметров жидкости η и λ в ядре потока.

Уравнение для Nu совпадает с выражением (12.21) в случае не зависящих от температуры η и λ. Однако так как ξ изменяется вследствие переменности η и λ, то в той же степени изменится и Nu.

Уравнение для Nu показывает далее, что так как $\frac{\lambda}{\nu} \approx \frac{1}{\mu}$, то плотность теплового потока в случае турбулентного течения жидкости будет при той же самой разности температур тем больше, чем меньше молекулярная масса текущей жидкости.

Влияние теплоты трения на теплообмен при больших скоростях потока. В уравнении для переноса теплоты в пограничном слое член, учитывающий вязкость, обычно считается малым по сравнению с членом, обусловленным теплопроводностью, вследствие чего им пренебрегают. Однако в некоторых случаях необходимо все же учитывать этот член. Тогда имея в виду, что $\frac{\partial w_z}{\partial x} \ll \frac{\partial w_x}{\partial z}$, имеем

$$\frac{1}{2}\left(\frac{\partial w_k}{\partial x_j} + \frac{\partial w_j}{\partial x_k}\right)^2 = \left(\frac{\partial w_x}{\partial z}\right)^2.$$

Соответственно этому уравнению переноса теплоты примет вид

$$w_x \frac{\partial T}{\partial x} + w_z \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{\eta}{c_p \rho} \left(\frac{\partial w_x}{\partial z} \right)^2 + \frac{\lambda}{c_p \rho} \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}.$$

Умножим уравнение движения в пограничном слое на $\frac{w_x}{c_p}$ и сложим его с только что полученным уравнением; учитывая, что

$$w_x \frac{\partial^2 w_x}{\partial z^2} + \left(\frac{\partial w_x}{\partial z} \right)^2 = \frac{\partial}{\partial z} \left(w_x \frac{\partial w_x}{\partial z} \right),$$

получим

$$w_x \frac{\partial}{\partial x} \left(T + \frac{w_x^2}{2c_p} \right) + w_z \frac{\partial}{\partial z} \left(T + \frac{w_x^2}{2c_p} \right) = \frac{\eta}{\rho c_p} \cdot \frac{\partial}{\partial z} \left(w_x \frac{\partial w_x}{\partial z} \right) + \frac{\lambda}{\rho c_p} \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}.$$

Легко видеть, что это уравнение выражает первое начало термодинамики для движения жидкости в пограничном слое.

Предположим далее, что $\Pr = 1$. Обозначив температуру торможения $T + \frac{w^2_x}{2c_p}$ через θ и имея в виду, что

$$\frac{\lambda}{\rho c_p} \left[\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{\eta}{\lambda} \cdot \frac{\partial}{\partial z} \left(w_x \frac{\partial w_x}{\partial z} \right) \right] = \frac{\lambda}{\rho c_p} \cdot \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{\partial}{\partial z} \left(T + \frac{w_x^2}{2c_p} \right) \right],$$

получим окончательно

$$w_x \frac{\partial \theta}{\partial x} + w_z \frac{\partial \theta}{\partial z} = \frac{\lambda}{\rho c_p} \cdot \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2}.$$

Это уравнение вполне аналогично уравнению переноса теплоты. Поэтому

$$\theta = a w_x + b.$$

Константы a и b определяются из граничных условий. При $z = 0$ $w_x = 0$, $T = T_{cm}$; следовательно,

$$b = T_{cm}.$$

При $z = \delta$ $w_x = w_0$, $T = T_0$; поэтому

$$a = \frac{T_0 + \frac{w_0^2}{2c_p} - T_{cm}}{w_0}.$$

Таким образом,

$$T + \frac{w_x^2}{2c_p} = \left(T_0 + \frac{w_0^2}{2c_p} \right) \frac{w_x}{w_0} - T_{cm} \frac{w_x}{w_0} + T_{cm}.$$

Величина $w_x^2/2c_p$ значительно меньше $w_0 w_x/2c_p$, поэтому ею можно пренебречь. Тогда имеем

$$T_{cm} - T = \left[T_{cm} - \left(T_0 + \frac{w_0^2}{2c_p} \right) \right] \frac{w_x}{w_0}.$$

Соответственно этому

$$\frac{\partial T}{\partial z} = \frac{1}{w_0} \left[T_{cm} - \left(T_0 + \frac{w_0^2}{2c_p} \right) \right] \frac{\partial w_x}{\partial z}.$$

Уравнение $\theta = a w_x + b$ связывает действительные значения θ и w_x. Замена действительных значений w_x и T суммой средних и пульсационных значений скорости или температуры и усреднение по времени не приведет к нарушению уравнения, из чего следует, что оно имеет силу как для ламинарного, так и для турбулентного течения (в основном для последнего, так как только в этом случае скорость течения оказывается достаточно большой, для того чтобы величина $w_x^2/2c_p$ была сравнима с T).

Предположим, что течение турбулентное, причем $\Pr = 1$, тогда

$$\frac{\partial w_x}{\partial z} = \frac{1}{\beta_w} \cdot \frac{\sqrt{\sigma}}{\sqrt{\rho z}}; \quad \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{1}{\beta_T} \cdot \frac{q}{c_p \sqrt{\sigma \rho z}}.$$

Подставив значения $\partial w_x/\partial z$ и $\partial T/\partial z$ в ранее полученное уравнение, будем иметь

$$q = \frac{\beta_T}{\beta_w} \cdot \frac{c_p \sigma}{w_0} \left[T_{cm} - \left(T_0 + \frac{w_0^2}{2c_p} \right) \right]$$

или

$$q=\frac{\beta_T}{8\beta_w}\,c_p\rho w_0\xi\left[T_{cm}-\left(T_0+\frac{w_0^2}{2c_p}\right)\right].$$

Если число Нуссельта относить к разности температур торможения (в этом случае число Нуссельта имеет штрих), то

$$\mathrm{Nu}'=\frac{\beta_T}{8\beta_w}\cdot\frac{c_p\rho}{\lambda}\,w_0D\xi$$

при $\mathrm{Pr}=1$,

$$\mathrm{Nu}'=\frac{\beta_T}{8\beta_w}\,\xi\cdot\mathrm{Re}.$$

4. СОПРОТИВЛЕНИЕ ДВИЖЕНИЮ В ПОСТУПАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНОМ ПОТОКЕ ЖИДКОСТИ

Основные уравнения. Чтобы определить коэффициент сопротивления при поступательно-вращательном движении жидкости по цилиндрической трубе[1], будем исходить из уравнения Навье-Стокса и выражения для плотности потока в цилиндрических координатах. Так как в рассматриваемом случае стационарного движения компоненты скорости w_x, w_φ, w_r не зависят от φ, то

$$w_r\frac{\partial w_r}{\partial r}+w_x\frac{\partial w_r}{\partial x}-\frac{w_\varphi^2}{r}=-\frac{1}{\rho}\cdot\frac{\partial p}{\partial r}+\nu\left(\frac{\partial^2 w_r}{\partial r^2}+\frac{\partial^2 w_r}{\partial x^2}+\frac{1}{2}\cdot\frac{\partial w_r}{\partial r}-\frac{w_\varphi}{r^2}\right);$$

$$w_r\frac{\partial w_\varphi}{\partial r}+w_x\frac{\partial w_\varphi}{\partial x}=\nu\left(\frac{\partial^2 w_\varphi}{\partial r^2}+\frac{\partial^2 w_\varphi}{\partial x^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial w_\varphi}{\partial r}-\frac{w_\varphi}{r^2}\right);$$

$$w_r\frac{\partial w_x}{\partial r}+w_x\frac{\partial w_x}{\partial x}=-\frac{1}{\rho}\cdot\frac{\partial p}{\partial x}+\nu\left(\frac{\partial^2 w_x}{\partial r^2}+\frac{\partial^2 w_x}{\partial x^2}+\frac{1}{r}\cdot\frac{\partial w_x}{\partial r}\right);$$

$$\sigma_{xr}=\rho w_x w_r-\eta\left(\frac{\partial w_x}{\partial r}+\frac{\partial w_r}{\partial x}\right);$$

$$\sigma_{\varphi r}=\rho w_\varphi w_r-\eta\left(\frac{\partial w_\varphi}{\partial r}-\frac{w_\varphi}{r}\right).$$

Согласно уравнению неразрывности

$$\frac{\partial w_r}{\partial r}+\frac{\partial w_x}{\partial x}+\frac{w_r}{r}=0.$$

Точное решение уравнений поступательно-вращательного течения вязкой жидкости представляет собой трудную задачу, разрешимую только в простейших случаях.

Движение жидкости между вращающимся и неподвижным цилиндрами. Допустим, что жидкость ламинарно движется в пространстве между двумя цилиндрами, внешний из которых (им является труба), неподвижен, а внутренний (с радиусом $r_в$) вращается с угловой скоростью $\vec{\omega}$. На основном участке трубы, где профиль скоростей установился и, следовательно, скорость жидкости зависит лишь от r, но не от x и φ:

$$w_r=0;\quad w_\varphi=w_\varphi(r);\quad w_x=w_x(r).$$

Тогда из уравнений движения имеем

$$w_\varphi^2=\frac{1}{\rho}\cdot\frac{\partial p}{\partial r};$$

$$\frac{\partial^2 w_\varphi}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\cdot\frac{\partial w_\varphi}{\partial r}-\frac{w_\varphi}{r^2}=0;$$

$$-\frac{1}{\rho}\cdot\frac{\partial p}{\partial x}+\nu\left(\frac{\partial^2 w_x}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\cdot\frac{\partial w_x}{\partial r}\right)=0.$$

Второе из этих уравнений было рассмотрено в гл. 9 при анализе поступательно-вращательного движения идеальной жидкости. Решение этого уравнения

$$w_\varphi=ar+b/r.$$

[1] Поступательно-вращательное движение жидкости по трубе называют также закрученным потоком.

Константы интегрирования a и b находятся из граничных условий:

$$w_\varphi = \omega r_в = w_в \text{ при } r = r_в;$$

$$w_\varphi = 0 \quad \text{при} \quad r = R.$$

Соответственно этому

$$w_\varphi = \frac{\omega r_в^2}{R^2 - r_в^2} \cdot \frac{R^2 - r^2}{r}. \tag{31}$$

При ламинарном течении членом $w_x w_r$ и $w_\varphi w_r$ в выражениях для σ_{xr} и $\sigma_{\varphi r}$ можно пренебречь; тогда

$$\sigma_{xr} = -\eta \frac{\partial w_x}{\partial r};$$

$$\sigma_{\varphi r} = -\eta \left(\frac{\partial w_\varphi}{\partial r} - \frac{w_\varphi}{r} \right).$$

Подставив в выражение для $\sigma_{\varphi r}$ значение w_φ, найдем

$$\sigma_{\varphi r} = \frac{2\eta\omega r_в^2 R^2}{R^2 - r_в^2} \cdot \frac{1}{r^2}.$$

Воспользовавшись выражением для σ_{xr}, перепишем третье из уравнений движения в виде

$$-\frac{\partial p}{\partial x} - \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} (\sigma_{xr} r) = 0.$$

Так как σ_{xr} — функция только r, то ясно, что $dp/dx = \text{const}$. Интегрирование этого уравнения дает (в дальнейшем σ_{xr} пишется в виде σ)

$$\sigma = -\frac{\partial p}{\partial x} \cdot \frac{r}{2} + \frac{C_1}{r}.$$

Подставив это значение в исходное выражение для σ и проинтегрировав его в пределах R, r, будем иметь

$$w_x = -\frac{1}{4\eta} \cdot \frac{\partial p}{\partial x} (R^2 - r^2) + \frac{C_1}{\eta} \ln \frac{R}{r}. \tag{32}$$

Константа C_1 определяется из граничных условий на поверхности вращающегося цилиндра $w_x = 0$ при $r = r_в$ и равняется $\frac{1}{4\eta} \cdot \frac{\partial p}{\partial x} \frac{\left(R^2 - r_в^2\right)}{\ln R/r_в}$.

Проинтегрируем первое из уравнений движения; в результате получим (учитывая, что $\partial p/\partial x = \text{const}$)

$$-\frac{1}{\rho}\left(p(r) + \frac{\partial p}{\partial x} x\right) - \frac{\nu\omega r_в^2}{R^2 - r_в^2}\left(-\frac{R^2}{2r^2} - \ln r\right) = C_2.$$

Константа C_2 может быть вычислена по величине $\partial p/\partial x$ и давлению p на стенке трубы (при $r = R$) в конце начального участка трубы (т. е. при $x = l_{нач}$).

Найдем среднюю скорость $\bar{w}$ течения жидкости. По определению

$$\bar{w} = \frac{2}{R^2 - r_в^2} \int_{r_в}^{R} w_x r \, dr.$$

Подставив сюда значение w_x и выполнив интегрирование, получим

$$\bar{w} = -\frac{1}{8\eta} \cdot \frac{\partial p}{\partial x} \left(R^2 + r_в^2 - \frac{R^2 - r_в^2}{\ln \frac{R}{r_в}} \right). \tag{33}$$

Коэффициент сопротивления трубы ξ по определению равняется $-\frac{2D}{\rho\bar{w}^2} \cdot \frac{\partial p}{\partial x}$. Разрешив уравнение (33) относительно $\partial p/\partial x$ и подставив его значение в выражение для ξ, получим

$$\xi = \frac{64}{\mathrm{Re}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{r_в^2}{R^2} - \left(1 - \frac{r_в^2}{R^2}\right) \Big/ \ln \frac{R}{r_в}}. \tag{34}$$

Кроме продольных сил трения на поверхности трубы и внутреннего цилиндра будут действовать также силы трения, нормальные к оси и радиусу трубы. Значение их равняется:

для внешней трубы

$$\sigma_{\varphi r=R}=\frac{2\eta\omega r_в^2}{R^2-r_в^2};$$

для внутреннего цилиндра

$$\sigma_{\varphi r=r_в}=\frac{2\eta\omega R^2}{R^2-r_в^2}.$$

Движение с «воздушным вихрем» на оси трубы. Рассмотрим случай, когда внутренний вращающийся цилиндр отсутствует; тогда на оси трубы образуется свободная от жидкости цилиндрическая полость радиуса $r_в$ («воздушный вихрь»).

В этом случае вообще нельзя считать, что скорости w_φ и w_x не зависят от x; вследствие действия сил вязкости скорость w_φ будет убывать вдоль оси трубы. Характер зависимости w_φ от x может быть установлен из второго уравнения движения, если положить в нем w_r равной нулю и пренебречь производной $\partial^2 w_\varphi/\partial x^2$, малой по сравнению с $\partial^2 w_\varphi/\partial r^2$, т. е.

$$w_x\frac{\partial w_\varphi}{\partial x}=\nu\left(\frac{\partial^2 w_\varphi}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\cdot\frac{\partial w_\varphi}{\partial r}-\frac{w_\varphi}{r^2}\right).$$

При этом скорость w_x можно без большой ошибки принять равной $\overline{w}$.

Будем искать решение для w_φ в виде

$$w_\varphi=A(r)\,B(x).$$

Тогда из уравнения движения имеем

$$\frac{1}{B}\cdot\frac{dB}{dx}=\frac{\nu}{\overline{w}}\left(\frac{d^2A}{dr^2}+\frac{1}{r}\cdot\frac{dA}{dr}-\frac{A}{r^2}\right).$$

Левая часть этого уравнения зависит только от x, правая — только от r, поэтому каждая из них должна иметь постоянное значение. Следовательно, $\frac{1}{B}\cdot\frac{dB}{dx}=\text{const}$ или $B\sim e^{-\varepsilon x}$, где ε — положительная величина.

Основываясь на этих результатах, можно считать, что если скорость w_φ не содержит составляющей, пропорциональной $\overline{r}$ (такое движение жидкости наблюдается в наиболее важных в практическом отношении случаях, например, при тангенциальном вводе жидкости в трубу через узкий канал, расположенный по касательной к внутренней поверхности трубы), то

$$w_\varphi=\frac{M_0}{r}e^{-\varepsilon x}, \tag{35}$$

где $M_0=Rw_{вх}$ — момент количества движения жидкости на входе в трубу.

На небольшом удалении от начала трубы экспоненту можно разложить в ряд и ограничиться первыми двумя членами. Тогда

$$w_\varphi=\frac{M_0}{r}(1-\varepsilon x).$$

Интересно отметить, что опытные данные подтверждают эту зависимость. Ранее, при выводе выражения для w_φ было пренебрежено w_r. Это допустимо, так как порядок величины $\partial w_r/\partial r$ не больше w_r/δ, где δ — толщина пограничного слоя на стенке трубы, а $\partial w_x/\partial x\approx\overline{w}/x$; поэтому на основании уравнения неразрывности

$$w_r\approx\frac{\delta}{x}\overline{w}.$$

При $x\geqslant l_{нач}$ (где $l_{нач}$ определяется из условия $\delta=R-r_в$, причем $l_{нач}\gg R$) $w_r\ll\overline{w}$, что и оправдывает сделанное ранее допущение.

Коэффициент сопротивления трубы ξ при поступательно-вращательном движении жидкости по трубе в случае сравнительно больших размеров воздушного вихря ($r_в\approx R$), т. е. при малой толщине слоя жидкости, может быть приближенно вычислен следующим образом. На начальном участке трубы, где толщина пограничного слоя меньше толщины слоя заполняющей трубы жидкости, а сам пограничный слой незначительно отличается от плоского, сопротивление движению будет в известной степени аналогично сопротивлению при обтекании плоской пластины потоком со скоростью, близкой к максимальной скорости w_0 жидкости в трубе. Поэтому между коэффициентом сопротивления трубы и коэффициентом сопротивления плоской пластины в конце начального участка трубы, т. е. при $l_{нач}$, должно выполняться следующее приближенное соотношение:

$$\xi=\frac{4w_0^2}{\overline{w}^2\left(1-\frac{r_в^2}{R^2}\right)}\xi_{пл}\;(x=l_{нач}).$$

Соотношение получается из условия равновесия сил, действующих на массу жидкости, заключеиной между сечениями x и $x + dx$:

$$2\pi R\sigma' = = \pi (R^2 - r_в^2)\frac{\partial p}{\partial x},$$

если учесть, что по определению $\partial p/\partial x = -\xi\rho\overline{w}^2/4R$, а $\sigma' = \xi_{пл}\dfrac{\rho w_0^2}{2}$, где коэффициеит сопротивления пластины $\xi_{пл}$ берется при $x = l_{нач}$.

Полученным соотиошением для ξ можио воспользоваться лишь в том случае, если известно значение $l_{нач}$; в § 11.3, 11.4 было показано, что $l_{нач}$ легко вычисляется из рассмотрения распространения поперечных возмущений в потоке жидкости.

Чтобы убедиться в достаточной точности этого метода, проведем вычисление ξ для случая чисто поступательного движения жидкости по трубе. При ламииарном движении согласно выражениям (11.34) и (11.37)

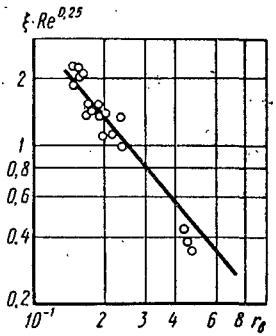


Рис. 5. Коэффициент сопротивления при турбулентном поступательно-вращательном течении жидкости по трубе (по данным А. Н. Борзяка и И. И. Новикова)

$$\xi_{пл} = \frac{0{,}66}{\sqrt{\mathrm{Re}\,(x)}};$$

$$l_{нач} = 0{,}11\,\frac{\overline{w}R^2}{\nu}.$$

Соответственно этому

$$\xi = \frac{4\cdot 0{,}66}{\sqrt{\dfrac{0{,}11 w_0 \overline{w} R^2}{\nu^2}}}\left(\frac{w_0}{\overline{w}}\right)^2.$$

Так как $w_0 = 2\overline{w}$, то $\xi \approx 45/\mathrm{Re}$, тогда как действительное значение $\xi = 64/\mathrm{Re}$.

В случае турбулентиого движения согласно выражениям (11.63) и (11.103)

$$\xi_{пл} = \frac{0{,}058}{\mathrm{Re}^{0,2}(x)}; \qquad l_{нач} = \frac{6{,}22}{\sqrt{\xi}}R.$$

Учитывая, что $\overline{w}_0 \approx 1{,}2\overline{w}$, имеем $\xi \approx 0{,}25/\mathrm{Re}^{0,22}$, что близко к формуле Блаузиуса. Таким образом, приближеиный метод приводит к правильному виду зависимости ξ от Re и к некоторой неточиости в числовом коэффициеите порядка 20—30%; этим оправдывается его использование для расчета ξ при поступательно-вращательном движении жидкости.

При поступательио-вращательном движении жидкости по трубе толщина слоя жидкости равна $R - r_в$; соответственно этому начальиая длина трубы:
для ламинарного течения

$$l_{нач} = 0{,}11\,\frac{\overline{w}R^2}{\nu}\left(1 - \frac{r_в}{R}\right)^2;$$

для турбулентного течения

$$l_{нач} = \frac{6{,}22R}{\sqrt{\xi}}\left(1 - \frac{r_в}{R}\right).$$

Использовав эти значеиия $l_{нач}$, находим, что для тонкого слоя жидкости (когда $r_в \approx R$) при ламинарном поступательно-вращательиом движении жидкости по трубе

$$\xi = \frac{K_л}{\mathrm{Re}\left(1 - \dfrac{r_в}{R}\right)^2},$$

а при турбулентном поступательно-вращательном движении

$$\xi = \frac{K_t}{\mathrm{Re}^{0,25}\left(1 - \dfrac{r_в}{R}\right)^{1,25}}, \tag{36}$$

где $\mathrm{Re} = \dfrac{\overline{w}D}{\nu}$, а числовые коэффициенты $K_л$ и K_t близки к половине зиачения указанных коэффициентов при поступательном движении жидкости в трубе.

На рис. 5 приведены экспериментальные и вычисленные по формуле (37) значения ξ; при этом K_t оказалось по данным опытов равным 0,18. Совпадение экспериментальных и вычисленных данных является достаточно удовлетворительным; это совпадение было получено и в последующих опытах.

5. СОПРОТИВЛЕНИЕ ДВИЖЕНИЮ ПРИ ТЕЧЕНИИ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩЕЙ ЖИДКОСТИ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Из всех возможных магнитогидродинамических течений наибольший практический интерес представляет течение слабоэлектропроводящей жидкости во внешнем поперечном магнитном поле.

В двумерном потоке, скорость которого имеет компоненты w_x, w_z, а вектор напряженности магнитного поля имеет составляющие H_x, H_z, плотность потока импульса в направлении оси oz равняется

$$\sigma = \rho w_x w_z - \eta\left(\frac{\partial w_x}{\partial z} + \frac{\partial w_z}{\partial x}\right) - \frac{1}{4\pi} H_x H_z.$$

Уравнение движения жидкости в пограничном слое. Предположим, что плоскопараллельный поток электропроводящей жидкости обтекает полубесконечно тонкую плоскую пластину, передний край которой совпадает с осью OY, а сама пластина совпадает с полуплоскостью XOY; перпендикулярно к пластине, т. е. вдоль оси OZ, действует поперечное магнитное поле $\overline{H}_0$; электрическое поле предполагается отсутствующим, т. е. $\overline{E} = 0$.

Скорость течения жидкости вдали от стенок параллельна плоскости XY и равна w_0. Примем, для определенности, что w_0 направлена вдоль оси OX; тогда w_0 и H_0, которые могут быть названы соответственно скоростью основного потока (или ядра потока) и напряженностью магнитного поля в основном потоке, будут в общем случае являться функциями координаты x.

Полные магнитогидродинамические уравнения движения жидкости в пограничном слое имеют вид

$$w_x \frac{\partial w_x}{\partial x} + w_z \frac{\partial w_x}{\partial z} = -\frac{1}{\rho}\cdot\frac{\partial p}{\partial x} - \frac{1}{4\pi\rho}\left(H_z \frac{\partial H_z}{\partial x} - H_z \frac{\partial H_x}{\partial z}\right) + \nu\left(\frac{\partial^2 w_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w_x}{\partial z^2}\right);$$

$$w_x \frac{\partial w_z}{\partial x} + w_z \frac{\partial w_z}{\partial z} = -\frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial z}\left(p + \frac{H_x^2}{8\pi}\right) + \frac{1}{4\pi\rho} H_x \frac{\partial H_z}{\partial x} + \nu\left(\frac{\partial^2 w_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w_z}{\partial z^2}\right);$$

$$\frac{\partial}{\partial z}(w_z H_x - w_x H_z) - \nu_м\left(\frac{\partial^2 H_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 H_x}{\partial z^2}\right) = 0;$$

$$\frac{\partial}{\partial x}(w_z H_x - w_x H_z) + \nu_м\left(\frac{\partial^2 H_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 H_z}{\partial z^2}\right) = 0;$$

$$\frac{\partial w_x}{\partial x} + \frac{\partial w_z}{\partial z} = 0; \quad \frac{\partial H_x}{\partial x} + \frac{\partial H_z}{\partial z} = 0. \quad \nu_м = \frac{C^2}{4\pi\zeta}.$$

Первые два уравнения представляют собой x-ю и z-ю компоненты уравнения Навье-Стокса для магнитогидродинамического течения, третье и четвертое — x-ю и z-ю составляющие уравнения индукции, пятое и шестое — уравнения неразрывности для скорости течения и напряженности магнитного поля.

В результате действия электромагнитных сил происходит обусловленная конечной величиной электропроводности диссипация энергии потока, т. е. превращение энергии электрического тока в теплоту. Электрический ток в пограничном слое, а равно и джоулева теплота будут тем больше, чем сильнее изменяется напряженность магнитного поля вблизи стенки.

Таким образом, в пограничном слое при наличии магнитного поля (который часто называют магнитогидродинамическим пограничным слоем) падение скорости при приближении к стенке связано с действием сил трения и электромагнитных сил, т. е. в конечном счете обусловлено как обычной, так и «магнитной» вязкостью жидкости, пренебрегать которыми в данном случае нельзя даже при больших значениях чисел Рейнольдса Re. Соответственно этому в уравнениях движения жидкости в пограничном слое нельзя отбросить члены $\nu\frac{\partial^2 w_x}{\partial z^2}$ и $\nu_м\frac{\partial^2 H_x}{\partial z^2}$, учитывающие вязкость, так как из-за сравнительно больших значений разностей скоростей и напряженностей магнитного поля эти члены будут величинами того же порядка, что и другие.

Характерные особенности магнитогидродинамического пограничного слоя, в частности его толщина, будут зависеть как от параметров движения, так и от параметров действующего магнитного поля.

Так как пограничный слой тонок, то движение в нем будет происходить в основном параллельно обтекаемой поверхности, т. е. скорость w_z будет мала по сравнению с w_x. По направлению нормали к обтекаемой поверхности и вблизи последней скорость и напряженность маг-

нитного поля меняются весьма быстро. Заметное изменение w_x и H_x происходит на расстоянии порядка толщины δ пограничного слоя. Вдоль оси OX, т. е. по направлению движения, скорость и напряженность магнитного поли меняются сравнительно медленно; заметное изменение $\vec{w}$ и $\vec{H}$ имеет место лишь на расстояниях порядка l_0, где через l_0 обозначена характеристическая длина (равная, например, линейным размерам обтекаемого тела, а в случае полубесконечной пластины — расстоянию от переднего края пластины). Поэтому производные от $\vec{w}$ и $\vec{H}$ по z велики по сравнению с производными по x. Но из этого следует, что в первом из уравнений можно пренебречь производной $\partial^2 w_x/\partial x^2$ по сравнению с $\partial^2 w_x/\partial x^2$, а в третьем уравнении — производной $\partial^2 H_x/\partial x^2$ по сравнению с $\partial^2 H_x/\partial z^2$. Аналогичные пренебрежения могут быть сделаны и во втором и четвертом уравнениях; в частности, во втором уравнении можно опустить члены $\frac{1}{4\pi\rho} H_x \frac{\partial H_z}{\partial x}$ и $\partial^2 w_x/\partial x^2$, а в четвертом уравнении $\partial^2 H_z/\partial x^2$.

С другой стороны, сравнивая второе уравнение с первым, легко убедиться, что производная $\frac{\partial}{\partial z}\left(p + \frac{H_x^2}{8\pi}\right)$ намного меньше производной $\partial p/\partial x$ (порядок величины в отношении δ/l_0), т. е. практически равна нулю. Из этого следует, что сумма $p + H_x^2/8\pi$ имеет как в пограничном слое, так и в основном потоке одно и то же значение и зависит только от x.

Далее, из сравнеиии третьего н четвертых уравнений следует, что производная $\partial^2 H_z/\partial z^2$ пренебрежимо мала по сравнению с производной $\partial^2 H_x/\partial z^2$, т. е. $\partial^2 H_z/\partial z^2 \approx 0$.

Оставив в основных уравнениях только члены одного н того же поридка величины, получим следующую систему уравнений движения жидкости в пограничном слое:

$$\left.\begin{aligned} w_x \frac{\partial w_x}{\partial x} + w_z \frac{\partial w_x}{\partial z} + \frac{1}{4\pi\rho}\left(H_z \frac{\partial H_z}{\partial x} - H_x \frac{\partial H_x}{\partial x} - H_z \frac{\partial H_x}{\partial z}\right) - \nu \frac{\partial^2 w_x}{\partial z^2} &= \\ = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{d}{dx}\left(p + \frac{H_x^2}{8\pi}\right); & \\ \frac{\partial}{\partial z}(w_z H_x - w_x H_z) - \nu_м \frac{\partial^2 H_x}{\partial z^2} = 0; & \\ \frac{\partial w_x}{\partial x} + \frac{\partial w_z}{\partial z} = 0; & \\ \frac{\partial H_x}{\partial x} + \frac{\partial H_z}{\partial z} = 0. & \end{aligned}\right\} \quad (37)$$

В ядре потока давление p согласно основным уравнениям магнитогидродинамического движения связано с напряжением магнитного и электрического полей соотношением

$$\frac{p_0}{\rho} + \frac{w_0^2}{2} + \frac{C[\vec{E}_0 \vec{H}_0]\vec{w}_0}{4\pi\rho w_0^2} = \text{const}.$$

В продольном магнитном поле, т. е. при параллельных $\vec{w}_0$ и $\vec{H}_0$, а также в поперечном магнитном поле при $\vec{E} = 0$,

$$\frac{p_0}{\rho} + \frac{w_0^2}{2} = \text{const}.$$

Из этого следует, что в первом из уравнений (37) правая часть равна нулю.

Превращения энергии в пограничном слое определяются уравнениями движения жидкости в пограничном слое и уравнением переноса теплоты в этом слое, которое после аналогичных предыдущнм преобразований принимает вид

$$w_x \frac{\partial T}{\partial x} + w_z \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{\nu}{2c_p}\left(\frac{\partial w_x}{\partial z}\right)^2 + \frac{\nu_м}{4\pi c_p \rho}\left(\frac{\partial H_x}{\partial z}\right)^2 + \varkappa \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}. \quad (38)$$

Второй член правой части этого уравнения представляет собой джоулеву теплоту $j^2/\beta\rho$, выделяющуюся в единице массы жидкостн.

Краевые условня для уравнений (37) и (38) магнитогидродинамического пограничного слоя:

$$w_x = 0; \quad w_z = 0; \quad T = T_{cm} \text{ при } z = 0;$$

$$w_x = w_0; \quad \frac{\partial w_x}{\partial z} = 0; \quad T = T_0; \quad \vec{H} = \vec{H}_0 \text{ при } z \geqslant \delta.$$

Кроме этих условий появляются еще дополнительные условия, связанные с природой обтекаемого тела и определяющне значения электрнческого и магнитного полей на поверхиости твердого тела.

При поперечном внешнем магнитном поле тангенциальная составляющая H_x магнитного поля над пластиной и под ней будет иметь противоположное направление; в некоторых случаях H_x на поверхности пластины равняется нулю, в других случаях она вообще отлична от нуля [1].

Ламинарное магнитогидродинамическое течение. В ламинарном магнитогидродинамическом пограничном слое параллельная обтекаемой поверхности (т. е. тангенциальная) составляющая скорости изменяется с расстоянием от поверхности линейно, подобно тому, как это имеет место в обычном ламинарном пограничном слое:

$$w_x = w_0 \frac{z}{\delta}.$$

Введем безразмерные переменные x', z' w_x', w_z', H_x', H_z', определяемые соотношениями

$$x = l_0 x'; \quad w_x = w_0 w_x';$$

$$H_x = \sqrt{4\pi\rho}\, w_0 H_x';$$

$$z = l_0 z'; \quad w_z = w_0 w_z';$$

$$H_z = \sqrt{4\pi\rho}\, w_0 H_z'.$$

Тогда из второго уравнения (37) получим

$$\mathrm{Re}_м \left\{ \int_0^\delta \frac{\partial}{\partial x'} (w_z' H_x' - w_x' H_z')\, dz' - \frac{\partial \varphi_e(y')}{\partial y'} \right\} + \frac{\partial H_z'}{\partial z'} = 0,$$

где $\mathrm{Re}_м = \dfrac{w_0 l_0}{\nu_м}$ — магнитное число Рейнольдса; φ_e — потенциал электрического поля.

В рассматриваемом случае $E = 0$, поэтому $\dfrac{\partial \varphi_e}{\partial y'} = 0$. Если магнитное число Рейнольдса мало, т. е. $\mathrm{Re}_м \ll 1$, то первый член будет пренебрежимо мал, так что $\partial H_z'/\partial z' = 0$.

Таким образом, при малых значениях магнитного числа Рейнольдса нормальная составляющая магнитного поля меняется с измененнем расстояния от стенки незначительно и может с достаточной степенью приближения считаться постоянной величиной, т. е. $H_z = H_0$.

Производную $\partial H_x/\partial z$ легко определить из второго уравнения (37). Так как $w_z \ll w_x$, а $H_x \leqslant H_z$, то в первом члене этого уравнения можно пренебречь произведением $w_z H_x$ по сравнению с $w_x H_z$; произведя далее интегрирование и учитывая, что E равно нулю (или достаточно мало), получим

$$-w_x H_0 - \nu_м \frac{\partial H_x}{\partial z} = 0. \tag{39}$$

Чтобы найти коэффициент сопротивления трубы при ламинарном магнитогидродинамическом течении в случае $\mathrm{Re}_м \ll 1$ и поперечном магнитном поле, поступим так же как в § 4. Членом $\rho w_x w_z$ в выражении (36) для σ при ламинарном течении можно, как уже указывалось ранее, пренебречь. Что касается члена $-\dfrac{1}{4\pi} H_x H_z$, то он может быть определен с помощью второго уравнения (37).

На участке стабилизации течения, т. е. при $x \leqslant l_{нач}$, плотность потока импульса постоянна и согласно уравнениям (37) и (39)

$$\sigma = -\eta \frac{\partial w_x}{\partial z} + \frac{H_0^2}{4\pi\nu_м} \int w_x\, dz.$$

Переписав это соотношение в виде

$$\frac{\partial w_x}{\partial z} = -\frac{\sigma}{\eta} + \frac{H_0^2}{4\pi\nu_м\eta} \int w_x\, dz$$

и проинтегрировав от $z = 0$ до $z = \dfrac{D}{2}$, получим, учитывая, что w_x пропорционально z, а σ приближенно равна $\xi_{пл} l_{нач} \dfrac{\rho w_0^2}{2}$ и от z не зависит,

$$w_0 = -\frac{\sigma}{\eta} \cdot \frac{D}{2} + \frac{H_0^2 w_0 D^2}{24\pi\eta\nu_м}.$$

---

[1] Тангенциальную составляющую H_x напряженности магнитного поля на твердой стенке в том случае, когда x-я компонента внешнего магнитного поля отсутствует, считают обычно равной нулю, т. е. $H_x = 0$ при $z = 0$.

Подставив вместо σ равное ему значение $\frac{\xi}{8}\rho\overline{w_0^2}$, после очевидных преобразований получим

$$\xi = \xi_{H=0}\,(\mathrm{Re})\,(1 - n\mathrm{Ha}^2), \quad \mathrm{Ha} = \frac{H_0 D}{\sqrt{4\pi\eta\nu_м}} \tag{40}$$

где n — числовой коэффициент.

В формуле (40) Re и Ha есть числа Рейнольдса и Гартмана, отнесеиные к диаметру трубы.

Уравнение (40) справедливо при сравнительно слабых магнитных полях, удовлетворяющих условию $\mathrm{Ha}^2/\mathrm{Re} < 1$ и магнитных числах Рейнольдса, значительно меньшим единицы.

Турбулентное магнитогидродинамическое течение. При наличии магнитного поля критическое число Рейнольдса зависит от напряженности магнитного поля; при $\mathrm{Re}/\mathrm{Ha} < 225$ течение является ламинарным, несмотря на то, что при $H = 0$ оно при том же числе Рейнольдса было турбулентным.

Чтобы найти распределение скоростей в турбулентном пограничном слое, рассмотрим обтекание плоскопараллельным потоком бесконечно тонкой пластиины, лежащей в плоскости XOY, перлендикулярно которой действует постоянное внешнее магнитное поле. Магнитное число Рейнольдса считается значительно меньшим единицы.

Турбулентное движение жидкости определяется осредненными уравиениями движения. Наиболее просто осредняются уравнения неразрывности для скоростного и магнитного полей:

$$\frac{\partial w_x}{\partial x} + \frac{\partial w_z}{\partial z} = 0;$$

$$\frac{\partial H_x}{\partial x} + \frac{\partial H_z}{\partial z} = 0$$

(где w и H — средние значения скорости и напряженности магнитного поля).

Чтобы получить осредненные уравнения движения, прибавим к исходному неосредненному уравнению, например к уравнению для w_x, неосредненные уравнения иеразрывности, умноженные соответственно на $w_{\partial x}$ и $-H_{\partial x}$, замеиим действительные значения скорости и напряженности магнитного поля на сумму среднего и пульсационного значений их, произведем осреднение и вычтем из них осредненные уравнения неразрывности, соответственно умноженные на w_x и $-H_x$. В результате получим

$$w_x\frac{\partial w_x}{\partial x} + w_z\frac{\partial w_x}{\partial z} + \frac{1}{4\pi\rho}\left(H_z\frac{\partial H_z}{\partial x} - H_z\frac{\partial H_x}{\partial z}\right) =$$

$$= \frac{1}{\rho}\cdot\frac{\partial p}{\partial x} - \frac{\partial \overline{w_{tx}^2}}{\partial x} - \frac{1}{8\pi\rho}\cdot\frac{\partial \overline{H_{tz}^2}}{\partial x} + \frac{1}{8\pi\rho}\frac{\partial \overline{H_{tx}^2}}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial z}\times$$

$$+\left[-\overline{w_{tx}w_{tz}} + \frac{1}{4\pi\rho}\overline{H_{tx}H_{tz}} + \nu\frac{\partial w_x}{\partial z}\right].$$

В рассматриваемом случае продольного обтекания бесконечной пластины компоненты векторов скорости $\vec{w}$ и напряженности магнитного поля $\vec{H}$ должны зависеть только от z, но не от x, а $\partial p/\partial x = 0$ (так как все точки пластины эквивалентны), причем $w_z = 0$. Но если $\partial H_x/\partial x = 0$, то согласно уравнению неразрывности и $\partial H_z/\partial z = 0$, откуда следует, что H_z везде имеет постоянное значение, равное H_0, т. е. $H_z = H_0$.

К этому же результату можно прийти и из уравнения индукции, согласно которому в рассматриваемом случае $\partial^2 H_z/\partial z^2 = 0$.

Соответственно этому из уравнения движения имеем

$$\frac{H_z}{4\pi}\cdot\frac{\partial H_x}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z}\left[\rho\,\overline{w_{tx}w_{tz}} - \frac{1}{4\pi}\overline{H_{tx}H_{tz}} - \eta\frac{\partial w_x}{\partial z}\right].$$

Но выражение, стоящее в квадратных скобках, есть не что иное, как сумма осредненного выражения плотности потока импульса и величины $-\rho w_x w_z + \frac{1}{4\pi}H_x H_z$, т. е.

$$\frac{H_z}{4\pi}\cdot\frac{\partial H_x}{\partial z} = \frac{\partial\sigma}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z}\left(-\rho w_x w_z + \frac{1}{4\pi}H_x H_z\right).$$

Так как $w_z = 0$, $H_z = \mathrm{const}$, то

$$\frac{\partial\sigma}{\partial z} = 0.$$

Следовательно, в случае продольного обтекания бесконечной пластины турбулентным потоком электропроводящей жидкости в постоянном поперечиом магнитном поле плотность потока импульса имеет постоянное, не зависящее от x и z значение.

Определим наведенное магнитное поле, т. е. продольную составляющую его H_x. Из уравнения индукции, учитывая, что в рассматриваемом случае обтекания бесконечной пластины $\omega_z = 0$, $H_z = H_0$, имеем

$$\nu_м \frac{\partial^2 H_x}{\partial z^2} = -\frac{\partial}{\partial z}(w_x H_z)$$

или

$$\frac{\partial H_x}{\partial z} = -\frac{w_x H_0}{\nu_м}.$$

Для характеристики турбулентного движения необходимо знать величину пульсационной скорости и длину пути смешения турбулентных пульсаций.

Чтобы определить значения их в рассматриваемом случае продольного обтекания пластины турбулентным потоком электропроводящей жидкости при наличии постоянного поперечного, т. е. перпендикулярного к поверхности пластины магнитного поля, воспользуемся соображениями, которые были высказаны в § 11.3 по поводу механизма распространения плоских турбулентных пульсаций в турбулентном потоке.

Наличие поперечного магнитного поля приводит, как было показано выше, к появлению в левой части уравнения движения члена $-\frac{1}{4\pi\rho} H_z \frac{\partial H_x}{\partial z}$, равного $\frac{w_x H_0^2}{4\pi\rho\nu_м}$, вследствие чего уравнение для распространения плоских турбулентных пульсаций принимает, как в этом легко убедиться, следующий вид:

$$\frac{\partial \omega}{\partial \tau} = \frac{\partial^2}{\partial z^2}(\nu_t \omega) - \frac{H_0^2}{4\pi\rho\nu_м}\omega.$$

Здесь $\omega = \partial w_x/\partial z$; турбулентная вязкость ν_t может быть, как и ранее, принята равной $\alpha' z$, где $\alpha' = \text{const}$; пульсационная составляющая поперечной компоненты напряженности магнитного поля H_{tz} считается пренебрежимо малой, так как $H_{tz} \infty \partial H_z/\partial z$, а $\partial H_z/\partial z = 0$ при $\mathrm{Re}_м \ll 1$.

Решение уравнения для ω, удовлетворяющее условиям: $\omega = \infty$ при $\tau = 0$, $z = 0$; $\omega = 0$ при $\tau = \infty$ (или $z = \infty$); $\int_0^\infty \omega\, dz = 0$ при $\tau = \infty$ есть

$$\omega = \frac{\text{const}}{\tau^2} e^{-z/\alpha\tau} e^{-\beta\tau},$$

где $\beta = \frac{H_0^2}{4\pi\rho\nu_м}$.

Из условия максимума ω при $z = \text{const}$ имеем

$$-2\alpha'\tau + z - \alpha'\beta\tau^2 = 0. \qquad (41)$$

Разрешив это квадратное уравнение относительно τ для малых β (удовлетворяющих условию $\beta z/\alpha' \ll 1$), получим

$$\tau = \frac{z}{2\alpha'} - \frac{\beta z^2}{8\alpha'^2}.$$

Производная $dz/d\tau$ определяет поперечную скорость турбулентных пульсаций w_H^* в присутствии магнитного поля; произведя дифференцирование выражения для τ, получим

$$1 = \frac{w_H^*}{2\alpha'} - \frac{\beta z}{4\alpha'^2} w_H^*.$$

Из этого следует, что

$$w_H^* = 2\alpha'\left(1 + \frac{\beta z}{2\alpha'}\right).$$

Чтобы найти длину пути смешения турбулентных пульсаций, подставим найденное значение ω в соотношение (23); в результате получим

$$l_H = \alpha'\tau,$$

что после подстановки значения τ дает

$$l_H = \frac{z}{2}\left(1 - \frac{\beta z}{4\alpha'}\right).$$

Так как при отсутствии магнитного поля $z/2 = l$, а α' мало отличается от значения α, то приближенно

$$l_H = l\left(1 - \frac{H_0^2 l}{4\pi\rho\nu_м w^*}\right). \qquad (42)$$

Производная $\partial w_x/\partial z$ в соответствии с соотношением $w_H^* = l_H \partial w_x/\partial z$ составит

$$\frac{\partial w_x}{\partial z} = \frac{2w^*}{z}\left(1 + \frac{3}{2}\frac{H_0^2 z}{4\pi\rho\nu_м w^*}\right). \tag{43}$$

Из выражений (42) и (43) следует, что наложение поперечного магнитного поля приводит при турбулентном течении проводящей жидкости к некоторому уменьшению длины пути смешения турбулентных пульсаций [1] и к возрастанию $\partial w_x/\partial z$, т. е. к более крутому профилю скоростей. При этом в уравнении распределения скоростей наряду с характерным для турбулентного потока логарифмическим членом появляется линейный член.

Воспользовавшись выражением (41) и имея в виду, что решение уравнения относительно ω для вязкого подслоя не должно сильно отличаться от известного решения для одномерной диффузии

$$\omega \sim \frac{1}{\sqrt{\tau}} e^{-z^2/4\nu\tau} e^{-\beta\tau}$$

и поэтому приводит, как в этом несложно убедиться с помощью условия $(\partial\omega/\partial\tau)_z = 0$, к соотношению

$$\tau = \frac{z^2}{2\nu} - 2\beta\tau^2.$$

Из условия равенства при $z = \delta_П$ частот турбулентных пульсаций и вязких возмущений находим (предварительно заменив в квадратичных членах вследствие их малости τ на $\delta_П/w^*$)

$$\frac{\delta_П}{2\alpha'} + \frac{\varepsilon\beta\delta_П^2}{w^{*2}} = \frac{\delta_П^2}{2\nu}.$$

Учитывая, что $2\alpha' = w^*$, имеем

$$\left(\frac{w^*\delta_П}{\nu}\right)_H = \left(\frac{w^*\delta_П}{\nu}\right)_{H=0}\left(1 + \varepsilon \mathrm{Ha}^2(\delta_П)\right), \tag{44}$$

где коэффициент ε во всяком случае больше 0,5, а

$$\mathrm{Ha}(\delta_П) = H_0^2\delta_П^2/4\pi\rho\nu\nu_м.$$

Соотношение (44) связывает величины $w^*\delta_П/\nu$ при наличии магнитного поля и при отсутствии его [2].

Таким образом, наложение магнитного поля помимо уменьшения l приводит к возрастанию величины $w^*\delta_П/\nu$, характеризующей влияние вязкого подслоя. Все это означает, что внешнее магнитное поле стремится подавить турбулентность и ламинизировать поток жидкостн. По этой же причине в присутствии магнитного поля переход ламинарного движения в турбулентное будет происходить при больших значениях числа Рейнольдса, т. е. критическое число Рейнольдса является возрастающей функцией напряженности магнитного поля.

Это ясно видно из уравнения (44). Действительно, при переходе ламинарного движения в турбулентное по условию равенства при $z = \delta_П$ частот вязких возмущений и турбулентных пульсаций имеем для трубы

$$\frac{2R}{w_0} = \frac{\delta_П^2}{9\nu};$$

w^* и $w^*\delta_П/\nu$ согласно выражению (44) увеличивается с H; поэтому будет возрастать с H и величина $\mathrm{Re}_{кр} = \dfrac{\bar{w}2R}{\nu}$.

Установим связь между значениями плотности потока импульса и соответственно коэффициента сопротивления при наличии магнитного поля и при его отсутствии.

На границе вязкого подслоя согласно общему выражению для плотности потока импульса

$$\sigma = -\eta\frac{w_x(\delta_П)}{\delta_П} - \frac{1}{4\pi}H_x H_z.$$

---

[1] На уменьшение l указывают и Бранновер, и Цинобер; однако приводимая ими качественная зависимость $l_м = l/(1 + \chi\mathrm{Ha}^2)$ отличается от полученной выше (см. Бранновер Г. Г. и Цинобер А. Б. Магнитная гидродинамика несжимаемых сред. М., «Наука», 1970).

[2] Другой вывод этого соотношения, при котором условно считалось, что $w^*\delta_П/\nu \approx 1$, приведен в книге: Новиков И. И. Прикладная магнитная гидродинамика. М., Атомиздат, 1969.

В рассматриваемом случае поперечного магнитного поля при $\mathrm{Re}_м \ll 1$

$$H_x(\delta_П) - H_x(z=0) = -\int_0^{\delta_П} \frac{w_x H_0}{\nu_м}\, dz.$$

Так как $w_x = \frac{w_x(\delta_П)}{\delta_П}\, z$, а H_x при $z = 0$ считается равным нулю, то при $z = \delta_П$ $H_x = -\frac{w_x(\delta_П)}{2\nu_m}\delta_П$ и соответственно

$$\sigma = -\frac{\rho\nu w_x(\delta_П)}{\delta_П}\left(1 - \frac{H_0^2\delta_П^2}{8\pi\rho\nu\nu_м}\right).$$

По аналогии с соотношением (44) можно принять, что

$$w_x(\delta_П)/\delta_П = \left[\frac{w_x(\delta_П)}{\delta_П}\right]_{H=0}[1 + \varepsilon'\,\mathrm{Ha}^2\,(\delta_П)],$$

поэтому

$$\sigma = \sigma_{H=0}[1 + K'\mathrm{Ha}^2(\delta_П)].$$

Применительно к течению в трубе после замены в $\mathrm{Ha}^2(\delta_П)$ значения $\delta_П$ на $a\nu/w^*$ [где $\delta_П$ и w^* вследствие малости члена $K\mathrm{Ha}^2(\delta_П)$ могут быть отнесены к течению при отсутствии магнитного поля, причем $w^{*2} = \frac{\xi}{8}\bar{w}^2$] имеем

$$\sigma = \sigma_{H=0}\left(1 + K_t\frac{\mathrm{Ha}^2}{\xi_{H=0}\,\mathrm{Re}^2}\right)$$

и соответственно

$$\xi = \xi_{H=0}\left(1 + K_t\frac{\mathrm{Ha}^2}{\xi\,\mathrm{Re}^2}\right), \qquad (45)$$

где Ha и Re — числа Гартмана и Рейнольдса, отнесенные к диаметру трубы, а коэффициент K_t согласно опытным данным составляет около $4\cdot10^4$.

Из формулы (45) следует, что наложение поперечного магнитного поля приводит к увеличению коэффициента сопротивления.

В предыдущих рассуждениях неявно предполагалось равенство пульсационных скоростей поперечных и продольных турбулентных пульсаций, что вообще может оказаться неверным. Поперечное магнитное поле, например, будет значительно сильнее подавлять продольные пульсации по сравнению с поперечными пульсациями. Поэтому полученные выше результаты будут вполне точны, если они относятся к поперечным пульсациям; в тех же случаях, когда они связаны с совокупным действием поперечных и продольных пульсаций (к ним относятся, в частности, выражения для σ), результаты должны рассматриваться как приближенные.

Различие в поведении поперечных и продольных турбулентных пульсаций в магнитном поле будет наиболее заметно при слабо развитой турбулентности, т. е. при не очень большом по сравнению с критическим значением числа Рейнольдса, которое само по указанным причинам зависит от напряженности магнитного поля, а именно возрастает с увеличением числа Гартмана.

При достаточно больших числах Рейнольдса, т. е. в условиях сильно развитой турбулентности, различие во взаимодействии магнитного поля с поперечными и продольными турбулентными пульсациями будет сказываться относительно слабее.

Из этого следует, что при не очень больших числах Рейнольдса, например не слишком превышающих критическое число Рейнольдса при отсутствии магнитного поля, наложение магнитного поля может существенно затормозить турбулентный механизм диссипации энергии (так как начальным этапом этого процесса является отбор энергии от осредненного потока продольными турбулентными пульсациями, а последние подавляются поперечным магнитным полем). Поэтому поток жидкости при указаниых условиях в отношении сопротивления движению будет ближе к ламинарному; другими словами, наложение поперечного магнитного поля приведет к уменьшению коэффициента сопротивления.

При достаточно больших числах Рейнольдса ламинизирующее действие магнитного поля проявляется слабо, вследствие чего сопротивление движению возрастает с увеличением напряженности магнитного поля, как это и следует из формулы (45). Таким образом, эта формула является предельной, т. е. относится к очень большим числам Рейнольдса (бо́льшим 10^5).

6. ОСОБЫЕ СЛУЧАИ КОНВЕКТИВНОГО ТЕПЛООБМЕНА

Теплообмен в поступательно-вращательном потоке жидкости. Определим сначала коэффициент теплоотдачи при ламинарном поступательно-вращательном течении жидкости по трубе. Для производной $\partial T/\partial r$ в слое жидкости (который считается тонким) будет справедливо следующее соотношение, вытекающее, в частности, из соображений размерности:

$$\frac{\partial T}{\partial r} = -\frac{q}{\lambda}.$$

Воспользовавшись полученным в § 4 выражением для $\partial w_x/\partial r$, находим отсюда

$$\frac{\partial T}{\partial w_x} = \frac{q\eta}{\sigma_{xr}\lambda}.$$

Правая часть выражения для $\partial T/\partial w_x$ составлена из постоянных величин. Поэтому в результате интегрирования имеем

$$T_{cm} - T_0 = \frac{q\eta}{\sigma_{xr}\lambda} w_0.$$

Выразив σ_{xr} через ξ и имея в виду, что $\frac{q}{T_{cm}-T_0}\frac{D}{\lambda} = \mathrm{Nu}$, получим

$$\mathrm{Nu} = \xi\left(1 - \frac{2r_в}{D}\right)\frac{\mathrm{Re}}{4}.$$

Подставив сюда значение ξ из выражения (36), найдем окончательно

$$\mathrm{Nu} = \frac{k'_Л}{4\left(1 - \frac{2r_в}{D}\right)}. \qquad (46)$$

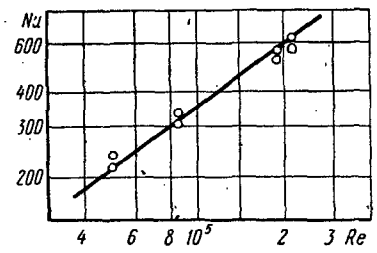


Рис. 6. Зависимость числа Nu *от числа* Re *при турбулентном поступательно-вращательном течении жидкости по трубе (по данным А. Н. Борзяка и И. И. Новикова)*

Формула (46) справедлива для значений числа Прандтля, близких к единице; если $\mathrm{Pr} \neq 1$, то в правую часть войдет функция $\psi(\mathrm{Pr})$.

При турбулентном режиме течения для $\mathrm{Pr} \approx 1$

$$\mathrm{Nu} \approx \xi\,\mathrm{Re}.$$

Подставив сюда значение ξ из выражения (37), получим следующее уравнение для Nu:

$$\mathrm{Nu} = k'_t \frac{\mathrm{Re}^{0,75}\psi(\mathrm{Pr})}{(1-2r_в/D)^{0,25}}, \qquad (47)$$

где $\psi(\mathrm{Pr}) = 1$ при $\mathrm{Pr} = 1$.

На рис. 6 приведены измеренные на опыте и вычисленные по формуле (47) значения Nu; из сравнения экспериментальных и вычисленных значений Nu видно, что теоретическая формула удовлетворительно согласуется с опытом.

Теплообмен при течении электропроводящей жидкости в магнитном поле. Рассмотрим течение электропроводящей жидкости в трубе при наличии поперечного магнитного поля в случае $\mathrm{Re}_м \ll 1$.

Для определения коэффициента теплоотдачи при ламинарном течении предположим, что число Прандтля равно единице. Тогда, учитывая, что теплота трения мала по сравнению с теплотой, отдаваемой теплопроводностью, легко убедиться, что уравнение переноса теплоты аналогично уравнению движения.

Действительно, в уравнении движения членами $\frac{H_z}{4\pi\rho}\cdot\frac{\partial H_z}{\partial x}$ и $\frac{H_x}{4\pi\rho}\cdot\frac{\partial H_x}{\partial x}$, малыми по сравнению $\frac{H_z}{4\pi\rho}\cdot\frac{\partial H_x}{\partial z}$, можно пренебречь; тогда, заменив $\partial H_x/\partial z$ на $-w_x H_0/\nu_м$, приведем это уравнение к виду

$$w_x\frac{\partial w_x}{\partial x} + w_z\frac{\partial w_x}{\partial z} - \frac{w_x H_0^2}{4\pi\rho\nu_м} - \nu\frac{\partial^2 w_x}{\partial z^2} = 0.$$

Уравнение переноса теплоты имеет в рассматриваемом случае вид

$$w_x\frac{\partial T}{\partial x} + w_z\frac{\partial T}{\partial z} - \frac{w_x^2 H_0^2}{4\pi c_p\rho\nu_м} - \varkappa\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = 0.$$

Без большой погрешности один из множителей w_x в третьем члене уравнения переноса теплоты можно заменить на его среднее значение $w_0/2$. Линеаризованное таким образом уравнение переноса теплоты есть

$$w_x\frac{\partial T}{\partial x} + w_z\frac{\partial T}{\partial z} - \frac{w_x w_0 H_0^2}{8\pi c_p\rho\nu_м} - \varkappa\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = 0.$$

Введем переменную

$$\theta = \frac{2c_p T}{w_0}.$$

Тогда уравнение переноса теплоты может быть переписано в виде

$$w_x \frac{\partial \theta}{\partial x} + w_z \frac{\partial \theta}{\partial z} - \frac{w_x H_0^2}{4\pi\rho\nu_м} - \varkappa \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} = 0.$$

Из сравнения этого уравнения с уравнением движения видно, что при $\mathrm{Pr} = 1$ решения обоих уравнений связаны следующим простым соотношением:

$$\theta = w_x + \mathrm{const}.$$

Константа определяется из условия, что при $z = 0$ $w_x = 0$, $T = T_{ст}$. Таким образом,

$$T = T_{ст} - \frac{w_0}{2c_p} w_x$$

(знак минус относится к случаю, когда температура стенки больше температуры жидкости в потоке).

Это соотношение выражает подобие полей скоростей и температур и, в частности, равенство толщин скоростного и теплового пограничных слоев:

$$T_{ст} - T = \frac{T_{ст} - T_0}{w_0} w_x.$$

Соответственно этому плотность потока теплоты $q = -\lambda \partial T/\partial z$ от стенок трубы к жидкости на участке стабилизированного движения

$$q = \frac{\lambda (T_{ст} - T_0)}{w_0} \left(\frac{\sigma}{\eta} - \frac{H_0^2 w_0 D}{8\pi\nu_м \eta} \right).$$

Переходя к числу Нуссельта $\mathrm{Nu} = \dfrac{q}{T_{ст} - T_0} \cdot \dfrac{D}{\lambda}$, после очевидных преобразований находим

$$\mathrm{Nu} = \mathrm{Nu}_{H=0} \left(1 - \frac{n' \mathrm{Ha}^2}{\mathrm{Re}\, \xi_{H=0} (1 - n\, \mathrm{Ha}^2)} \right),$$

где n' — числовой коэффициент. Так как $\xi_{H=0} = 64/\mathrm{Re}$, то уравнение для Nu принимает вид

$$\mathrm{Nu} = \mathrm{Nu}_{H=0} \left(1 - \frac{n'' \mathrm{Ha}^2}{1 - n\, \mathrm{Ha}^2} \right). \qquad (48)$$

При малых Ha

$$\mathrm{Nu} = \mathrm{Nu}_{H=0} (1 - n''' \mathrm{Ha}^2).$$

В случае $\mathrm{Pr} \neq 1$ в правую часть выражения для Nu войдет некоторая функция $\psi(\mathrm{Pr})$.

Из уравнения (48) следует, что при ламинарном течении электропроводящей жидкости в поперечном магнитном поле коэффициент теплоотдачи уменьшается по сравнению с его значением при отсутствии магнитного поля.

При турбулентном течении поля средних скоростей и средних температур будут подобны, если только $\mathrm{Pr} = 1$.

Соответственно этому между Nu и ξ должна существовать та же зависимость, что и при отсутствии магнитного поля, т. е.

$$\mathrm{Nu} \sim \frac{c_p \xi \rho \bar{w} R}{\lambda}$$

или

$$\mathrm{Nu} = k_t'' \mathrm{Pr}\, \xi\, \mathrm{Re}, \qquad (49)$$

где k_t'' — числовой коэффициент.

Значение коэффициента сопротивления ξ в выражении для Nu и необходимо брать из опыта или из формулы (45).

Формула (49) относится к турбулентному течению с числами Рейнольдса больше $1 \cdot 10^5$ и является в указанном смысле предельной. В этой области значение числа Nu увеличивается с ростом напряженности магнитного поля.

Если $\mathrm{Pr} \neq 1$, то в правую часть выражения для Nu войдет функция $\psi(\mathrm{Pr})$.

7. ПРЕДЕЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ ТЕЧЕНИЯ

Предельная длина трубы. При стационарном течении вязкого газа в трубе постоянного сечения в отсутствии подвода теплоты и $l'_{техн} = 0$ с начальной скоростью, меньшей скорости звука, скорость течения возрастает до тех пор, пока газ не достигнет местной скорости звука

Скорость звука достигается газом на участке трубы определенной длины, которая будет тем меньше, чем больше начальная скорость течения газа (по отношению к скорости звука во входном сечении трубы). Длина участка трубы, на котором газ достигает скорости звука, называется предельной длиной трубы.

На расстоянии от начала трубы большем, чем предельная длина, скорость газа не возрастает, но зато изменяется характер течения и последнее превращается из стационарного в нестационарное (пульсирующее).

Если длина трубы, через которую происходит истечение газа, меньше предельной длины, то давление газа в выходном сечении трубы равно давлению среды, в которую происходит истечение газа, и всякое изменение внешнего давления приводит к перераспределению давлений и скоростей течения внутри трубы. В трубе предельной длины давление газа в выходном сечении может быть больше давления окружающей среды. Уменьшение внешнего давления в этом случае никак не сказывается на процессе течения газа в трубе и не вызывает увеличения скорости газа на выходе из трубы.

При стационарном движении газа по трубе постоянного сечения с начальной сверхзвуковой скоростью в том случае, когда длина трубы равна предельной длине, скорость газа вдоль трубы непрерывно убывает, пока, наконец, не достигнет скорости звука на выходе из трубы. Непрерывный переход через скорость звука от сверхзвуковой скорости к дозвуковой в трубе постоянного сечения, так же как и непрерывный переход от дозвуковой скорости к сверхзвуковой, невозможен; при начальной сверхзвуковой скорости в трубе с длиной больше предельной образуется прямой скачок уплотнения.

Чтобы найти предельную длину x^* трубы (предполагается, что $x_1 = 0$), воспользуемся уравнением (9.71); после деления обеих частей на c^2 оно примет вид

$$\frac{1}{w}(\mathrm{Ma}^2-1)\frac{dw}{dx} = -\frac{k}{c^2}\cdot\frac{dl_{mp}}{dx}.$$

Введем далее величину $\Lambda = w/w_{кр}$ (где $w_{кр} = c^*$), называемую приведенной скоростью. Из уравнения сохранения энергии

$$\frac{1}{k-1}c^2+\frac{w^2}{2} = \frac{1}{k-1}w_{кр}^2+\frac{w_{кр}^2}{2},$$

следует, что

$$\frac{1}{k-1}\cdot\frac{1}{\mathrm{Ma}^2}+\frac{1}{2} = \frac{k+1}{2\Lambda^2},$$

т. е.

$$\mathrm{Ma}^2 = \frac{\frac{2}{k+1}\Lambda^2}{1-\frac{k-1}{k+1}\Lambda^2}.$$

Соответственно $\frac{1}{w}\cdot\frac{dw}{dx}$ составит $\frac{1}{\Lambda}\cdot\frac{d\lambda}{dx}$. Производную dl_{mp}/dx обычно выражают в виде $dl_{mp}/dx = \xi w^2/2D$, где ξ — коэффициент сопротивления трубы; при больших числах Рейнольдса ξ приближенно может считаться постоянной величиной.

Таким образом, уравнение (9.71) в переменных Λ, x принимает вид

$$\frac{1}{\Lambda}(\Lambda^2-1)\,d\Lambda = -\Lambda^2\frac{k}{k+1}\cdot\frac{\xi}{D}\,dx$$

или

$$\left(\frac{1}{\Lambda}-\frac{1}{\Lambda^3}\right)d\Lambda = -\frac{k}{k+1}\cdot\frac{\xi}{D}\,dx.$$

Проинтегрировав это уравнение в пределах от $\Lambda = \Lambda_1$, $x = 0$ до $\Lambda = 1$, $x = x^*$, получим следующее уравнение для предельной длины трубы x^*:

$$\frac{2k}{k+1}\cdot\frac{\xi}{D}x^* = \frac{1}{\Lambda_1^2}+2\ln\Lambda_1-1. \qquad (50)$$

Уравнение (50) имеет силу для больших чисел Рейнольдса, когда ξ — практически постоянная величина. Из уравнения (50) видно, что при прочих равных условиях предельная длина трубы обратно пропорциональна коэффициенту сопротивления трубы.

Графический анализ вязкого течения газа. Помимо аналитического решения задачи о движении вязкого газа по теплоизолированной трубе постоянного сечения возможен графический метод, рассмотрение которого представляет известный интерес.

В этом методе решение задачи о движении газа осуществляется путем построения в i — s-диаграмме линий

$$\frac{w}{v} = \text{const},$$

соответствующих различным значениям отношения G/Ω или (так как для одной и той же трубы Ω не меняется) различным значениям секундного расхода газа. Воспользовавшись начальными значениями энтальпии i_1 и давления p_1 газа, отмечают на i — s-диаграмме точку, отвечающую начальному состоянию газа. После этого задают произвольно какое-либо значение энтальпии газа i и по уравнению

$$i + \frac{w^2}{2} = i_1 + \frac{w_1^2}{2},$$

в котором w_1 определяется по выбранному значению G, вычисляют величину w. После того как значение w найдено, определяют при помощи уравнения неразрывности удельный объем $v = \frac{v_1}{w_1}$, соответствующий заданному i, а по уравнению состояния или по i — s-диаграмме данного газа вычисляют значение p. Определив таким образом величину p, находят соответствующую точку линии w/v=const как точку пересечения кривых p = const и i = const.

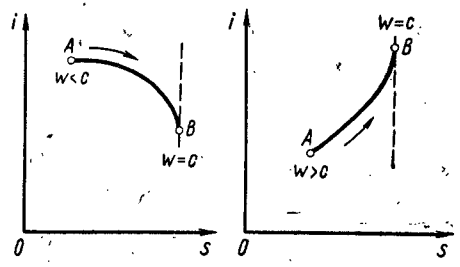


Рис. 7. Линии течения на i — s-диаграмме

Задавая различные значения i и выполнив указанные построения, получают некоторую кривую, которая и описывает изменение состояния газа при течении его по трубе (рис. 7). Каждая из линий должна заканчиваться в точке, где касательная перпендикулярна оси абсцисс, а $w = c$; на i — s-диаграмме эта точка обозначена буквой B. Продолжать линию за точку B лишено смысла, так как после точки B линия загибается влево, в сторону уменьшения энтропии, что в действительном процессе течения не может иметь места. Участок AB этой линии описывает изменение состояния газа при течении его по трубе с сопротивлением от начального состояния A до состояния B, соответствующего состоянию газа в конце участка трубы, длина которого равна предельной длине трубы.

Из способа построения линий w/v = const видно, что ход этих линий не зависит от численного значения коэффициента сопротивления трубы ξ, т. е. данная линия имеет одинаковый вид при любом значении ξ (действительно, при описываемом выше способе нахождения отдельных точек этой линии ни в одно из уравнений, которыми мы пользовались, величина ξ не входила). Но отсюда следует, что и положение предельных точек этой линии также не зависит от сопротивления трубы, а следовательно, не будет зависеть от сопротивления трубы и значение энтропии s, достигаемое газом на выходе из трубы предельной длины.

Таким образом, каково бы ни было сопротивление трубы, но если газ достигает при истечении из трубы скорости звука, его энтропия возрастает на некоторую постоянную величину, не зависящую от величины сопротивления (т. е. от коэффициента сопротивления трубы). При этом согласно выражению (50) чем меньше коэффициент сопротивления, тем больше предельная длина трубы и наоборот.

Вязкое течение по трубе при конвективном теплообмене. В том случае, когда труба не теплоизолирована, имеет место теплообмен между окружающей трубу средой и текущим газом. Количество теплоты, передаваемой за единицу времени единицей площади стенки трубы текущему газу по законам конвективного теплообмена,

$$q' = \alpha\left(T_{cm} - T - \frac{w^2}{2c_p}\right),$$

где T_{cm} — температура стенки трубы; α — коэффициент теплоотдачи,

$$\alpha = \frac{\xi w c_p}{8v} = \frac{kR}{8(k-1)} \cdot \frac{\xi w}{v}.$$

Это выражение для α относится только к конвективному теплообмену и не учитывает других видов теплопередачи. Соответственно этому количество теплоты dq, полученной 1 *кг* газа на участке трубы длиной dx, составит $q'\pi D\,dx/\frac{\pi D^2}{4} \cdot \frac{w}{v}$, т. е. $dq/dx = 4q'v/Dw$. Подставив это значение dq/dx в уравнение (9.71), получим

$$\frac{1}{w}(w^2 - c^2)\frac{dw}{dx} = -\frac{k\xi}{2D}\left[\frac{k+1}{2k}w^2 + R(T_{cm} - T)\right]. \qquad (51)$$

При $w = c$ правая часть уравнения равняется

$$-\frac{\xi kR}{2D}\left(\frac{k-1}{2}T+T_{cm}\right),$$

т. е. не обращается в нуль.

Из этого следует, что в случае $w_1 < c_1$ производная dw/dx имеет повсюду положительное значение, а при $w = c$ обращается в бесконечность. Следовательно, при подводе теплоты к газу посредством конвективного теплообмена, так же как и при отсутствии подвода теплоты, имеет место «кризис течения».

Если теплота сообщается газу не только посредством конвективного теплообмена, но также другими способами, в том числе вследствие имеющихся в потоке внутренних источников, и если теплота сначала подводится к газу (при $w_1 < c_1$) и притом так, что вплоть до сечения трубы, в котором достигается скорость звука, правая часть уравнения (9.71) имеет отрицательный знак, при $w = c$ обращается в нуль и затем становится положительной, то «кризис течения» не имеет места и, следовательно, возможен непрерывный переход через скорость звука.

Поступательно-вращательное течение вязкой жидкости. При вязком поступательно-вращательном течении в трубе на жидкость действует направленная вдоль оси трубы противоположно движению сила вязкости, характеризуемая коэффициентом сопротивления ξ:

$$\frac{dl_{mp}}{dx}=\frac{\xi w^2}{2D}.$$

Вследствие этого давление жидкости вдоль трубы будет убывать по закону

$$\frac{dp}{dx}=-\frac{1}{v}\cdot\frac{dl_{mp}}{dx}-\frac{\xi w^2}{2vD}.$$

Из-за действия сил вязкости будет также убывать вдоль трубы и момент скорости $M = w_\varphi r$.

Чтобы найти уравнение для изменения скорости движения жидкости вдоль трубы, рассмотрим изменение количества движения жидкости на участке трубы длиной dx. Радиус вихря при вязком течении по трубе является переменной величиной; на участке трубы dx он изменяется на $dr_в$, а сечение кольцевого зазора, через который течет жидкость, соответственно на $2\pi r_в dr_в$. Вследствие этого количество движения жидкости вдоль оси трубы изменится за единицу времени на величину $\frac{w^2}{2}2\pi r_в\,dr_в$. Но изменение количества движения должно равняться импульсу действующих за то же время сил (т. е. сил давления и сопротивления).

Сила давления, действующая на участке dx, равняется $\pi\left(\frac{D^2}{4}-r_в^2\right)dp$; подставив сюда значение dp из второго уравнения (9.21), найдем, что сила давления равна $\pi\left(\frac{D^2}{4}-r_в^2\right)\frac{w_\varphi^2}{vr_в}dr_в$. Сила трения равняется $-\frac{\xi w^2}{2vD}dx$. Следовательно,

$$\frac{2\pi}{v}w^2r_в\,dr_в=\pi\left(\frac{D^2}{4}-r_в^2\right)\frac{w_\varphi^2}{vr_в}dr_в-dl_{mp}.$$

Перенеся первый член правой части полученного уравнения в левую часть, преобразуем уравнение к виду

$$r_в\left(w^2-w_{\varphi в}^2\cdot\frac{\frac{D^2}{4}-r_в^2}{2r_в^2}\right)\frac{dr_в}{dx}=-\frac{1}{2\pi}\cdot\frac{dl_{mp}}{dx}.$$

Так как согласно уравнению неразрывности

$$\frac{d}{dx}w\left(\frac{D^2}{4}-r_в^2\right)=0,$$

то

$$\frac{dr_в}{dx}=\frac{b}{2wr_в}\left(\frac{D^2}{4}-r_в^2\right)\frac{dw}{dx}.$$

Подставив это значение $dr_в/dx$ в предыдущее уравнение, получим окончательно

$$\frac{1}{w}\left(w^2-w_{\varphi в}^2\cdot\frac{\frac{D^2}{4}-r_в^2}{2r_в^2}\right)\frac{dw}{dx}=-\frac{1}{\left(\frac{D^2}{4}-r_в^2\right)}\frac{dl_{mp}}{dx}. \qquad (52)$$

Из этого уравнения следует, что при начальной скорости

$$w_1 < w_{\varphi в1}\sqrt{\frac{\frac{D^2}{4}-r_{в1}^2}{2r_{в1}^2}}$$

производная dw/dx имеет положительный знак, т. е. скорость жидкости вдоль трубы возрастает; наоборот, при

$$w_1 > w_{\varphi в1}\sqrt{\frac{\frac{D^2}{4}-r_{в1}^2}{2r_{в1}^2}}$$

жидкость движется в трубе замедленно. При $w_1 = w_{\varphi в1}\sqrt{\frac{\frac{D^2}{4}-r_{в1}^2}{2r_{в1}^2}}$ производиая dw/dx обращается в бесконечиость, т. е. имеет место «кризис течения». Из этого следует, что поступательная скорость жидкости при поступательно-вращательном течении жидкости по трубе ие может иепрерывным образом перейти через значение скорости $w = w_{\varphi в}\sqrt{\frac{\frac{D^2}{4}-r_в^2}{2r_в^2}}$, и эта последняя представляет собой предельную, или критическую, скорость течения жидкости.

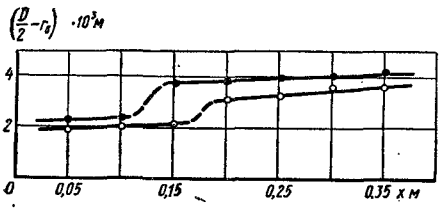


Рис. 8. Скачок толщины кольцевого слоя жидкости в точке кризиса при поступательно-вращательном течении воды по трубе (по опытным данным А. Н. Борзяка и И. И. Новикова)

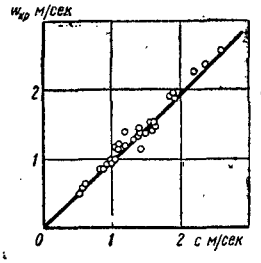


Рис. 9. Критическая скорость $w_{кр}$ при поступательно-вращательном течении воды и скорость распространения длинных центробежных волн c

В длинной трубе скорость поступательиого движения жидкости может достигиуть лишь этого критического значения, но не более; по достижеиии критического значеиия скорости движение жидкости из стационарного превращается в пульсирующее.

Явление кризиса течения при поступательно-вращательном движении несжимаемой жидкости по трубе имеет простое физическое объяснение. По свободной поверхиости текущей в трубе жидкости (как мы знаем из предыдущего, жидкость движется в кольцевом зазоре между $D/2$ и $r_в$, так что свободиой поверхиостью жидкости является боковая поверхность вихря, т. е. поверхность цилиндра радиусом $r_в$) могут распространяться возникающие вследствие наличия центробежных сил упругие волны, получившие название длинных центробежных волн. Скорость распространеиия длинных центробежных волн, как было показано в § 9.3,

$$c = \sqrt{\frac{w_{\varphi в}^2\left(\frac{D^2}{4}-r_в^2\right)}{2r_в^2}}.$$

Но это и есть то самое зиачение критической или предельной скорости поступательного движения, которое содержится в уравнеиии (52), т. е. $w_{кр} = c$.

Сравнивая уравнения (52) и (9.71), убеждаемся в существовании глубокой аналогии между течеиием газа по трубе и поступательно-вращательным движением несжимаемой жидкости по трубе. Различие между этими движениями заключается лишь в том, что в первом случае критической скоростью является скорость звука, а во втором — скорость распространения длинных центробежных волн. При поступательио-вращательном течении в трубе перемеиного

сечения, а также при течении с совершением полезной внешней работы или подводом теплоты возможеи непрерывный переход через скорость длинных центробежных волн.

Эксперимеитальное изучение поступательно-вращательиого двнжеиня жидкости по трубе полиостью подтверждает основные теоретические выводы, относящиеся к этому типу движеиия. На рис. 8 показано типичное изменение в точке кризиса величины $\frac{D}{2} - r_в$ (т. е. толщины кольцевого слоя жидкости), наблюдаемое на опыте. На рис. 9 сопоставлеиы полученные на опыте значения критической скорости истечения с теоретическими.

По горизонтальной оси отложены значения предельной скорости, определенные из опыта (по величиие расхода жидкости и радиусу вихря $r_в$ в точке кризиса), по вертикальиой оси — значения предельной скорости, вычислеиные с помощью формул (9.31). Скорость $w_{φв}$ определялась по измереиным в опыте значенням перепада давления $p_{D/2} - p_в$ и радиусу $r_в$ вихря иа основании формулы (9.24) и соотношения $w_{φв} = \frac{w_0 D}{2r_в}$.

Как видно из рис. 9, экспериментальные точки располагаются или на биссектрисе координатиого угла, или в непосредственной близости от иее, подтверждая тем самым формулу (9.31).

Михаил Петрович Вукалович,
Иван Иванович Новиков

ТЕРМОДИНАМИКА

Редакторы издательства *В. В. Быстрицкая* и *Л. И. Егоркина*
Технические редакторы: *Л. П. Гордеева*, *Н. Ф. Демкина*
Корректор *Н. И. Шарункина*
Переплет художника *Е. В. Бекетова*

Сдано в набор 3/IV 1972 г.
Подписано к печати 10/X 1972 г. Т-17401
Формат 70×108¹/₁₆ Бумага № 3
Усл. печ. л. 58,8 Уч.-изд. л. 59,0
Тираж 25 000 экз. Цена 2 р. 40 к. Заказ 1682

Издательство «Машиностроение»
Москва, Б-66, 1-й Басманный пер., 3

Ленинградская типография № 6 Главполиграфпрома Государственного комитета Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
193144, Ленинград, ул. Моисеенко, 10